

T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) İYONLARININ *Streptomyces albus* İMMOBİLİZE
EDİLMİŞ SEPIOLİTTE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek YILDIZ

MUĞLA 2006

Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA danışmanlığında Dilek YILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma 28.06.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet BALCI.....

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ali ÇELİK.....

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA.....

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. İbrahim KULA'ya,

Çalışmaların mikrobiyolojik kısmında çok değerli yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç.Dr. Nurettin ŞAHİN'e,

Tecrübeleri ile bana yön gösteren sayın Doç.Dr. Hüseyin BAĞ'a,

Deneylerim süresince bana destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Cengiz SARIKÜRKÜ ve Arş. Gör. Gamze KARAYEL'e,

Hiçbir zaman manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili anneme,

Ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Dilek YILDIZ
28.06.2006 MUĞLA

İÇİNDEKİLERSayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1.GİRİŞ	1
1.1. Mikroorganizmaların genel özellikleri ve metal iyonu tutması	3
1.1.1. Mikroorganizmaların genel özellikleri	3
1.1.1.1. Bakterilerin genel özellikleri	3
1.1.1.2. Bakteri hücresinin yapısı	4
1.1.1.2.1. Bakteri sitoplazması	4
1.1.1.2.2. Sitoplazma zarı	5
1.1.1.2.3. Hücre duvarı	5
1.1.1.3. <i>Streptomyces</i> 'lerin genel özellikleri	6
1.2. Mikroorganizmaların metalleri tutma mekanizması	6
1.2.1. Hücre zarından aktarım	9
1.2.2. Fiziksel adsorpsiyon	9
1.2.3. İyon değişimi	10
1.2.4. Kompleks oluşumu	10
1.2.5. Çökelme	10
1.3. Bakterilerin metal tutması	11
1.4. Sepiolit	12
1.4.1. Sepiolitin asit aktivasyonu	12
1.5. İmmobilizasyon teknikleri	13
1.5.1. İnert destek üzerine adsorpsiyon	13
1.5.2. Polimerik matriks üzerine tutunma	13
1.5.3. Taşıyıcı bileşiklere kovalent bağlanma	14
1.5.4. Bağlayıcılar ile tutunma	14

1.6.	Atomik spektroskopi	14
1.6.1.	Genel hususlar	14
1.6.2.	Atomik absorpsiyon spektroskopisi	15
1.6.2.1.	Atomik absorpsiyonda çizgi genişlemeleri	16
1.6.2.1.1.	Doppler genişlemesi	16
1.6.2.1.2.	Basınç genişlemesi	16
1.6.3.	Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri	17
1.6.3.1.	Işık kaynakları	17
1.6.3.1.1.	Oyuk katot lambaları	17
1.6.3.1.2.	Elektrotsuz –boşalım lambaları	19
1.6.3.2.	Atomlaştırıcılar	19
1.6.3.2.1.	Alevli atomlaştırıcılar	19
1.6.3.2.2.	Elektrotermal atomlaştırıcılar	21
1.6.3.3.	Monokromatör	23
1.6.3.4.	Dedektör	23
1.6.4.	Girişimler	23
1.6.4.1.	Spektral girişimler	23
1.6.4.2.	Kimyasal girişimler	25
1.6.4.3.	İyonlaşma etkileri	25
1.7.	Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri	26
1.7.1.	Birlikte çöktürme	28
1.7.2.	Solvent ekstraksiyonu	28
1.7.3.	Elektrolitik zenginleştirme	29
1.7.4.	Katı faz ekstraksiyonu	29
1.7.4.1.	Adsorpsiyon	30
1.7.4.2.	Adsorpsiyon mekanizmaları	31
1.7.4.2.1.	Fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu)	31
1.7.4.2.2.	Kimyasal adsorpsiyon	31
1.7.4.2.3.	İyonik adsorpsiyon	31
1.7.4.3.	Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	32
1.7.4.3.1.	pH	32
1.7.4.3.2.	Sıcaklık	32

1.7.4.3.3. Yüzey alanı.....	32
1.7.4.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri	33
2. KAYNAK ÖZETLERİ	34
2.1. Katı faz ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalar.....	34
2.2. Mikroorganizmalar ile yapılan katı faz ekstraksiyonu çalışmaları	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Cihaz ve malzemeler	40
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	40
3.1.2. pH metre.....	40
3.1.3. Peristaltik pompa.....	40
3.1.4. Adsorpsiyon kolonu	41
3.2. Reaktif çözeltiler ve hazırlanmaları	41
3.2.1. Stok standart metal iyonu çözeltileri;1000mg/L 'lik	41
3.2.3. Standart metal iyonu çözeltileri; 100mg/L'lik.....	41
3.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi;0,5M'lık.....	41
3.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi; 1M'lık	42
3.2.6. Nitrik asit çözeltisi; 0,5 M'lık	42
3.2.7. Nitrik asit çözeltisi;1 M'lık	42
3.2.8. Kalibrasyon çözeltileri	42
3.2.9. Numune çözeltileri	42
3.3. Sepiolit	43
3.4. Mikroorganizmaların hazırlanması	43
3.5. Mikroorganizmaların immobilizasyonu.....	43
3.6. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanması.....	44
3.7. Deneyin yapılışı ve hesaplama yöntemi.....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1. pH'nın geri kazanım verimine etkisi.....	46
4.2. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisi	47
4.3. Eluentin geri kazanım verimine etkisi.....	48
4.4. Çözelti akış hızının geri kazanım verimine etkisi	49
4.5. Çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi.....	50

4.6. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolit ile bulunan optimum şartlarda, sepiolit ile yapılan deneyler	51
4.7. Kapasite çalışmaları	52
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	53
5.1. pH'nın etkisi.....	53
5.2. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının etkisi.....	54
5.3. Eluentin etkisi	55
5.4. Çözelti akış hızının etkisi	56
5.5. Numune çözeltisi hacminin etkisi	56
5.6. Sepiolitin etkisi	57
5.7. Kapasite çalışmaları	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	66

**Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) İYONLARININ *Streptomyces albus* İMMOBİLİZE
EDİLMİŞ SEPIOLİTTE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARINI
ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilek YILDIZ

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2006

ÖZET

Bu tez kapsamında, destek maddesi olarak *Streptomyces albus* CIP 104432^T immobilize edilmiş sepiolit kullanılmıştır. Bu adsorbent kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile Ni, Cd ve Zn metal iyonlarının zenginleştirme şartları incelendi. Bu metal iyonlarının belirlenmesi ise alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile yapıldı. Çalışmada elementlerin geri kazanım verimlerine, mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarı, çözelti pH'sı, eluentin türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve çözelti hacminin etkisi incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte Ni, Cd ve Zn için geri kazanımlar sırasıyla %98.73± 0.54, %77.83± 0.30, %93.8± 0.47 olarak bulunmuştur. Ayrıca *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi Ni, Cd ve Zn için sırasıyla 2.49 mg/g, 5.48 mg/g, 4.97 mg/g olarak bulunmuştur. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitin bu metal iyonlarının zenginleştirilmesinde aynı zamanda gideriminde kullanılabilmesine kanaat getirilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Biyosorpsiyon, katı faz ekstraksiyonu, ağır metal, sepiolit, *Streptomyces albus*, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).

Sayfa adedi : 78

Tez yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA

**RESEARCHING the PRE-CONCENTRATION CONDITIONS of Ni(II),
Cd(II) and Zn(II) IONS on *Streptomyces albus* IMMOBILIZED SEPIOLITE**

(M.Sc.Thesis)

Dilek YILDIZ

**MUĞLA UNIVERSITY
INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY**

2006

ABSTRACT

In this thesis, sepiolite has been used as a support material, immobilized with *Streptomyces albus* CIP 104432^T. Pre-concentration conditions of Ni, Cd and Zn elements are researched with solid phase extraction method by using the resulting adsorbent. The determination of these metals was made by flame atomic absorption spectrometer. In this study, the effects of the amount of microorganism immobilized in sepiolite, the pH of solution, types and volume of eluent, flow rate and volume of solution on the recovery yields of the elements were investigated and optimum conditions have been designated. The recovery of Ni, Cd and Zn in *Streptomyces albus* immobilized sepiolite was obtained as 98.73%±0.54, 77.83%±0.30, 93.8%±0.47, respectively. The adsorption capacity of *Streptomyces albus* immobilized sepiolite was investigated and capacities of adsorption of Ni, Cd and Zn were determined as 2.49 mg/g, 5.48 mg/g, 4.97 mg/g, respectively. It was decided that *Streptomyces albus* immobilized sepiolite can be used the pre-concentration and also elimination of these metals.

Keywords : Biosorption, solid phase extraction, heavy metal, sepiolite, *streptomyces albus*, flame atomic absorption spectroscopy (FAAS).

Page number : 78

Adviser : Asst.Prof.Dr. İbrahim KULA

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Hücre metabolizmasına göre.....	8
Şekil 1.2. Uzaklaştırılmış metalin bulunduğu yere göre.....	8
Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının genel hatları	17
Şekil 1.4. Oyuk katot lamba.....	18
Şekil 1.5. Eş merkezli ve laminer bek tipli sisleştirci	21
Şekil 1.6. Grafit çubuktan numune kabı.....	22
Şekil 1.7. Grafit atomlaştırıcı tübün şematik olarak gösterilmesi.....	22
Şekil 3.1 A.Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit.....	44
Şekil 3.1 B.Sepiolit	44
Şekil 4.1. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolitte pH'nın geri kazanım verimine etkisi	47
Şekil 4.2. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisi	48
Şekil 4.3. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolitte çözelti hızının geri kazanım verimine etkisi	50
Şekil 4.4. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolitte çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. FAAS cihazındaki analizler için çalışma koşulları.....	40
Çizelge 4.1. <i>Streptomyces albus</i> immobilize edilmiş sepiolit için eluentin geri kazanım verimine etkisi	49
Çizelge 4.2. Sepiolit kullanılarak yapılan çalışmalardaki deney koşulları	51

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
APDC	Amonyum Pirrolidinditiyokarbamat
ASTM	Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
DDTC	Dietilditiyokarbamat
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GF- AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
L	Litre
M	Molar
mL	Mililitre
mg	Miligram
nm	Nanometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
μm	mikrometre

1.GİRİŞ

Metallerin endüstride kullanımı hava, toprak ve sularda metal konsantrasyonun artmasına neden olur. Organik kirliliklerin aksine, metaller çürüyerek yok olmazlar ve canlı organizmalar tarafından toplanırlar. Eser metaller çevrede çok yaygın olarak bulunurlar ve besin zincirine girebilirler. Bazı eser metaller yaşamsal öneme sahiptir ve insan metabolizmasında önemli rol oynarlar. Öte yandan tüm metallerin yüksek konsantrasyonları potansiyel toksik madde olarak tanımlanır. Bu nedenle, çevresel örneklerde eser metallerin kesin belirlenmesi çok önemlidir (Baytak ve Türker, 2005). FAAS metalik türlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu teknik; kullanım kolaylığı, iyi seçicilik ve düşük maliyet gibi cazip özellikler sunar. Fakat çeşitli iyonların aşırısının varlığında, özellikle duyarlılıkla ilgili bazı kısıtlamalar gözlenmiştir (Nagmush vd, 1995). ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinde yüksek duyarlık elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı olması ve katı numunelerin yüksek çözünürlükleri gibi bazı kısıtlamaları vardır. Analitik enstrümanlarda gelişmeler olmasına rağmen bu kısıtlamalardan dolayı, belirleme basamağından önce ayırma ve zenginleştirme prosedürünün kullanımı hala gereklidir.

Metal ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal çökme, kompleks oluşturma ve organik çözücüler ile ekstraksiyon gibi teknikler mevcuttur, fakat bunlar eser konsantrasyondaki metallere uygulandığı zaman yetersiz olmaya başlarlar. Adsorpsiyon bu durum için mevcut olan az miktardaki alternatif yöntemlerden biridir. Bu amaçla, metal iyonların zenginleştirilmesi ve toplanması için bazı inorganik, organik ve biyolojik adsorbentler önerilir.

Bakteri, alg ve maya gibi biyolojik materyaller sulu çözeltilerden metalleri toplayabilirler (Robles ve Aller, 1996; Smichowski vd, 2000). Bu biyolojik materyaller tarafından toplanma işlemi “biyosorpsiyon” genel terimi adı altında bilinir (Solari vd, 1996). Biyosorpsiyon hücre membranı üzerinde iki farklı proses ile gerçekleşir:

- i. Biyolojik aktivite ile
 - ii. Biyolojik aktivitesiz
- i) Biyolojik aktivite ile: Canlı hücre kullanılır. Metalik türler ilk önce hücre membranı üzerine adsorplanır ve sonra membran boyunca ilerler ve bu yapı içerisine

absorplanır. Bu proses; pH, sıcaklık gibi bazı şartların belli değerlerinde gerçekleşir, bu değerler hücrenin yaşam fonksiyonlarına izin vermelidir.

ii) Biyolojik aktivitesiz: Biyolojik aktivite yoktur ve ana proses ölü mikroorganizma içerisinde gerçekleşen adsorpsiyon gibi düşünülebilir. Çok geniş çevresel şartlarda gerçekleşir (Pardo, 2003). Biyosorpsiyon yeteneği bu proste daha yüksektir ve hücre içinde iyon değişimi yolu ile oluştuğu görülür. Hücre duvarı üzerindeki negatif bağlanma bölgeleri için hidrojen iyonları ile metal iyonları yarışır (Daugney vd, 1998). Adsorpsiyon, iyon değişimi, şelat yapma, çöktürme ve kristallendirme gibi bazı olguların, mikroorganizmanın hücre membranı içerisinde gerçekleştiğine dair kanıtlar vardır (Bhanoori ve Venkateswerlu, 2000). Hücre membranı içerisinde; sülfat, karboksilat ve fosfatlar içeren biyomoleküller metal iyonlarının bağlanmasından sorumlulardır. Önceki çalışmalar karboksil gruplarının biyokütleyle metal bağlanmasında en önemli rolü oynadıklarını göstermektedir (Tiemann vd, 1999). Fakat, gerçek mekanizma adsorpsiyon içermesine rağmen proses tam olarak anlaşılammıştır.

Son yıllardaki çalışmalarda biyosorpsiyon deneylerinde temel olarak iki proses kullanılmıştır:

- i. Serbest hücrelerin kullanımı
- ii. Katı destek üzerine immobilize edilmiş hücrelerin kullanımı

Serbest hücrelerin, on-line zenginleştirme sisteminde kullanımı zordur. Ayrıca immobilize edilmiş hücre kullanımına göre oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir (Baytak ve Türker, 2005). Öte yandan immobilize edilmiş hücre kullanımının pek çok avantajları da vardır. Biyokütle tekrar tekrar kullanılabilir, reaksiyon karışımından kolayca uzaklaştırılabilir, yüksek tutuculuğa sahiptir ve akış sisteminde minimum tıkanmalara sebep olur. Ayrıca kolon ve batch deneylerinin her ikisinde de kullanılabilir.

Bu çalışmada destek maddesi olarak sepiolit, mikroorganizma olarak *Streptomyces albus* CIP 104432^T kullanılmıştır. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit kullanılarak hazırlanan kolonlarda Ni, Cd ve Zn elementlerinin zenginleştirme şartları incelenmiştir. Elementlerin geri kazanım verimlerine, mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitin miktarının, çözelti pH 'sının, eluentin türü ve hacminin, çözelti akış hızının ve çözelti hacminin etkisi incelenmiştir ve

optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilen bu optimum şartlarda yalnızca sepiolit kullanılarak geri kazanım verimi belirlenmiştir. Bu sonuçtan yararlanarak mikroorganizma immobilize edilen sepiolit kullanılarak elde edilen geri kazanım verimine, sepiolit katkısı araştırılmıştır. Ayrıca mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit, adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

1.1. Mikroorganizmaların Genel Özellikleri ve Metal İyonu Tutması

1.1.1. Mikroorganizmaların genel özellikleri

1.1.1.1. Bakterilerin genel özellikleri

Bakteriler prokaryot hücre özelliği gösteren mikroorganizmalardır ve nükleus zarı, mitokondri, golgi cismi, endoplazmik retikulum taşımayan, eşeysiz olarak çoğalan basit yapıda hücreleri vardır. Tek hücrelidirler ve hücre duvarı olarak tanımlanan kompleks bir zarla çevrilidirler. İnsan ve hayvan vücudunda binlerce farklı bakteri türü bulunur.

Bakteriler mikroskoptaki görünümüne göre üç morfolojik gruba ayrılır.

- i. Kok şeklindeki bakteriler
- ii. Çomak şeklindeki bakteriler
- iii. Sarmal (spiral) şekilli bakteriler

Kok şeklindeki bakteriler: Genellikle küresel biçimli ve 0,4–2µm çapındadır. Bazı koklar ise oval veya bir tarafı düz (kahve tanesi şeklinde) olarak görülür. Bölünme süreci sonunda birbirinden ayrılarak tek tek duran koklara monokok veya mikokok adı verilir. Bölündükten sonra ayrılmayarak ikişer kalanlar diplokok olarak adlandırılır. Bir eksen boyunca bölünerek yan yana duran ve zincir oluşturan koklara streptokok adı verilir. Birbirine dik olmayan üç düzlemde bölünen ve ayrılmayarak kümeler oluşturan koklar stafilokok olarak adlandırılır. Birbirine dik iki yönde bölünerek dörtlü gruplar halinde duran koklara tetrad ve birbirine dik üç yönde bölünerek sekiz kok hücresinden oluşan ve kübik paketler halinde duran koklara sarsin adı verilir.

Çomak şeklindeki bakteriler: 1–10 µm boyunda silindirik biçimli bakterilerdir. En ve boy farkı çok küçük olan çomaklar ise kokobasil olarak adlandırılır. Bazı çomakların uçları ovaldir, düzgün silindir şeklinde görülür, bazıları kalındır ve uçları bıçakla kesilmiş gibi köşelidir, bazılarının bir veya iki ucu şişkindir ve bazı çomakların uçları mekik gibi sivridir (Anonim, 2002).

Sarmal (spiral) şekilli bakteriler: Hücrelerinde bir veya daha çok kıvrım bulunur. Bu morfolojideki bakteriler, hücreleri sert ve yumuşak olanlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Birinci grupta bulunanların kıvrımları sabittir, kirpikleri ile hareket ederler. İkinci grupta bükülebilen, kıvrılarak hareket eden spiroketler bulunur.

1.1.1.2. Bakteri hücresinin yapısı

Bir sıvıda süspansiyon halinde bulunan bakteriler mikroskopla incelendiğinde; kontrastı fazla olmadığından şeffaf, renksiz, homojen veya ince granüllü olarak görülürler. Boyanmış preparasyonlarda kontrast sağlandığından bakteri hücresi daha iyi görülür. Ancak hücrenin tüm organelleri homojen olarak boyandığında, hücreye ait farklı yapılar ayırt edilemez. Bu yapılar özel boyama yöntemleri ile ya da kontrast faz mikroskopunda veya daha iyisi elektron mikroskopunda görülebilir.

Diğer hücrelerde olduğu gibi bakteri hücresinde sitoplazma, nükleus (nükleoid), sitoplazma zarı ve çoğunda hücre duvarı bulunur (Anonim, 2002).

1.1.1.2.1. Bakteri sitoplazması

Organik ve inorganik maddeler içeren, viskoz yani hafif yapışkan kıvamlı, ribozomlar, nükleus, inklüzyon granülleri ve plazmidleri taşıyan ve ortalama % 80'i sudan oluşan bir sistemdir. Mitokondri ve endoplazmik retikulum içermemesi ve hücre içinde hareketsiz oluşu ile ökaryot hücre sitoplazmasından farklıdır (Anonim, 2002).

1.1.1.2.2. Sitoplazma zarı

Bir hücrenin canlılığını koruması, içinde bulunduğu çevreden ayrı kalmasına bağlıdır. Bakteri hücresinde bu ayırım, sitoplazma zarı ile sağlanır. Sitoplazma zarı hücre duvarının altında bulunan, sitoplazmayı çevreleyen, yarı geçirgen, 10 °A inceliğinde, % 50–70 protein, % 20–30 lipit içeren, fosfolipit- protein yapısında ve çift katlı bir zardır.

Ökaryot hücre sitoplazmasında bulunan farklı organellerin fonksiyonları, bakteri hücresinde (prokaryot hücrede) sitoplazma zarı tarafından sağlanır. Bu fonksiyonları yerine getirmesi için; DNA, ribozomlar, mRNA ve çeşitli enzim kompleksleri ile temas halindedir. Bu nedenle sitoplazma zarı hücre ağırlığının yaklaşık % 30'unu oluşturur.

1.1.1.2.3. Hücre duvarı

Mycoplasma ve *Ureaplasma* cinsi bakteriler dışındaki tüm prokaryot hücrelerde bulunan ve sitoplazma zarını çevreleyen zardır. Bir bakteri hücresinde iç ozmatik basınç % 10–20 sakkaroz yoğunluğuna kadar ulaşır. Hücre duvarının bulunmaması halinde bu basınç hücreyi parçalar.

Bakteri hücre duvarının sertliği *peptidoglikan* adı verilen maddeyi içermesi ile ilgilidir. *Peptidoglikan* sadece prokaryot hücrelerde bulunur. *Peptidoglikan* terimi *peptid* (amino asit) ve *glikan* (şeker) kelimelerinden türemiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi, amino asit ve şekerlerden oluşan büyük bir moleküldür.

Birçok bakteri cinsi Gram yöntemi ile boyanma özelliğindedir ve bu yöntemle boyanan hücreler Gram pozitif (mor boyananlar) ve Gram negatif (pembe boyananlar) olarak sınıflandırılır. Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerin farklı boyanması; hücre duvarı yapısının ve alkolle dekolorizasyona direnç özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Gram pozitif bakterilerde hücre duvarının % 50-90'ı *peptidoglikandan* oluşmuştur. Gram negatiflerde ise bu oran % 5 -10'dur.

Gram pozitif bakterilerden çoğunun hücre duvarında *peptidoglikana* ya da sitoplazma zarına bağlanmış olan *teikoik* asitler ve *lipoteikoik* asitler de bulunur.

Teikoik asitler şeker ve fosfat moleküllerinin birleşmesinden meydana gelmiş büyük komplekslerdir. Bunlar hücre yüzeyine negatif yük kazandırır. Bu da hücrenin madde alışverişinde önemli rol oynar.

Gram negatif bakterinin hücre duvarı daha kompleks yapılıdır. Çok ince bir *peptidoglikan* tabakası bulunur ve bunun üzerinde birkaç tabaka daha yer alır. Bütün bu tabakalar hücre için toksik olabilecek maddelerin penetrasyonunu engeller ve sonuçta hücreyi korumuş olurlar (Anonim, 2002).

1.1.1.3. *Streptomyces*'lerin genel özellikleri

Bu familya üyelerinin çoğu saprofit olduklarından onlara toprakta bol miktarda rastlanır. Gram pozitif özellik gösterirler. Şekil yapıları mantarlarda olduğu gibi gerçek ve çok dallı bir hif (mycelium) yapısındadır. Optimum ısı istekleri 25 °C civarındadır. Daha çok alkali ortamlarda gelişirler. Metabolik faaliyetleri sonucu karakteristik yeni sürülmüş bir toprak kokusu verirler. Toprakta bulunan organik maddeleri parçalayarak saprofit (çürükçül) bir hayat geçirirler (Anonim, 1989).

1.2. Mikroorganizmaların Metalleri Tutma Mekanizması

Hücre tarafından metal tutulması, mikroorganizma yapısının karmaşıklığı nedeniyle pek çok şekilde açıklanabilir. Bu nedenle biyosorpsiyon mekanizması çok çeşitlidir ve hala tam olarak anlaşılammıştır. Bu mekanizma farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir.

Hücre metabolizmasına bağlılığına göre biyosorpsiyon mekanizması ikiye ayrılabilir.

- i. Metabolizmaya bağlı olan
- ii. Metabolizmaya bağlı olmayan

Uzaklaştırılmış metalin bulunduğu yere bağlı olarak da biyosorpsiyon sınıflandırılabilir.

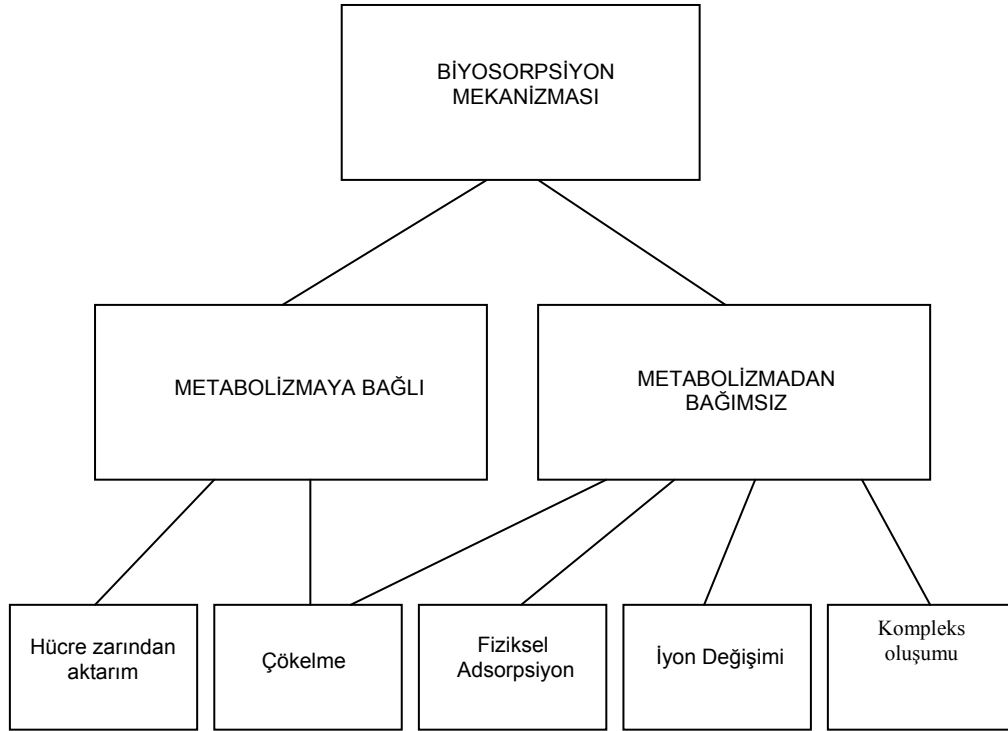
- i. Hücre dışı birikme/çökme
- ii. Hücre yüzeyi adsorpsiyonu/çökme
- iii. Hücre içi birikme

Çeşitli biyosorpsiyon mekanizmaları şekil 1.1 ve şekil 1.2'de şematik olarak görülmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997).

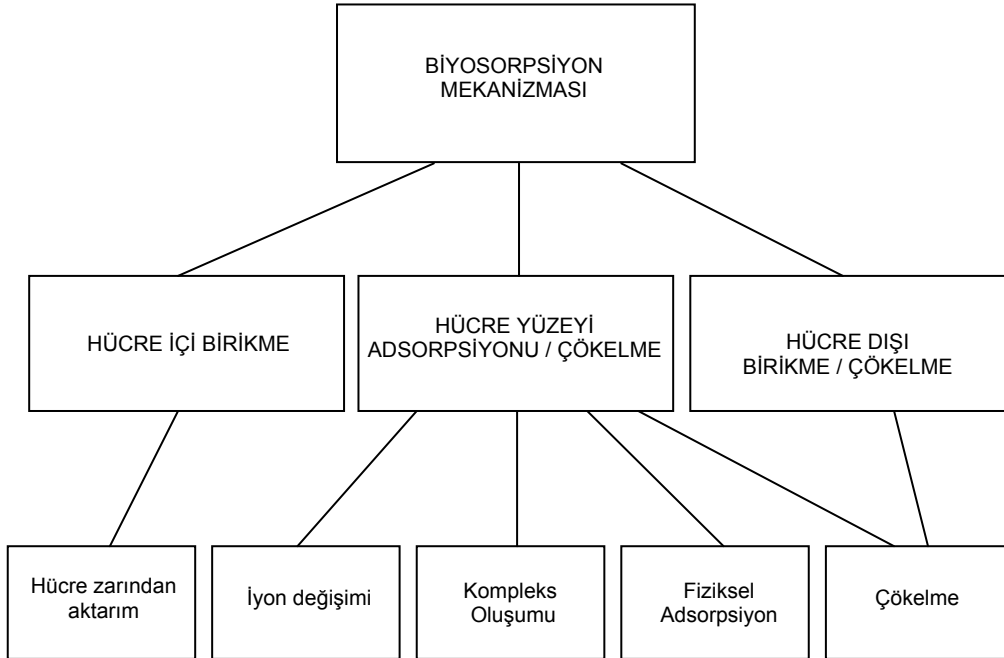
Metabolizmaya bağlı olan biyosorpsiyon tipinde hücre içi birikim söz konusudur ve biyosorpsiyonun bu çeşiti yalnız canlı hücrelerle gerçekleşir. Bu olay; toksik metallerin varlığında reaksiyon veren, mikroorganizmanın aktif savunma sistemi ile ilişkilidir. Biyosorpsiyon aniden gerçekleşen bir olay değildir, mikroorganizmanın reaksiyonu için zaman gereklidir (Veglio ve Beolchini, 1997).

Metabolizmaya bağlı olmayan biyosorpsiyon çeşidinde ise metal ve hücre yüzeyinin fonksiyonel grupları arasında fizikokimyasal etkileşim vardır ve bu değişim fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi ve kompleks oluşumuna dayanmaktadır. Mikrobiyal biyokütlenin hücre duvarı; başlıca polisakkarit, protein ve lipitlerden oluşmaktadır. Bunlar, metal bağlama fonksiyonel grupları olan karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gruplarını bolca içermektedir. Bu çeşit biyosorpsiyon çabuk ve tersinirdir (Kuyucak ve Volesky, 1988). Bu özelliklere sahip olan biyokütle, iyon değiştirici reçinelerin veya aktif karbonun kimyasal karakteristiklerine sahiptir, bu durum da biyosorpsiyonun endüstriye uygulanmasında birçok avantaj sağlar.

Çökeltme halinin sınıflandırılması tek değildir. Mekanizma hücre metabolizmasına bağlı olabilir veya olmayabilir (Ercole vd, 1994). Toksik metal varlığında, şayet mikroorganizma çökeltme prosesini destekleyen ürünler üretirse çökeltme hücre metabolizmasına bağlı olabilir. Öte yandan çökeltme işlemi, metal ile hücre yüzeyi arasındaki bir kimyasal etkileşimden sonra gerçekleşirse hücre metabolizmasından bağımsızdır (Veglio ve Beolchini, 1997).



Şekil 1.1. Hücre metabolizmasına göre



Şekil 1.2. Uzaklaştırılmış metalin bulunduğu yere göre

1.2.1. Hücre zarından aktarım

Yukarıda bahsedildiği gibi, bu olay hücre metabolizması ile ilişkilidir. Maalesef, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösteren bazı metaller biyosorpsiyon araştırmalarına izin vermez. Mekanizmanın bu çeşidi hakkında çok az bilgi mevcuttur. Mikrobiyal hücre membranı boyunca ağır metal iletimi, metabolizma için gerekli olan potasyum, magnezyum ve sodyum iyonlarının taşınmasında kullanılan mekanizmanın aynısına sahiptir. Bunun sebebi organizmanın aynı yük ve iyonik yarıçaptaki ağır metal iyonlarının varlığını ayırt edememesinden kaynaklanır (Brierley, 1990).

Mekanizmanın bu çeşidi, metabolizmaya bağlı olmayan biyosorpsiyon olayı ile aynı zamanda gerçekleşir. Literatürde pek çok örnekleri bulunan canlı mikroorganizmalar ile yapılan biyosorpsiyon türü, iki basit adımdan oluşmaktadır. Birincisi; hücre duvarına metabolizmadan bağımsız bağlanma, ikincisi; metabolizmaya bağlı hücre içi tutunmadır. Bu şekilde hücre içine metal iyonları, hücre zarından aktarım ile sağlanır (Costa, 1990; Gadd vd, 1988; Gourdon vd, 1990; Huang vd 1990; Nourbakhsh vd, 1994; Peng ve Koon, 1993).

1.2.2. Fiziksel adsorpsiyon

Bu kategorideki olay van der waals kuvvetlerinin varlığı ile ilişkilidir (Crowell, 1966). Polikarpov 1966 yılında, deniz suyundaki radyoaktif elementlerin marina mikroorganizmaları tarafından sudan direk adsorpsiyonla tutulmasını incelemiştir (Tsezos ve Volesky, 1981). Tsezos ve Volesky ise *Rhizopus arrhizus* biyokütlesi tarafından uranyum ve toryumun biyosorpsiyonunu araştırmışlar ve burada hücre duvarı kitin yapısı içindeki fiziksel adsorpsiyon temel alınmıştır (Tsezos ve Volesky, 1982a; Tsezos ve Volesky, 1982b). Kuyucak ve Volesky; uranyum, kadmiyum, çinko, bakır ve kobaltın alg, mantar ve mayanın ölü biyokütleleri tarafından biyosorpsiyonunda hücre duvarı ve çözültideki iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Kuyucak ve Volesky, 1988).

1.2.3. İyon değişimi

Mikroorganizmaların hücre duvarı, yapının temel blokları gibi polisakkaritler içerirler. Doğal polisakkaritlerin iyon değişim özellikleri detaylıca çalışılmıştır. İki değerli metal iyonları ile polisakkaritlerin zıt yüklü iyonlarının değişimi söz konusudur (Tsezos ve Volesky, 1981).

Friis ve Myers, uranyum ve kurşunun *Streptomyces longwoodensis* ile biyosorpsiyonunda, bu metal iyonları ile sitoplazmik fraksiyonunda ve hücre duvarında var olan fosfodiester kalıntılarındaki zıt iyonlarla iyon değişimi sayesinde gerçekteşiği varsayımında bulunmuşlardır (Friis ve Myers-Keith, 1986).

1.2.4. Kompleks oluşumu

Çözeltiden metal uzaklaştırılması aktif gruplar ile metal arasındaki etkileşimden sonra hücre yüzeyindeki kompleks oluşum nedeniyle gerçekteşmektedir. Metal iyonları ya tek dişli ligantlara ya da şelatlarla bağlanırlar (Cabral, 1992). *Rhizopus arrhizus* ile toryum ve uranyum biyosorpsiyonunda mekanizma yukarıda bahsedildiği gibi sadece fiziksel adsorpsiyona bağlı değildir, birde kitin hücre duvarı ağındaki azot ile metalin koordinasyon mekanizmasına da bağlıdır (Tsezos ve Volesky, 1981). Aksu ve arkadaşları *C. Vulgaris* ve *Z. Ramigera* tarafından bakır biyosorpsiyonunda, hücre duvarı polisakkaritlerinin karboksil ve amino grupları ile metal arasındaki koordinasyon bağları ve adsorpsiyon sayesinde gerçekteşiğini öne sürmüşlerdir (Aksu vd, 1992). *Pseudomonas syringae* tarafından civa, bakır, çinko kadmiyum, magnezyum ve kalsiyumun toplanmasında sadece kompleks oluşum mekanizması sorumludur (Cabral,1992).

1.2.5. Çökeltme

Yukarıda bahsedildiği gibi çökeltme, hem hücre metabolizmasına bağlı olabilir, hemde bağlı olmayabilir. İlk durumda, çözeltiden metal uzaklaştırılması mikroorganizmanın aktif savunma sistemi ile ilişkilidir. Toksik metal varlığında,

mikroorganizmanın aktif savunma sistemi ile metal reaksiyona girerek çökelmeyi teşvik eden bileşikler oluştururlar. *Scott ve Palmer, Arthrobacter* ve *Pseudomonas* türleri tarafından çözeltiden kadmiyum eliminasyonunu, hücre yüzeyindeki kadmiyum çökeleğinin detoksifikasyon sistemi ile belirlemişlerdir (Scott ve Palmer, 1990). İkinci durumdaki çökme hücre metabolizmasına bağlı değildir, metal ile hücre yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim sonucunda olabilir. Bu olay *Rhizopus arrhizus* ile uranyum biyosorpsiyonun son basamağıdır. Uranyum kitin kompleksinin oluşumundan yukarıda bahsedilmiştir. Bunu kompleksin hidrolizi ve hidroliz ürünlerinin (uranil hidroksit) hücre duvarında çökmesi izler (Tsezos ve Volesky, 1982).

1.3. Bakterilerin Metal Tutması

Bakteri hücrelerinin yüzeyleri, kendilerine özgü kimyasal gruplarla iyonik bağ yapma kabiliyeti ile çeşitli ağır metalleri adsorplayabilirler (Rho ve Kim, 2002). Metal bağlanma bölgeleri bakteri türlerine ve metallere göre farklılık gösterir. Örneğin bir gram negatif bakteri olan *Pseudomonas fluorescens* de galyum ve uranyum tüm hücre zarına bağlanırken, platinin hücre zarının lipopolisakkaritlerine bağlı olduğu görülür (Krueger vd, 1993). *Pseudomonas stutzeri* nin sitoplazmasında adsorplanmış bakır ve kurşun gibi metallerin homojen olarak dağılımı gözlenir (Mattuschka vd, 1994).

Diğer taraftan gram pozitif bakterilerin hücre duvarında daha güçlü bir ağır metal adsorpsiyonu gözlenir. *Bacillus subtilis* da hücre duvarındaki metal bağlanma bölgeleri belirlenmiştir (Beveridge ve Murray, 1976). Peptidoglikan ve teikoik aside ait fosfat ve karboksil gibi anyonik grupların ana metal bağlama bölgeleri olduğu düşünülmektedir (Beveridge ve Murray, 1980). Gram pozitif bakteri grubuna dâhil olan *streptomycetes* ile ağır metal adsorpsiyonunda, ağır metal bağlama kapasitesin çok fazla olduğu farz edilmekte ve atık sulardan metallerin geri kazanılması için alternatif bir yöntem olarak da kabul edilmektedir. *Streptomycetes* ile uranyum adsorpsiyonu, hücre ve hücre elemanları kullanılarak yaygın olarak çalışılmıştır. Uranyumun geri kazanılmasında immobilize hücreler kullanılarak daha iyi gelişmeler elde edilmiştir (Rho ve Kim, 2002).

1.4. Sepiolit

Sepiolit, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ formülü ile ifade edilen, silikatlar grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir (Nagy ve Brandley, 1995). Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente vd, 1994).

Sepiolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi, amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz kabuğunu andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiolit, ikincisi ise, küçük yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregatlar halinde oluşan β -sepiolit'tir (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

Günümüzde sanayi sepioliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiolit, tabakalı bir sepiolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α -sepiolitten ayrılır. Bu tip sepiolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Yunusemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanmaktadır. Lületaşı α -sepiolitin kullanımına ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli α -sepiolit türüne lületaşı adı verilmektedir. Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayii sepioliti kolayca dağılmaktadır. Lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık göstermektedir (Sarıiz ve Ayverdi, 1991;Uğurlu, 2002).

1.4.1. Sepiolitin asit aktivasyonu

Sepiolitin asit aktivasyonu, kil-asit çözünme reaksiyonlarına göre difüzyonla (yayılma) açıklanmaktadır. Difüzyon mekanizması, hidrate olmuş protonların (H^+ iyonları) kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Fe^{+3} , Al^{+3} ve Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sepiolitin asit aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu, lif eksenini boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki

magnezyum ile magnezyuma bağı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Düşük pH'larda yapılan asit aktivasyonu pratikte sepiolitin yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tip mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkisine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiolitin termal kararlılığını da artırmaktadır. Fernandez ve Alvarez (1978), %5'lik HCl çözeltisi ile sepioliti muamele etmiş ve sepiolitin yüzey dokusunda $10^{\circ}A$ 'dan küçük porların tahrip olduğunu, ayrıca, sepiolitin yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, sepiolit 6 N HCl ile aktive edildiğinde bütün magnezyum iyonlarının çözeltiliye geçtiği ve bu şekilde yüzey alanı yaklaşık $500 \text{ m}^2/\text{g}$ olan, lifsi bir morfolojiye sahip, gözenekli amorf ürünler elde edildiği rapor edilmiştir (Cornega ve Hermison, 1986; Jones ve Galan, 1988; Uğurlu, 2002).

1.5. İmmobilizasyon Teknikleri

Katı destek üzerine biyokütlenin immobilizasyonu, kimya mühendisliğinde kullanılacak numune için gerekli olan boyut, mekanik kuvvet, sertlik ve gözeneklilik sağlar. Biyokütlenin immobilizasyonu için literatürde çeşitli teknikler vardır (Veglio ve Beolchini, 1997).

1.5.1. İnert destek üzerine adsorpsiyon

Destek materyaline, başlangıç kültürü ile aşılama ve sterilazyondan sonra fazla mayalayıcı eklenir ve devamlı kültürün içinde destek maddesi üzerinde mikroorganizma film tabakası oluşana kadar kalır (Veglio ve Beolchini, 1997).

1.5.2. Polimerik matriks üzerine tutunma

Kalsiyum alginat, poliakrilamid, polisülfon, polietilenimin, polihidroksi etilmetakrilat kullanılan polimerlerdir. Kalsiyum alginat ve poliakrilamid

immobilizasyonundan oluşan materyaller jel parçacıklardan oluşmaktadır. Polisülfon ve polietileniminden oluşan materyallerin ise en kuvvetlisi olduğu kanıtlanmıştır.

1.5.3. Taşıyıcı bileşiklere kovalent bağlanma

En yaygın taşıyıcı bileşik silika jeldir. Bu materyal jel parçacıklardan oluşur. Bu teknik alg immobilizasyonu içerisinde en önemlisidir.

1.5.4. Bağlayıcılar ile tutunma

Bağlayıcıların eklenmesi kararlı hücre agregatlarının oluşmasını sağlar. Bu teknik en fazla alglerin immobilizasyonunda kullanılır. En yaygın kullanılan bağlayıcılar; formaldehit, glutarik dialdehit, divinilsülfon ve formaldehit-üre karışımlarıdır.

1.6. Atomik Spektroskopi

1.6.1. Genel hususlar

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon, ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına *atomik spektroskopi* denir. Atomik spektroskopiyle gaz halindeki atomların ve iyonların ultraviyole, görünür alan ve X- ışınları spektrumları incelenir.

Ultraviyole ve görünür alan spektrumlarını almak için, numuneler önce uygun bir sıcaklıkta gaz halinde atomlar ve gaz halinde tek atomlu iyonlar haline getirilir. Bundan sonra amaca göre, numunenin absorpsiyon, emisyon veya floresans spektrumu alınır. Bunun sonucu, atomlar hem tanınır, hem de kantitatif tayinleri yapılır. Numunelerin uygun bir sıcaklıkta atomlar (atom buharları) veya tek atomlu iyonlar haline getirilmesine *atomlaştırma* denir. Kantitatif bir tayinin doğruluk derecesi ve kesinliği büyük ölçüde atomlaştırma işlemine bağlıdır. Atomlaştırma

amaca bağlı olarak çeşitli metotlarla yapılabilir. Bu metotlar ve temin ettikleri sıcaklıklar veya sıcaklık aralıkları aşağıda verilmiştir.

1. Alev metodu (1700–3100 °C)
2. Elektrotermal metot (1300–3000 °C)
3. Argon indüktif kapling metodu (4000–5000 °C)
4. Doğru akım argon metodu (4000–5000 °C)
5. Elektrik ark metodu(4000–5000 °C)
6. Elektrik spark (kıvılcım) metodu (yaklaşık 40000 °C)

Alev metoduyla atomlaştırmada absorpsiyon, emisyon ve floresans spektrumları alınabildiği halde, elektrotermal (elektrikle ısıtma) metotla atomlaştırmada absorpsiyon ve floresans spektrumları alınabilir (teknik nedenlerle emisyon spektrumu alınamaz). Buna karşılık atomlaştırmının yüksek ve çok yüksek sıcaklıklarda 4,5 ve 6 numaralı metotlarda numunenin sadece emisyon spektrumları alınır. Bu metotla 70 kadar element milyon ve hatta milyardayla ifade edilebilecek bir hassaslıkta çok kısa zamanda tayin edilebilir (bir metodun hassaslığı, onunla ne kadar düşük konsantrasyonların tayin edilebildiğini gösterir).

Alevde atomlaştırma metodu üzerine kurulmuş olan spektroskopi üçe ayrılır (Gündüz, 2001).

1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)
2. Atomik emisyon spektroskopisi (AES)
3. Atomik floresans spektroskopisi (AFS)

1.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen

ışığa şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışığa şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır (Yıldız ve Genç, 1993).

1.6.2.1. Atomik absorpsiyonda çizgi genişlemeleri

Atomik absorpsiyon veya atomik emisyon çizgilerinin doğal kalınlıkları, 10^{-5} nm kadardır. Bununla birlikte, iki önemli etken, çizgi kalınlıklarının 100 kat veya daha çok artmasına neden olur. Çizgi genişlemesi, atomik absorpsiyon sistemlerinin tasarımında gözlemlenmesi gereken önemli bir olgudur.

1.6.2.1.1. Doppler genişlemesi

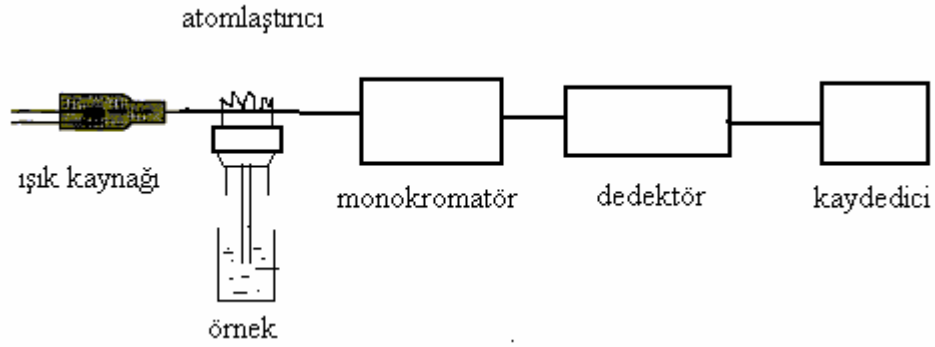
Doppler genişlemesi, atomların ışığı salarken veya absorplarken hızlı bir şekilde hareket etmelerinden kaynaklanır. Detektöre yaklaşan yönde hareket eden atomlar, detektöre göre dik açıda hareket eden atomlardan, daha kısa dalga boyunda fotonlar salarlar. Bu fark, iyi bilinen Doppler etkisinin bir sonucu olup, detektörden uzaklaşan yönde hareket eden atomlar için aynı etki ters yönde işler. Toplam etki ise emisyon çizgisinin kalınlığındaki artış olarak gözlenir. Aynı nedenlerle, Doppler etkisi absorpsiyon çizgilerinde de kalınlaşma oluşturur. Alev sıcaklığı artarken atomların hızları da artacağından, bu tür genişleme daha da büyür.

1.6.2.1.2. Basınç genişlemesi

Basınç genişlemesinin nedeni, atomlar arası çarpışmaların temel hal enerji düzeylerinde küçük değişimler yaratması, dolayısıyla temel ve uyarılmış hal enerji düzeyleri arasındaki farkın da değişime uğramasından kaynaklanır. Doppler genişlemesi gibi, basınç genişlemesi de sıcaklıkla artar. Dolayısıyla, yüksek sıcaklıklarda her zaman için absorpsiyon ve emisyon pikleri daha genişlemiş olarak gözlenir (Skoog vd, 1999).

1.6.3. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Yıldız ve Genç, 1993).



Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının genel hatları

1.6.3.1. Işık kaynakları

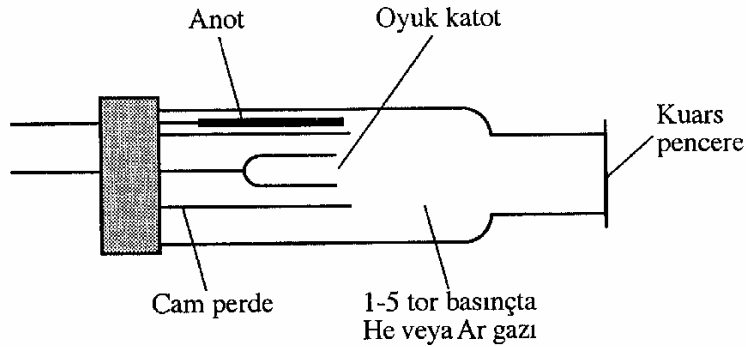
Atomik absorpsiyon cihazlarında iki tür lamba kullanılır: oyuk katot lambaları ve elektrotsuz-boşalım lambaları.

1.6.3.1.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk-katod lambası, şematik olarak şekil 1.4.'de gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten

bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5–10 mA’lik bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme *sıçratma* adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyona neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler.



Şekil 1.4. Oyuk katot lamba

Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar. Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk-katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir; böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk-katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle *atomik absorpsiyon* spektroskopisinin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilir.

1.6.3.1.2 Elektrotsuz –boşalım lambaları

Elektrotsuz–boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup aynı element için yapılmış oyuk- katot lambalarından 10 ile 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez; bunun yerine şiddetli bir radyo-frekansı veya mikrodalga ışınım alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak elektrotsuz-boşalım lambası birkaç element için bulunabilir. Performansları, oyuk-katot lambası kadar güvenilir değildir.

1.6.3.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve elektrotermal atomlaştırıcılar olarak adlandırılırlar.

1.6.3.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon emisyon ve floresans ölçme cihazlarında kullanılır. Böyle bir cihaza *pnömatik bulutlaştırıcı* veya *nebülizör* denir. Bulutlaştırıcı veya nebülizör numuneyi sis veya aerosol haline getirir. Bundan sonra sis haline getirilen numune beke gönderilir. En çok kullanılan bulutlaştırıcı eş merkezli olandır (konsentrik), şekil 1.5. Şekilde görülen bekle, eş merkezli olan kapiler túbün (A) etrafından yüksek basınçlı yakıcı gaz geçirilir (C borusu). Kapilerin ağız kısmından basınçla geçen bu gaz vasıtasıyla çözelti emilir. Basınçlı

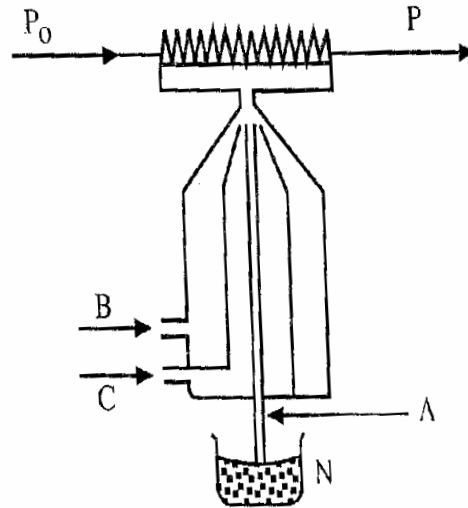
gaz etkisiyle emilen çözelti, gene basınçlı gazla çok ince parçacıklara (küreciklere) ayrılır (sislenme). Bunlar da basınçlı gazla beke sevk edilir. Burada B borusundan gelen yanıcı gazla karışır ve yanar. Bek çeşitli şekillerde olabilir. Bunlardan en çok kullanılanı şekil 1.5 de verilen tipte olanıdır. Böyle beklerde alev yolu uzatılabilir. Bunun sonucunda çalışmanın hassaslığı ve tekrarlanabilirliği artar. Yanıcı ve yakıcı gazların bulunduğu kısımlar, son derece tehlikeli (patlamaya hazır) yerlerdir. Bu nedenle bek alevinin, geriye (geri yanma) doğru gitmemesine (bekin içine) çok dikkat edilmelidir.

Tekrarlanabilme özelliği (kesinlik) dikkate alındığında, ICP plazma atomlaştırıcılar hariç tutulursa, alev atomlaştırıcılar, en iyi atomlaştırıcılarıdır. Ancak hassaslıkları düşüktür.

Hassaslıklarının düşük olmasının başlıca nedeni, 1) Numunenin hepsinin kullanılmaması (beke varmadan, daha bulutlaşma odasında bir kısım sisin yoğunlaşarak sıvı haline gelmesi), 2) Atomların alev ortamında ortalama kalma sürelerinin yaklaşık 10^{-4} saniye olmasıdır. Bundan dolayı öteki metotlar bu iki bakımdan alev atomlaştırıcılardan daha üstündür. Çünkü bunlarda numune sonuna kadar kullanılır.

Alev atomlaştırmada kullanılan yüksek basınçlı gaz (C), genellikle yakıcı gazdır. Gerek yakıcı gazın gerekse yanıcı gazın basıncı bu amaçla geliştirilmiş bir sistemde (fırında) ayarlanabilir. Ayarlama işlemi, iyi bir atomlaştırma için gereklidir. Ayarlama genelde yakıcı ve yanıcı gazların stokiyometrik oranlarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Ancak, dayanıklı oksitler meydana getiren metaller halinde, yanıcı gazın biraz fazlası kullanılır.

Cihazda ayarlama yapmak için ya bir *diyaframlı basınç regülatörü* veya bir *rotametre* kullanılır



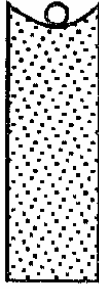
Şekil 1.5. Eş merkezli ve laminer bek tipli sisleştirici

1.6.3.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

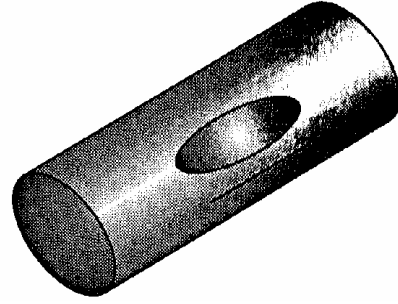
Elektrotermal atomlaştırıcılar alev atomlaştırıcılardan daha iyidir. Çünkü böyle atomlaştırıcılarda numunenin yaklaşık bütünü, çok kısa bir zamanda atom haline getirilir. Bunun sonucu, hem optik yol üzerindeki atomların sayısı, hem de optik yol üzerinde kalma süreleri artırılır (saniye mertebesine çıkarılır). Bunlar da metodun hassaslığını artırır. Ancak, böyle atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, atomik floresans spektroskopilerinde kullanıldığı halde atomik emisyon spektroskopisinde pek kullanılmaz.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune kullanılır. Böyle bir numune grafit bir kaba emdirilir. Orada önce düşük sıcaklıkta ısıtılarak çözücüsü uzaklaştırılır. Çözücüsü düşük sıcaklıkta buharlaştırılan numune grafit kabın sıcaklığı biraz daha yükseltilerek kül edilir. Kül etmeden sonra, akım aniden birkaç yüz ampere çıkarılarak sıcaklık 2000–3000 °C'ye yükseltilir. Böylece birkaç saniye içinde numune atomları optik yol üzerine çıkarılmış olur. Bu esnada numunenin içindeki madde de absorpsiyon veya floresans metoduyla tayin edilir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda numune kabı şekil 1.6.'de çukur bir grafit çubuk (üzeri oyuk) olabileceği gibi, aynı zamanda şekil 1.7.'deki gibi grafit bir tüp de olabilir.



Şekil 1.6. Grafit çubuktan numune kabı



Şekil 1.7. Grafit atomlaştırıcı tübün şematik olarak gösterilmesi

Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi bu grafit tüpün iki ucu açıktır. Ortasında numune konmasına ve gaz çıkmasına yarayan bir de delik vardır. Tüpün iç çapı yaklaşık 1 cm dir. Bu tüp kolaylıkla değiştirilebilir. Böyle bir cihazda ayrıca iki inert gaz dolaşım sistemi bulunur. Bunlardan biri dışarıdan kap içine girmesi muhtemel havayı dolayısıyla tüpün yanmasını önler. İkinci inert gaz ise, uçları açık olan tüpün iki ucundan da tüpe girer. İlk ısıtmadan önce tüpün içindeki havayı uzaklaştırır; ondan sonra da numunenin ısıtılması esnasında çözücü buharlarını dışarı atar. Bundan sonra sıcaklık aniden yükseltilir ve atomlar bu inert gazla bek alevine sürüklenir. Ancak bu esnada numunenin bir kısmı grafit tüpün gözenekleri arasında kalır. Bunun sonucu sinyal olması gerekenden daha zayıf olur. Bunu önlemek için grafit tüp içindeki grafit kabın yüzeyi *pirolitik karbonla* kaplanır ve böylece yüzeydeki gözenekler kapatılır. Bunun için, grafit numune kabı üzerinden yüksek sıcaklıkta inert bir gazla birlikte bir hidrokarbon, örneğin metan geçirilir. Metan bu sıcaklıkta bozunur. Bozunma sonucu meydana gelen karbon atomları numune kabının gözeneklerini kapatır. Böylece tüpün yüzeyi düzgün ve numuneyi emmeyen bir numune kabı elde edilmiş olur. Bununla çok daha iyi (tekrarlanabilir) sonuçlar alınır (Gündüz, 2001).

1.6.3.3. Monokromatör

Monokromatörün görevi, ışık kaynağının yaydığı, incelenen elementin emisyon hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır.

1.6.3.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Atomik absorpsiyonun incelendiği tüm spektral aralıkta yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Fotoçoğaltıcılarda çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında CsSb, görünür bölge için de Se veya CdSe katot kullanılır.

1.6.4. Girişimler

Atomik absorpsiyon metotlarında iki tür girişime rastlanır. Atomlaşma sonucu oluşan bazı katı parçacıkların kaynak ışığını saçması veya girişim yapan bir türün analitik sinyal ile çakışan bir dalga boyunda ışın absorplaması, spektral girişim yaratır. Öte yandan, atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal ürünlerin, analitik ışın absorplama özelliklerini etkilemesine ise *kimyasal girişim* adı verilir.

1.6.4.1. Spektral girişimler

Oyuk katot lambalarının çizgileri çok dar olduğu için, çakışan çizgilerden oluşan girişim çok ender olmaktadır. Buna karşın, iki çizgi arasındaki dalga boyu farkı 0.01 nm dolaylarında ise, böyle bir girişim oluşabilmektedir. Örneğin, alüminyumun 308.215 nm'de ölçümüne dayalı bir tayinde 308.211 nm'de absorpsiyon yapan

vanadyum girişime neden olmaktadır. Bununla birlikte böyle bir durumda alüminyum için, 309.27 nm gibi başka bir çizginin seçilmesi ile bu girişim giderilebilmektedir.

Moleküler yanma ürünlerinin geniş bantlar şeklinde ışın absorptasyonu veya parçacıkların ışını saçması da spektral girişim oluşturabilmektedir. Her iki olay da, geçen ışın demetinin şiddetini azaltmakta ve pozitif analitik hatalara yol açmaktadır. Bu ürünlerin kaynağı sadece kaynak yakıt/yükseltgen karışımı ise, alevine uygun bir tanık çözelti püskürtülerek absorptans ölçümlerinde düzeltme yapılabilmektedir. Daha büyük sorunlar ise absorptasyon veya ışın saçma olayının numune matriksinden kaynaklandığı durumlarda yaşanmaktadır. Bu tür girişimlerde, geçen ışın şiddeti (P) matriks bileşenleri tarafından azaltılırken, gelen ışın şiddeti (P⁰) etkilenmemektedir. Böylece absorptans değerlerinde ve konsantrasyonlarda artı yönde bir hata oluşmaktadır. Örneğin; toprak alkali karışımlarda baryum tayininde absorptasyona dayalı bir girişim görülebilmektedir. Atomik absorptasyon analizinde baryum için kullanılan dalga boyu, moleküler Ca(OH)₂ türünün neden olduğu geniş absorptasyon bandının ortasında yer almaktadır, dolayısı ile kalsiyum, baryum tayininde girişim yapmaktadır. Bu etki, yükseltgen olarak hava yerine diazot monoksit kullanılması ile giderilebilmektedir. Oluşan daha yüksek sıcaklık, Ca(OH)₂ türünü parçalamakta ve absorptasyon bandını yok etmektedir.

Titanyum (Ti), zirkonyum (Zr) ve tungsten (W) gibi kararlı oksitler oluşturan elementlerin derişik çözeltileri alevine püskürtüldüğünde atomlaşma ürünlerinin yol açtığı ışık saçılmasından dolayı spektral girişimler oluşabilmektedir. Anlaşıldığı kadarı ile kullanılan dalga boyundan daha büyük boyutlu metal oksit parçacıkları gelen ışını saçmaktadır. Fakat matriks ürünlerinin oluşturduğu spektral girişimlere sıkça rastlanmamakta ve bu tür girişimler yakıt/yükseltgen değeri ve sıcaklık gibi analitik parametrelerdeki değışmelerle yok edilebilmektedir. Diğer bir seçenek ise, girişime yol açtığı anlaşılan türü, numune matriksindeki konsantrasyonlardan daha yüksek konsantrasyonlarda tüm numune ve standart çözeltilere ilave etmektir; böylece numune matriksinin etkisi ihmal edilebilir düzeye getirilebilmektedir. Her çözeltiye katılan bu maddeye radyasyon tamponu denilmektedir.

1.6.4.2. Kimyasal girişimler

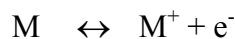
Çalışma şartlarının uygun bir biçimde seçilmesi ile kimyasal girişimler en aza indirilebilmektedir. Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Sonuç olarak düşük değerler elde edilmektedir. Buna örnek olarak, artan sülfür ve fosfat iyonu konsantrasyonu ile kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş gösterilmektedir; bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturmaktadır.

Zor buharlaşan ürünleri oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılması ile giderilmektedir. Diğer bir metotta ise, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan, katyon kullanılmaktadır. Bu katyonlara serbest bırakıcı reaktifler denmektedir. Örneğin, aşırı stronsiyum ya da lantan iyonlarının katılması, kalsiyum tayininde fosfat girişimini en aza indirmektedir. Burada, stronsiyum veya lantan zor buharlaşacak bileşik oluşumunda analitin yerini alarak girişim yapan türlerle birleşmektedir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engellemektedirler. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8- hidroksikinolin ve APDC (1-pirolidin-karboditioikasidin amonyum tuzu) dır. Örneğin, kalsiyum tayininde silisyum, fosfat ve sülfat girişiminin EDTA ile önlenildiği gösterilmiştir.

1.6.4.3. İyonlaşma etkileri

Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsenmemektedir. Ancak, yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksitin kullanıldığı yüksek sıcaklıklı alevde önemli ölçüde iyonlaşma görülmekte ve aşağıda verilen dengeye göre serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşmaktadır.



Burada M yüksüz atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^+ türünün spektrumu M'nin spektrumundan tamamen farklıdır; bu durum iyonlaşmada düşük sonuçlar alınmasına sebep olmaktadır. İyonlaşma olayının, serbest elektronun ürünlerden biri olduğu bir denge şeklinde görülmesi, analit atomlarının iyonlaşmasının, alevde bulunan diğer kolayca iyonlaşabilen metallerin varlığından doğrudan etkilendiği anlamına gelmektedir. Böylece, ortamda sadece M türleri değil de B türleri de bulunuyorsa ve B türleri aşağıdaki gibi iyonlaşıyorsa, B'nin oluşturduğu elektronların etkisi ile M'nin iyonlaşması da azalmaktadır.



Analit iyonlaşmasından doğan hatalar genellikle bir iyonlaşma bastırıcısı katılarak giderilebilmektedir; bu karışım aleve yüksek konsantrasyonlarda elektron verilmesini sağlamakta, sonuçta analitin iyonlaşması bastırılmaktadır. Potasyum tuzları, bu elementin düşük iyonlaşma enerjisi nedeni ile çoğunlukla iyonlaşma bastırıcısı olarak kullanılmaktadır (Skoog vd, 1999).

1.7. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Genel olarak eser analiz çalışmalarında üç ayrı ayırma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlar:

- i. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır. (Makro-mikro ayırma),
- ii. Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır. (Mikro- Makro ayırma),
- iii. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro- Mikro ayırma).

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilmektedir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser analizde daha yaygın kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerine girişimleri (Spektral girişimler gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur.

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin tayin yöntemine sağladığı avantajlar şöyledir;

- i. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- ii. Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılır.
- iii. Küçük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- iv. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
- v. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- vi. Seçimlilik artar.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanım verimi, R'dir. Geri kazanım verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.(Bağ, 1998)

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal olan, R değerinin %100 olmasıdır, fakat pratikte %99'dan büyük geri kazanım verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise, zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$). Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M}$$

Burada;

M : Matriks,

T : Söz konusu eser elementi gösteren indisler,

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin derişimi,

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası T ve M'nin derişimi

Eser elementlerin zenginleştirilmesi sırasında kullanılan en yaygın yöntemler şunlardır (Bağ, 1998).

1.7.1 Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde yoğun olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde metal iyonları bir toplayıcı çökelek yardımıyla birlikte çöktürülmekte, çökelek uygun bir çözücüde küçük hacimde çözüldükten sonra, son çözeltideki metal konsantrasyonları AAS, ICP-MS gibi bir enstrümantal yöntemle tayin edilmektedir (Özcan vd, 2001). Birlikte çöktürme vasıtası olarak; hafniyum, alüminyum, demir(III), magnezyum ve indiyum (III) hidroksitleri, kobalt, bakır ve demir (III)'ün pirolidinditiyokarbamatları (APDC), nikel ve çinko-DDTC, mangan dioksit, kalsiyum florür gibi birçok toplayıcı veya taşıyıcı bu amaçla kullanılmış ve halen kullanılmaktadır (Tokaloğlu vd, 2001). Birlikte çöktürme yaygın olarak doğal suların analizlerinde kullanılmaktadır (Saraçoğlu vd, 2002).

1.7.2. Solvent ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu basit, hızlı, kolay, matriks etkilerini bertaraf etmesi, örnek ve standartlar için matriks normalizasyonu sağlaması nedeniyle eser metal zenginleştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemde metaller organik bir ligant ile kompleks oluşturarak belirli pH'da uygun bir çözücü ile alınır. Bu amaçla kullanılan ligantlar, β -Diketonlar, 8-hidroksi kinolin ve türevleri, oksimler, nitrozo fenoller, ksantatlar, ditiyooller ve ditiyokarbamatlardır.

Solvent ekstraksiyonu tekniği ile eser metallerin zenginleştirilmesi yaygın olarak kullanılmasına rağmen bazı eksik yönleri bulunmaktadır. Bunlar birkaç madde halinde sıralanabilir.

1. Fazların ayrılması tam olarak sağlanmaz.
2. Yüksek hacimlerde çalışmak zordur.
3. Sürekli ekstraksiyon imkânı yoktur (kolon kullanılması gibi).
4. Bazı metal şelatların organik çözücülerdeki dayanıklılığı düşüktür.

1.7.3. Elektrolitik zenginleştirme

Çeşitli çözeltilerden ağır metallerin elektroliz yöntemleri ile ayrılması eser miktarlar için oldukça uygundur. Elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer bazı deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesine etki eder.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle potansiyel kontrollü elektroliz ve sıyırma yöntemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Bağ,1998).

1.7.4. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde adsorbent üzerine analit iyonları adsorbe edilir ve daha sonra uygun bir elüat yardımı ile desorbe edilir. Metal belirlemesi bu çözeltide yapılır. Yöntem, adsorbentin çözelti ortamına ilavesi ile (Batch yöntemi) veya adsorbentin bir kolona doldurulması (kolon yöntemi) ile gerçekleştirilir. Katı faz ekstraksiyonunda aktif karbon, Amberlit XAD reçineleri, HP-20 reçinesi, fulllorenes, naftalin gibi sorbentler çeşitli matrikslerden ağır metal iyonlarının eser miktarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, solvent ekstraksiyonuna kıyasla basit ve hızlı ekstraksiyon sistemi, kolay adapte edilebilen zenginleştirme ve akış enjeksiyon (flow injection) analiz tekniği ile eser metal iyonlarının belirlenebilmesi gibi pek çok avantajlara sahiptir. Yüksek konsantrasyon faktörüne ve büyük hacimlerde çalışılmasına olanak sağlar (Saraçoğlu vd, 2002).

Ayrıca son yıllarda katı faz ekstraksiyonunda, sepiolit veya silika üzerine immobilize edilmiş mikroorganizmalarda, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.7.4.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına *adsorpsiyon*, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına *desorpsiyon*, katıya *adsorplayıcı* (*adsorbent*), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise *adsorplanan* (*adsorban*) adı verilir.

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.

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar:

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözünmüş bir maddenin çözünürlük derecesi iki sürücü gücün birincisinin şiddetinin saptanmasında önemli bir etkidir.

Adsorpsiyonda ikinci ana sürücü güç katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır (Weber, 1972; Sarıkaya, 1993; Gönen, 2000).

1.7.4.2. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1.7.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu)

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbat katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır.

1.7.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir.

1.7.4.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. İyon değişimi, katılar ve

elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilir (Weber, 1972; Treybal, 1981; Oguz, 1986; Metcalf ve Eddy, 1991 Gönen, 2000).

1.7.4.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyonu etkileyen bazı temel faktörler aşağıda özetlenmiştir.

1.7.4.3.1. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hidronyum ve hidrsoksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkilidir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

1.7.4.3.2.Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

1.7.4.3.3.Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

1.7.4.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar.

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Harward vd, 1964; Ross vd, 1964; Humphrey vd, 1973; Hassler, 1974; Oğuz, 1986; Aksu, 1988; Gönen, 2000).

Çok bileşenli sistemlerde ise yukarıdaki faktörlere ek olarak karışımdaki kirleticilerin türü, sayısı ve derişim düzeyleri adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdendir (Aksu vd, 1999; Gönen, 2000).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Yapılan Çalışmalar

Dressler vd (1998), matriks ayırma ve Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb, Bi iyonlarının zenginleştirilmesini, HNO₃ içindeki O,O- dietil ditiyofosforik asitin amonyum tuzunun çözeltisi ile kompleks oluşturduktan sonra bu kompleksin, bir mini kolondaki silikaya immobilize edilmiş C₁₈ üzerine tutunmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca akış enjeksiyon sistemiyle birleştirilmiş ICP-MS ile bu metallerin tayinlerini yapmışlar ve standart referans materyaller ile uygulamalar gerçekleştirmişlerdir ve As hariç, çalışılan diğer elementlerde başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

Saraçoğlu vd (2002), Amonyum pirolodinditiyokarbomat ile muamele edilmiş Chromosorb 102 reçinesi kullanarak, katı faz ekstraksiyonu ile hamur kabartma tozları ve karbonatlardaki; Cu, Fe, Pb, Cd, Co ve Ni miktarını zenginleştirdikten sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tespit etmişler ve % 95 geri kazanım sağlamışlardır.

Ojeda vd (2003), Pt'un elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinde belirlenmesi için on-line akış enjeksiyon zenginleştirme sistemi geliştirmişlerdir. GF- AAS'nin otomatik örnekleyici sisteminin kılcal borusunun uç kısmına mikro kolon yerleştirilmiş ve mikro kolon silika jel üzerine tutturulmuş 1,5-bis(di-2-piridil) metilen tiyokarbohidrazid ile doldurulmuştur. Bu madde Pt(IV) için seçici bir adsorbentdir ve örnek içindeki Pt(IV)'ü tutarak biriktirir, matriks bileşenleri ise kolonu terk eder. Daha sonra kolondan önce saf su ardından 2 M HNO₃ çözeltisi geçirilmiş ve asitte çözünen Pt(IV) grafit tüpe enjekte edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 41.7'dir. Geliştirilen yöntem, standart materyallere, toprak ve su numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Kendüzler ve Türker (2003), Cu(II) iyonlarını 1-nitrozo-3,6-disülfonikasit-2-naftol ile kompleks haline dönüştürdükten sonra, kompleksi içeren çözeltiyi belirlenen en uygun şartlarda Ambersorb 572 içeren kolondan geçirmişler ve kolonda katı fazda tutunan bakır kompleksi, yine belirlenen uygun bir çözelti ile kolondan

geri kazanılmıştır. Kazanılan bakırı, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. En uygun zenginleştirme şartlarının belirlenmesi için, örnek çözeltinin pH'sı, hacmi, akış hızı, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin cinsi, konsantrasyonu ve hacmi gibi parametrelerin geri kazanım verimine etkilerini araştırmışlardır. Geliştirilen zenginleştirme yöntemini çeşme, ırmak ve termal su örnekleri ile çay ve alüminyum folyo örneklerine başarılı bir şekilde uygulamışlardır.

Pourreza ve Mousavi (2004), kadmiyumu zenginleştirmek amacıyla alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) belirlenmek üzere, basit ve duyarlı bir katı faz ekstraksiyonu uygulamışlardır. Bu amaçla kolonda Cd(II) iyonu ile KI tepkimesinden $[CdI_4]^{-2}$ kompleksini oluşturmuşlar ve oluşan bu anyonik metal kompleksin, naftalin-metiltrioktilamoniyum klorür adsorbenti üzerinde zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Optimum şartları belirlemek amacıyla pH, KI konsantrasyonu, akış hızı, numune çözeltisinin hacmi, yabancı iyonların etkisinin geri kazanım verimine etkisini araştırmışlardır.

Narin vd.(2004) Amberlite XAD-1180 destek maddesi üzerine toprak metaller ve eser metaller için iyi bir metal indikatörü olan Pirakatekol violet immobilize ederek, şelat yapıcı reçine hazırlamışlardır. Bu reçine kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile eser alüminyum zenginleştirilmiş ve atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin yapılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Ayrıca bu yöntem ile doğal sulara, diyaliz sıvılarında, şarap numunelerinde ve farklı referans materyallerdeki alüminyum miktarları belirlenmiştir. Su numunelerinde % 95- % 105 arasında geri kazanım sağlamışlardır.

Guo vd. (2004) 2-(metil tiyo) anilin ile fonksiyonalize edilmiş amberlite XAD-2 reçinesi üzerinde Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn metallerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Kullanılan bu reçinenin metal tutucu kısımlarının merkaptto grupları olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; bu reçine, yeterli derecede kararlılık ve en az 15 kez kullanım imkânı sağlamıştır. Yine bu çalışmada, zenginleştirmeye elektrolitlerin ve katyonların etkileri incelenmiştir. Kullanılan metodun duyarlılığı, standart ekleme yöntemi ve standart nehir sediment materyalinin analizi ile test edilmiştir. Geliştirilen yöntemin, kaynak sularında ve nehir sularında Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn analizlerinde kullanılabilmesi öngörülmüştür.

Tüzen ve Soylak (2006) batokuprodissülfonik asiti indiyum iyonlarının şelatlarını hazırlamak için kullanmışlardır. Hazırladıkları bu şelatları Chromosorb 108 reçinesi üzerinde zenginleştirme şartlarını ve çeşitli iyonların adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Geliştirilen bu yöntemle; su, toprak, sediment ve metalik çinko gibi gerçek numunelerden indiyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. Adsorbentin kapasitesini 3.78 mg In/g reçine olarak bulmuşlardır. Su numunelerinde % 95- % 105 arasında indiyum geri kazanımı sağlamışlardır.

2.2. Mikroorganizmalar ile Yapılan Katı Faz Ekstraksiyonu Çalışmaları

Mameri vd (1998), batch yöntemi ile *Streptomyces rimosus* biyokütlesi ile sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının biyosorpsiyon şartlarını incelemişlerdir. Elde edilen optimum şartlarda biyokütlenin kapasitesinin $30\text{mg Zn}^{+2}/\text{g}_{\text{biyokütle}}$ olduğu bulunmuş fakat biyokütle 1 M NaOH çözeltisi ile kimyasal işleme tabi tutulduğu zaman biyosorpsiyon kapasitesinin $80\text{mg Zn}^{+2}/\text{g}_{\text{biyokütle}}$ ulaştığını görmüşlerdir.

Blanco vd (1999), polisülfon ve epoksi reçine üzerine immobilize edilmiş siyanobakteri (*Phormidium laminosum*) ile sulu çözeltilerde bulunan Cu(II), Fe(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Kuru biyokütle kullanılan denemelerde metal biyosorpsiyon oranında azalma olduğu gözlenmiş ve bu sonuçtan biyosorpsiyon prosesinin, biyokütle tanelerinin ıslaklığına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca biyokütle tanelerinin boyutunun azaltılması durumunda metal biyosorpsiyonunda artış gözlenmiştir. 0.1 M HCl çözeltisi ile adsorplanmış metalin tamamen desorplandığı görülmüştür. Polisülfon biyokütle taneciklerinin en az 10 defa biyosorpsiyon-desorpsiyon işleminde biyosorpsiyon kapasitesinde azalma olmadan kullanılabileceğini gözlemişlerdir. Fakat epoksi reçinenin 10 kullanımdan sonra, SEM analizleri sonucunda fiziksel zarar gördüğünü tesbit etmişlerdir.

Bağ vd (2000), hamur mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücrelerini sepiolit üzerine immobilize ederek Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrılması ve zenginleştirilmesini incelemişlerdir. pH, adsorbent miktarı, akış hızı ve numune hacmi gibi faktörlerin ayrılma ve zenginleştirme verimine etkilerini incelemişlerdir. Cr(III) için pH:2’de maksimum değer elde ederken, bu pH’da Cr(VI) için minimum

değer elde edilmiş ve bu sonuçlardan yararlanarak Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesini yapmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi Kızılırmak nehir suyunda Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulamışlardır.

Bağ vd (2000), *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitin adsorbent olarak kullanıldığı bir kolonda Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd elementlerinin zenginleştirme şartlarını incelemişler ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin etmişlerdir. *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitte geri kazanım verimine pH'nın, eluent türü ve hacminin, çözelti akış hızının, adsorbent miktarının etkisi incelemişler ve optimum değerleri belirlemişlerdir. *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitte Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd elementlerinin geri kazanım verimi %95 güven seviyesi ile sırasıyla %99.1±0.6, %98.2±0.6, %98.1±0.5, %97.2±0.8 ve 98.2±0.4 olarak bulmuşlardır. Geliştirilen yöntemi, standart referans numunelerde eser element tayinine uygulamışlardır.

Aksu vd (2002), endüstriyel atık sularda bulunan krom (VI) nın, granüler aktif karbona adsorpsiyonu ve Mowital® B30H reçinesine immobilize edilmiş aktif çamura biyosorpsiyonunu sürekli çalışan dolgulu kolonda incelemişlerdir. Batch sistemde pH belirlenmiş ve bu pH da akış hızı ve krom (VI) konsantrasyonunun etkisi dolgulu kolonda karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Batch sistemde Cr(VI) nın her iki adsorbent/biyosorbente adsorpsiyonunda optimum pH değeri aynı ve 1 olarak saptanmıştır. Belirlenen 0.8 mL/dk optimum akış hızında, Cr(VI) konsantrasyonunun 500 mg/L'ye kadar artışıyla her iki sorbent için de toplam adsorplanan miktarın arttığı gözlenmiştir. Cr (VI) konsantrasyonu 50 -500 mg/L arasında değişirken aktif karbon için 71.8–135.8mg/g, immobilize biyokütle için ise 15.3–18.5 mg/g aralığında Cr(VI) iyonu adsorplanmıştır.

Rho ve Kim (2002), dört *Streptomyces* izolat türünün ağır metal adsorpsiyonlarının karşılaştırılmasını yapmıştır. Bu test zincirleri arasında *Streptomyces viridochromogenes* en fazla metal bağlama aktivitesi göstermiştir. Adsorpsiyon potansiyeli, Zn>Cu>Pb>Cd şeklinde gözlenmiştir. Metal adsorpsiyon reaksiyonlarının oldukça hızlı, pH'ya bağımlı, mikroorganizmaların büyüme süresinden bağımsız, ayrıca; hücre duvarı bileşenleri ile ağır metal iyonları arasındaki fiziko-kimyasal reaksiyonlara bağlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Ferraz vd (2004), *Saccharomyces cerevisiae* kullanarak su numunelerinden, Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması şartlarını incelemişlerdir. Bu amaçla adsorpsiyon süresi, metal başlangıç konsantrasyonu, eluent türü (H₂SO₄, HNO₃, HCl, CH₃COOH ve EDTA) ve konsantrasyonları parametre olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon süresi olarak 30 dakika, eluent olarak H₂SO₄ ve biyokütlenin yüksek asit konsantrasyonlarında zarar görmesini en aza indirmek için H₂SO₄ konsantrasyonunu 0.1 M olarak belirlemişlerdir

Baytak ve Türker (2004) katı destek üzerine bir bakteri olan *Agrobacterium tumefaciens* immobilize ederek Fe(III), Co(II), Mn(II) ve Cr(III) iyonlarının zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Destek maddesi olarak Amberlit XAD-4 polimeri kullanmışlardır. Çalışmada kolon tekniği kullanılmış ve optimum pH, adsorbent miktarı, numune hacmi, çözelti akış hızı şartlarında örnek çözeltiler kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan iyonlar yine belirlenen en uygun çözücü ile geri alınarak daha küçük hacimde toplanmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemi çeşitli su örneklerine, peynir altı suyu tozu, bebek maması ve metal alaşımlara uygulamışlar. İncelenen elementler %10'dan küçük bağıl hata ile tayin edilmiştir.

Tsuruta (2005) kolon kullanılarak mikroorganizmalar tarafından, lityumun uzaklaştırılması ve geri kazanılmasını incelemiştir. Yaptığı bu çalışmada bakteri, actinomyces, mantar ve mayalardan oluşan 63 türün 70 zinciri arasında en yüksek lityum tutma yeteneği olan türü belirlemiştir. Bir gram pozitif bakteri olan *Arthrobacter nicotianae* ile maksimum sonuçlar elde etmiştir. Serbest mikroorganizmaların kolonda tıkanmalara yol açması ve tekrar kullanılamaması nedeniyle *Arthrobacter nicotianae*'yi, poliakrilamit jel üzerine immobilize ederek kullanmıştır. Çalışmalarında kuru hücrenin gramı başına maksimum 126 µmol lityum adsorplanmış ve adsorplanan lityum 1 M HCl çözeltisi ile geri kazanılmıştır.

Soylak vd (2006), *Aspergillus fumigatus* immobilize edilmiş diapon HP-2MG reçinesini adsorbent olarak kullanarak Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile biyosorpsiyonunu ve geri kazanım şartlarını incelemişlerdir. Mikroorganizmanın miktarı, eluent tipi, akış hızı ve pH için optimum değerler belirlenmiştir. Bulunan optimum pH'da yalnızca diapon HP-2MG reçinesi kullanmışlar ve %80'nin altında geri kazanım elde etmişlerdir. Yine aynı

pH'da yalnızca *Aspergillus fumigatus* kullanarak % 60'ın altında geri kazanım elde etmişlerdir. Diapon HP-2MG üzerine immobilize edilmiş *Aspergillus fumigatus* ile %95'in üzerinde geri kazanım elde etmişlerdir ve elde edilen bu sonucun, yukarıda bahsedilen sonuçların bir kombinasyonu olduğuna kanaat getirmişlerdir. Geliştirilen yöntemi, çeşitli doğal sulara ve standart referans numunelere uygulamışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Bu çalışmada GBC Avanta Sigma 906 Model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmış olup çalışılan elementler için çalışma koşulları çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. FAAS Cihazındaki Analizler İçin Çalışma Koşulları

FAAS Çalışma Koşulları	Ni	Cd	Zn
Dalga Boyu (nm)	232.0	228.8	213.9
Lamba Akımı(mA)	5.0	4.0	5.0
Bant Genişliği(nm)	0.2	0.2	0.5
Işık Kaynağı	Oyuk Katot	Oyuk Katot	Oyuk Katot
Yakıt Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Hava/Yakıt Oranı(L/min)	12/2	12/2	12/2

3.1.2. pH metre

Deneylerde çözeltinin pH’sını ayarlamak için WTW marka 720 model pH metre kullanılmıştır.

3.1.3. Peristaltik pompa

Çözeltilerin akış hızını ayarlamak amacıyla ATTO marka AC-2110 model, debi ayarlı peristaltik pompa kullanılmıştır.

3.1.4. Adsorpsiyon kolonu

Deneylelerde üst kısmına 250 mL hacimli hücre yerleştirilebilen 10 cm boyunda 1 cm apındaki cam kolonlar kullanıldı. Kolonun en alt kısmına 1 cm yüksekliğinde cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğunun üzerine deneysel olarak bulunan miktarda mikroorganizma yerleştirilmiş sepiolit yerleştirildi.

3.2. Reaktif özelteler ve Hazırlanmaları

Deneylelerde kullanılan reaktifler damıtık su, standart metal özelteleri, hidroklorik asit ve amonyaktır. Hazırlanan özelteler polietilen şişelerde saklanmıştır.

3.2.1. Stok Standart metal iyonu özelteleri; 1000 mg/L'lik

Merck marka 1000 mg/L'lik standart Ni, Cd ve Zn özelteleri kullanılmıştır.

3.2.3. Standart metal iyonu özelteleri; 100 mg/L'lik

Madde 3.2.1.'de bahsedilen stok özeltelerden seyreltilerek 100 mg/L'lik standart özelteler hazırlanmıştır. Bu amala standart metal özeltelerinin (Madde 3.2.1) seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.4. Hidroklorik asit özeltisi; 0.5 M'lık

% 37'lik (d:1.19 g/mL) hidroklorik asit özeltisinden 4.15 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi; 1 M'lık

% 37'lik (d:1.19 g/mL) hidroklorik asit çözeltisinden 8.30 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Nitrik asit çözeltisi; 0.5 M'lık

%65'lik (d:1.41g/mL) nitrik asit çözeltisinden 3.44 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.7. Nitrik asit çözeltisi;1 M'lık

%65'lik (d:1.41g/mL) nitrik asit çözeltisinden 6.88 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.8. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, konsantrasyon ile absorbands arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede üst sınır Ni için 5, Cd için 1.8 mg/L, Zn için 1.6 mg/L olacak şekilde standart çözeltilerin (Madde 3.2.1) seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.9. Numune çözeltileri

Ni için 0.30, Cd için 0.18 ve Zn için 0.15 mg/L'lik 100'er ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla standart element çözeltilerinden (Madde 3.2.3) Ni için 0.30 mL, Cd için 0.18 mL ve Zn için 0.15 mL alınarak damıtık su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

3.3. Sepiolit

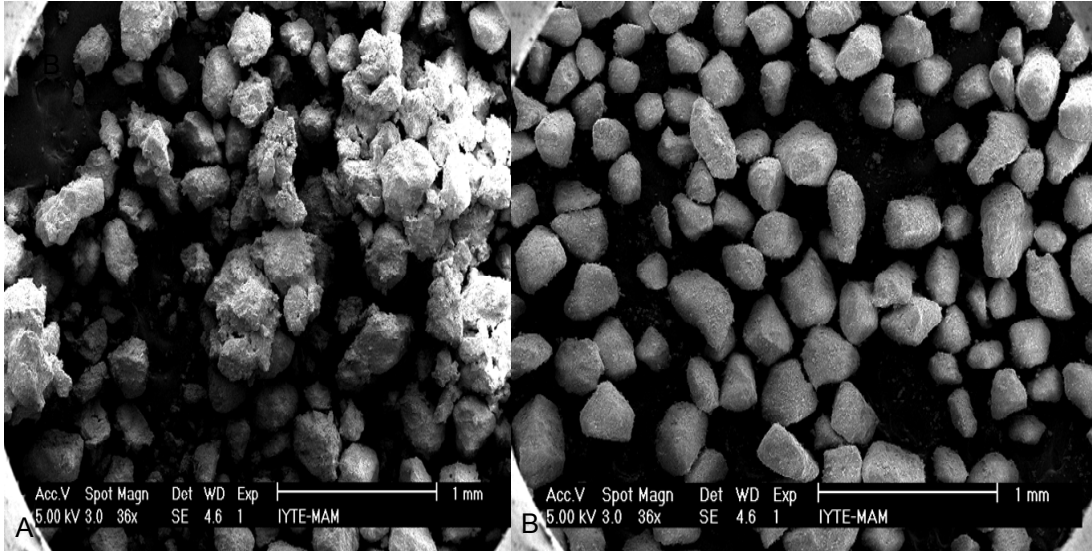
Çalışmamızda, Eskişehir merkez ilçedeki işletme atölyelerinde Türk taciri olarak da bilinen kahve renkli sepiolit kullanıldı. ASTM standartlarına sahip elekler kullanılarak kesikli sarsmalı elek analizi yapıldı ve bu elek analizi sonucuna göre 100 mesh sepiolit kullanıldı.

3.4. Mikroorganizmaların Hazırlanması

Çalışmada kullanılan mikroorganizma *Streptomyces albus* subsp. *albus* **CIP 104432^T** Pasteur Enstitüsü Kültür Koleksiyonundan (Collection de l'institute Pasteur, Paris-Fransa) temin edilmiştir. Yeast-Malt-Ekstrakt agar (ISP2) besiyerinde 28 °C'de 14 günlük inkübasyon sonucu hazırlanmıştır. 0.1M HCl ile muamele edilen hücreler 80 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra denemelerde kullanılmıştır.

3.5. Mikroorganizmaların İmmobilizasyonu

2 g sepiolit ile 150 mg ölü ve kuru mikroorganizma karıştırıldı. Karışım 2 mL damıtık saf su ile ıslatılıp 105 °C'de 20 dakika süreyle kurutuldu. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı ve suyu tamamen giderilerek sabit tartıma getirildi. Elde edilen mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit, eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Şekil 3.1.A ve Şekil 3.1.B'de sepiolit ve mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitin SEM analizleri verilmiştir.



Şekil 3.1 A. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit

Şekil 3.1 B. Sepiolit

3.6. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması

Kolondaki adsorpsiyon çalışmalarında üstde yaklaşık 250 mL'lik haznesi bulunan 10 cm yüksekliğinde 1 cm çapındaki cam kolon kullanıldı. Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça (~1 cm yüksekliğinde) cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğunun üzerine önceden hazırlanıp kurutulmuş mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitten 0.15 g yerleştirildi. Kolondan önce 1M HCl çözeltisi geçirildi. Daha sonra kolon birkaç kez saf su ile yıkandı ve çalışılan pH ya şartlandırıldı.

3.7. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan numune çözeltileri (Madde 5.2.9) kolonlardan belirli bir hızda süzölmüştür. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit üzerinde adsorbe olan elementleri geri almak için 10 mL'lik nitrik asit çözeltisi (Madde 5.2.7) kullanılmış

ve süzüntü 10 mL'lik ölçülü balonlara toplanmıştır. Analiz sonucunda teorik olarak bulunması gereken element konsantrasyonu (%100 geri kazanımın sağlanması halinde), Ni için 3, Cd için 1.8 ve Zn için 1.5 mg/L'dir. Hesaplanan teorik konsantrasyon ile AAS'de analiz sonucu bulunan derişim değerleri kullanılarak geri kazanım verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Geri Kazanım Verimi} (\%R) = \frac{\text{AAS ile Bulunan Element Konsantrasyonu (mg/L)}}{\text{Teorik Olarak Bulunması Gereken Konsantrasyon (mg/L)}} \times 100$$

AAS ile Ni, Cd ve Zn analizleri esnasında örnekler alevde dağılımın düzgün olması ve sağlıklı sonuç vermesi için cihazda gerekli ayarlamalar yapılarak en uygun şartlar sağlanmıştır (tablo 3.1). Her bir örnek cihaza verildikten sonra 2'şer dakika beklenmiş ve örnekler 2 saniyelik periyotlarda üç kez okutulmuştur.

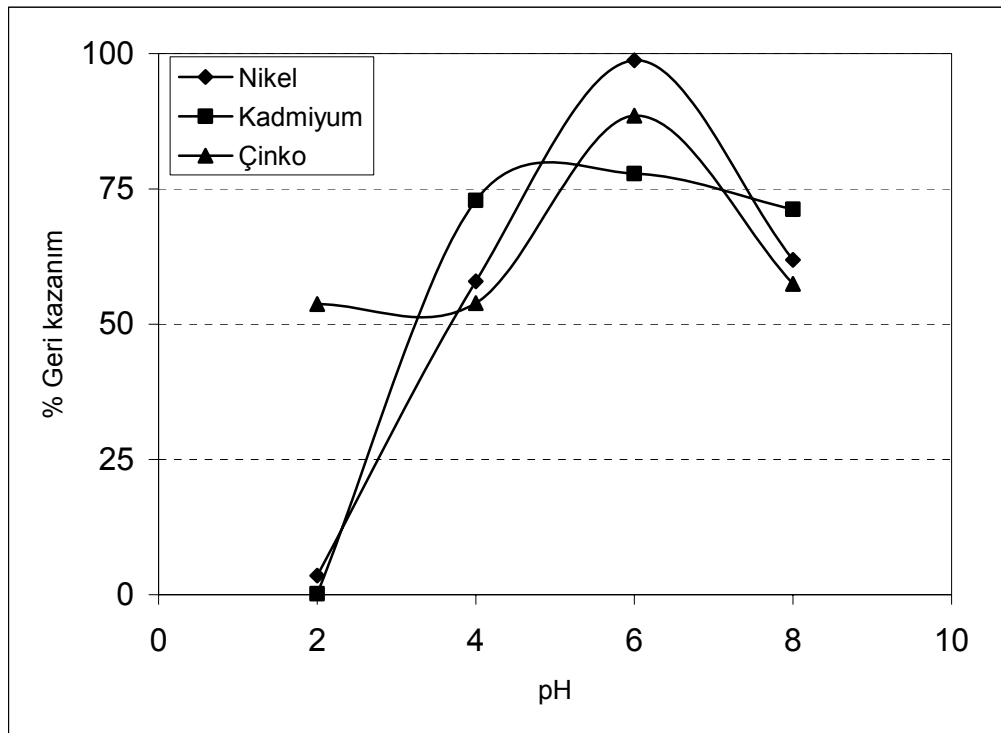
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada öncelikle, her bir element için maksimum geri kazanım veriminin sağlandığı pH'lar belirlendi. Sonra, mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisi incelendi. Maksimum geri kazanım veriminin sağlandığı pH'lar ve uygun adsorbent miktarı belirlendikten sonra, geri kazanım verimini etkileyebilecek; sırasıyla eluent türü ve hacmi, numune çözeltisinin akış hızı, çözelti hacminin etkisi incelendi. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda mikroorganizma immobilize edilmemiş sepiolit ile elementlerin geri kazanım verimi incelendi. Batch yöntemi ile mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

4.1. pH'nın Geri Kazanım Verimine Etkisi

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitte, maksimum geri kazanım veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla her bir element için pH'ları 2–8 aralığında olan bir seri numune çözeltileri hazırlandı. pH değeri 9'un üzerine çıktıktan sonra metaller çökmeye başladığı için pH en fazla 8'e ayarlanmıştır. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak çözeltileri kullanılarak pH metre yardımı ile yapıldı. Kolonda tutunan elementleri geri almak için, önce 1M HNO₃ çözeltisi (Madde 5.2.7) denendi. 1 M HNO₃ çözeltisinin yetersiz olduğu durumlarda 1M HCl çözeltisi (Madde 5.2.5) kullanıldı. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte pH'ya bağlı olarak elde edilen geri kazanım verimleri şekil 4.1'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte nikel, kadmiyum ve çinko için pH:6'da maksimum geri kazanım verimi bulunmuştur. Bundan sonraki deneylerde kullanılan numune çözeltilerin pH'sı 6 ya ayarlanmıştır.

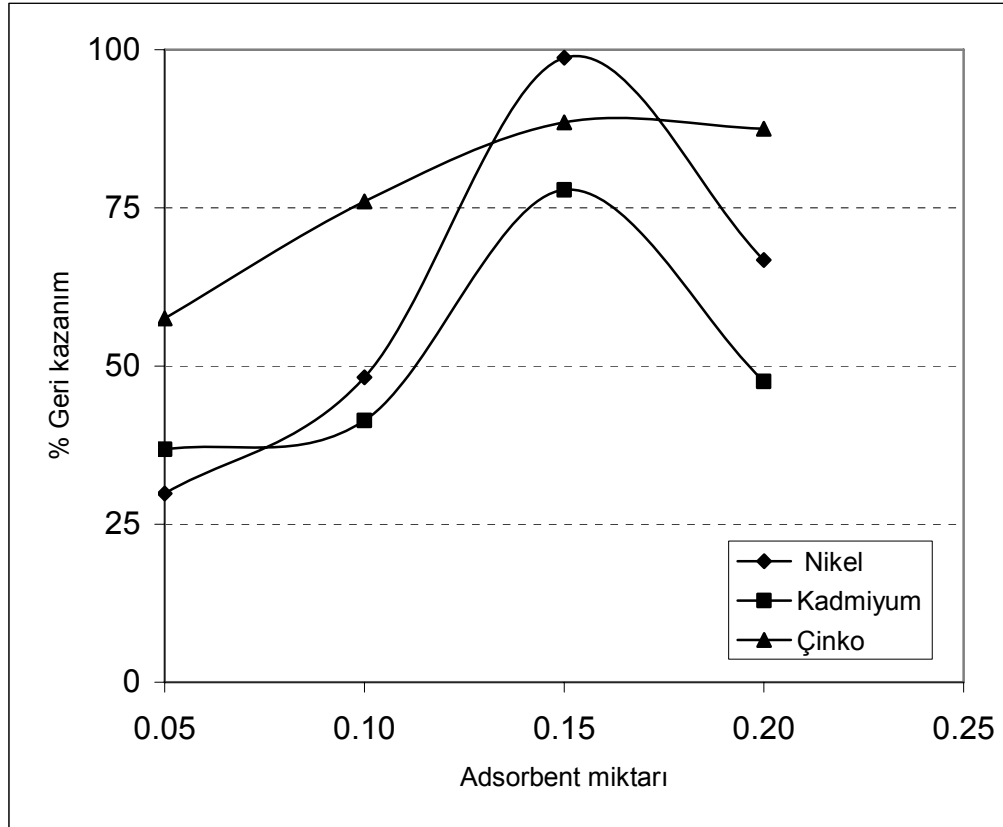


Şekil 4.1. Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitte pH'nın geri kazanım verimine etkisi

4.2. Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolit Miktarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisini incelemek amacıyla, numune çözeltileri (Madde 5.2.9) daha önce belirlenen optimum pH'da 0.05, 0.1, 0.15 ve 0.20 g mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit içeren kolonlardan süzülde ve sonra elue edildi. 0.20 gramdan daha fazla adsorbent kullanılması halinde, kolonda tıkanmalar meydana geldi ve sıvı akışı engellendi. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitin miktarı artırıldığında geri kazanım veriminde önce artış, ardından azalma gözlenmiştir. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisi şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Bulunan sonuçlara göre, geri kazanım verimi Ni, Cd ve Zn için 0.15 g adsorbente kadar artmıştır. Bu değerlerden daha büyük değerlerde ise azalma gözlenmiştir. Bundan sonraki deneylerde 0.15 g adsorbent kullanılmıştır.



Şekil 4.2. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisi

4.3. Eluentin Geri Kazanım Verimine Etkisi

Eluentin cinsi, konsantrasyonu ve hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla nitrik asit (Madde 3.2.6 ve Madde 3.2.7) ve hidroklorik asit (Madde 3.2.4 ve Madde 3.2.5) çözeltileri denenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolit için eluentin geri kazanım verimine etkisi

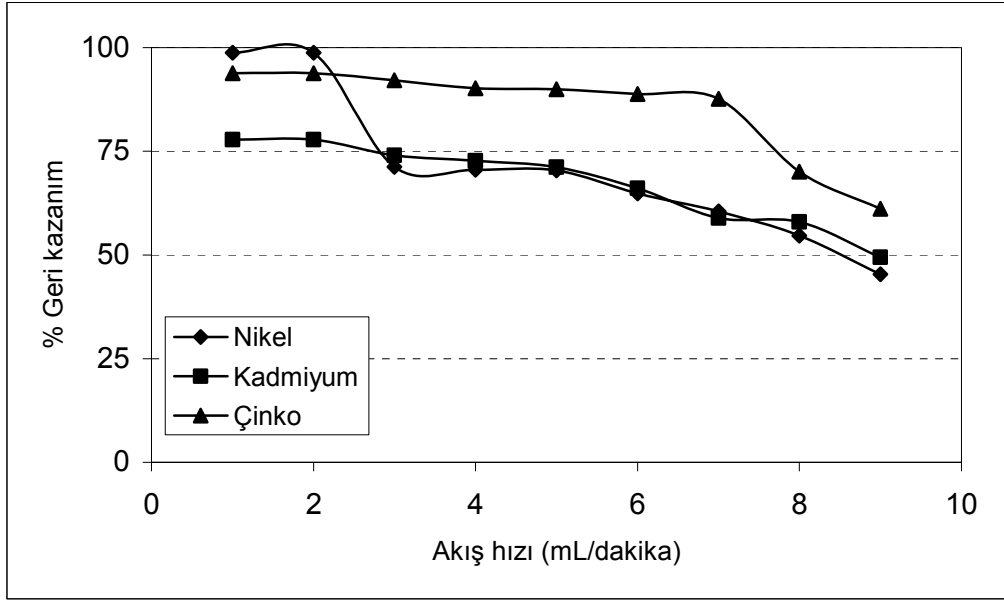
Eluentin türü	Konsantrasyon (mol/L)	Hacim (mL)	%R±s		
			Ni	Cd	Zn
HNO ₃	0.5	5	38.45±0.28	38.86±0.11	53.96±0.58
		10	76.50±0.12	55.88±0.15	57.66±0.87
		15	83.55±1.32	62.75±1.47	77.90±1.54
HNO ₃	1.0	5	59.46±0.07	40.19±0.46	82.00±0.21
		10	98.73±0.54	77.83±0.30	88.53±0.41
		15	92.65±1.01	75.08±1.54	85.30±0.61
HCl	0.5	5	37.36±0.30	34.16±0.09	42.50±0.30
		10	66.95±0.66	39.50±0.48	44.06±0.67
		15	79.60±0.56	35.60±0.06	56.90±2.04
HCl	1.0	5	49.56±0.36	50.70±0.03	58.66±0.08
		10	77.85±0.82	60.22±0.34	93.80±0.47
		15	84.43±0.36	68.75±0.29	90.30±0.71

Sonuçlar incelendiği zaman görülmektedir ki; Ni, Cd ve Zn için asit konsantrasyonu arttıkça geri kazanım veriminin de arttığı gözlenmektedir ayrıca Ni ve Cd için 1 M'lık HNO₃ çözeltisi ile optimum değerler elde edilirken Zn için ise 1 M'lık HCl çözeltisinde optimum değer elde edilmektedir.

4.4. Çözelti Akış Hızının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, numune çözeltileri (Madde 3.2.9), daha önce belirlenen optimum şartlarda (pH, adsorbent miktarı) mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit içeren kolonlardan peristaltik pompa yardımıyla 1-9 mL/dakika aralığında süzüldü ve sonra elue edildi.

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitte, çözelti akış hızının geri kazanım verimine etkisi şekil 4.3'de verilmiştir.

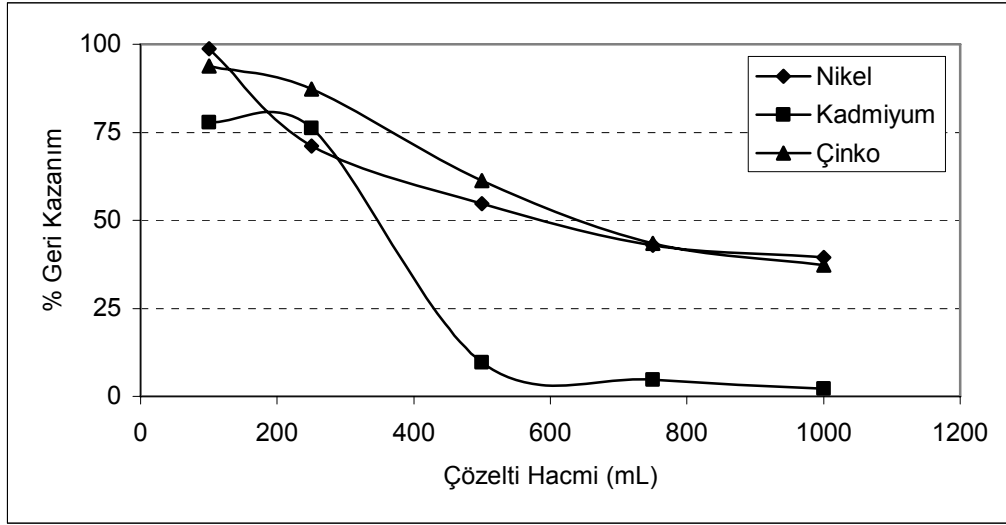


Şekil 4.3. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte çözelti akış hızının geri kazanım verimine etkisi

4.5. Çözelti Hacminin Geri Kazanım Verimine Etkisi

Çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla Ni için sırasıyla 0.12, 0.06, 0.04, 0.03 mg/L'lik iyon içeren; Cd için sırasıyla 0.072, 0.036, 0.024, 0.018 mg/L'lik iyon içeren; Zn için sırasıyla 0.06, 0.03, 0.02, 0.015 mg/L'lik iyon içeren 100, 250, 500, 750, 1000 mL'lik numune çözeltileri hazırlanarak kolondan daha önce belirlenen optimum hızlarda süzüldü. Kolonda tutunan elementler, daha önce belirlenen uygun asit çözeltilerinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanıldı. Çözeltideki metaller AAS ile tayin edilerek geri kazanım verimleri hesaplandı.

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitte, çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi

4.6. *Streptomyces albus* İmmobilize Edilmiş Sepiolit ile Bulunan Optimum Şartlarda, Sepiolit ile Yapılan Deneyle

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolit ile elde edilen optimum şartlarda yalnızca sepiolit kullanılarak deneyler yapılmıştır. Ni, Cd ve Zn için daha önce elde edilen optimum değerler çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sepiolit kullanılarak yapılan çalışmalardaki deney koşulları

	Ni	Cd	Zn
pH	6	6	6
Adsorbent miktarı(g)	0.15	0.15	0.15
Akış hızı (mL/dakika)	1	1	1
Eluent hacmi (mL)	10	10	10
Eluent türü ve konsantrasyonu	1 M HNO ₃	1 M HNO ₃	1 M HCl
Numune hacmi (mL)	100	100	100

Tablo 4.2’de verilen optimum şartlarda 0.15 g sepiolit kullanılarak bulunan geri kazanım verimleri Ni, Cd ve Zn için sırasıyla %57.13±0.2, %62.11±0.54 ve %61.73±1.35’dir.

4.7. Kapasite Çalışmaları

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitin, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla batch yöntemi kullanılmıştır. Her bir element için konsantrasyonu 20 mg/L olan 50 mL’lik çözeltiler hazırlandı ve pH’ları daha önce belirlenen optimum pH değerine (pH:6) ayarlandı. Bu çözeltiler içerisine 0.1 g *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolit ilave edilerek çalkalayıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım süzülerek çözelti ve adsorbent birbirinden ayrıldı. Bu çözeltiden 10 mL alınarak hacmi 100 mL’ye tamamlandı ve metal konsantrasyonu AAS’de belirlendi (Soylak vd, 2006). Her bir metal için 1 g adsorbent başına adsorplanan metal miktarı mg olarak hesaplandı.

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi Ni, Cd ve Zn için sırasıyla 2.49 mg/g, 5.48 mg/g, 4.97 mg/g olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Toprak, gıda ve su numuneleri gibi çevresel örneklerin ağır metal kirliliği içermeleri nedeniyle bu numunelerde ağır metal içeriğinin GF-AAS, FAAS ya da ICP gibi enstrumental cihazlar tarafından kesin olarak belirlenmesi analitik kimya alanında önemli yer tutar. Bu teknikler kullanılarak çevresel örneklerde ağır metal içeriğinin belirlenmesinde, ağır metal içeriğinin enstrumental cihazın kantitatif belirleme aralığının altında kalması ve gerçek numunelere eşlik eden yüksek konsantrasyondaki iyonlar gibi, iki büyük ve önemli problem ile karşılaşılır. Bu problemleri gidermek için ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır (Soylak vd, 2006).

Bu çalışmada ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak, adsorpsiyon mantığına dayanan katı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır. Adsorbent olarak *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolit ile çalışılmıştır. Çalışmada Ni, Cd ve Zn metallerinin zenginleştirme şartları incelenmiştir.

5.1. pH'nın Etkisi

Numune çözeltisinin pH değerinin elementlerin geri kazanım verimine etkisi Şekil 4.1'de görülmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte maksimum geri kazanım veriminin sağlandığı pH değerinin nikel, kadmiyum ve çinko için 6 olduğu görülmektedir.

Yapılan pek çok çalışma sonucuna göre; ağır metal iyonlarının bağlanması, metallerin hücre zarı tarafından hızlı bir şekilde adsorplanmalarına ve fiziko-kimyasal reaksiyonlara bağlı olduğu bulunmuştur. Gram pozitif bakterilerin en önemli metal bağlama bölgeleri negatif yüklü olan hücre zarlarıdır. Hücre zarlarının bu negatif yükü ise yapılarında bulunan *teikoik* asitlerin içerdiği bol miktardaki fosfat gruplarından kaynaklanmaktadır. Bulunan sonuçların pH'ya bağımlılığının nedeni, metal iyonlarının adsorpsiyonuna hücre zarının katkısı ile ilişkilidir (Rho ve Kim, 2002).

Düşük pH değerlerinde hidrojen iyonları ile metal iyonları bir yarış halindedir. Ayrıca hücre zarı, düşük pH değerlerinde pozitif yüklendiği için hücre zarı

fonksiyonel grupları ve metal iyonları arasındaki çekim gücü azalır (Baytak ve Türker, 2004).

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek pH değerlerinde ise hidroksit iyonları ile hücre zarının fonksiyonel grupları arasında yarış olduğu düşünülmektedir. Ayrıca her üç metalde pH>9 değerinden sonra hidroksitleri halinde çökmeye başladığı için 8'den büyük pH değerlerinde çalışma yapılmamıştır.

Rho ve Kim (2002) tarafından *Streptomyces* türleri ile yapılan bir biyosorpsiyon çalışmasında, reaksiyon karışımının pH'sı 3'den 6'ya çıkartıldığı zaman Pb, Cu, Cd ve Zn adsorpsiyonunda artış olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bakılarak *Streptomyces albus* türünün pH'ya bağımlılığının diğer *Streptomyces* türleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

5.2. Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolit Miktarının Etkisi

Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit miktarının geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla numune çözeltileri 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 gram mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit içeren kolonlardan süzölmüş ve sonra geri kazanılmıştır. 0.2 g dan daha fazla adsorbent denenmiş, fakat kolonda tıkanmalarla karşılaşmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.2'de görülmektedir. Bulunan sonuçlara göre her üç metal için de 0.15 g adsorbentin uygun olduğu belirlenmiştir. Mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitin miktarı 0.15 grama kadar artırıldığında geri kazanım veriminin arttığı, bu değerden sonra azaldığı gözlenmiştir.

Kolon çapı sabitken adsorbent miktarının artması demek, yatak yüksekliğinin artması demektir (Bağ, 1998). Çalışmada adsorbent miktarı arttıkça yatak yüksekliği artmış, fakat kullanılan eluent hacmi artmadığı için tutunmuş olan metallerin geri kazanım veriminin düştüğü düşünülmektedir. Eluent hacminin artırılması durumunda ise zenginleştirme faktörü düşeceği düşünülmüştür. Bu nedenle, bundan sonraki denemelerde her üç element içinde en fazla geri kazanımın sağlandığı 0.15 g mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit, optimum adsorbent miktarı olarak kabul edildi.

5.3. Eluentin Etkisi

Numune çözeltilerinin, bulunan optimum pH ve optimum adsorbent miktarı değerlerinde, mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolit içeren kolonlarda tutunan metallerin geri kazanım verimine eluentin cinsi ve derişimin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir. Bulunan sonuçlara göre 1 M HNO₃ çözeltisi, *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte, Ni ve Cd için uygun iken Zn için 1 M HCl çözeltisinin uygun olduğu bulunmuştur.

Etkili bir şekilde metal geri kazanımı elusyon şartlarına ve eluente bağlıdır ayrıca farklı desorpsiyon mekanizmaları öngörülerek çeşitli elusyon çözeltileri kullanılmaktadır. Düşük pH değerlerinde, bağlanma bölgeleri için metal iyonları ile protonların yarışının sonuçlanması ile metal desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Fakat metallerin yüksek konsantrasyonu biyokütlenin zarar görmesine ve tekrar kullanılamamasına neden olmaktadır (Ferraz vd, 2004).

Metal geri kazanımı için kullanılan eluent;

1. Toksik olmamalı
2. Biyokütlenin tekrar kullanılmasını sağlayacak ölçüde zararsız olmalı
3. Mümkün olan en düşük konsantrasyonda maksimum geri kazanım sağlamalıdır (Ferraz vd, 2004).

Ayrıca kullanılacak en küçük hacimdeki eluentin seçilmesi yüksek zenginleştirme faktörü için gereklidir (Bağ, 1998).

Bu çalışmada en fazla geri kazanım, 1 M'lık 10 mL asit çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde Ni ve Cd için 1M'lık 10 mL HNO₃ çözeltisi, Zn için ise 1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada eluentin konsantrasyonu arttıkça geri kazanım veriminin arttığı fakat eluentin hacmi arttıkça ise geri kazanım veriminde bir miktar azalma olduğu gözlemlenmiştir. Benzer bulgulara, Kıyanit (Kyanite) üzerine adsorbe edilen metal iyonlarının desorpsiyonunda (Ajmal vd, 2001) rastlanmasına rağmen, bazı çalışmalarda da artan eluent hacminin desorpsiyon üzerine etkisinin olmadığı rapor edilmiştir (Bağ, 1998; Bağ vd, 2000).

5.4. Çözelti Akış Hızının Etkisi

Numune çözeltilerinin kolonda kalma süreleri, metal iyonlarının adsorbente tutunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Kolonlardan süzülen çözeltilerin akış hızı arttıkça çözeltilerin kolonda kalma süreleri azalacaktır, dolayısıyla akış hızı da oldukça önemli bir faktördür. Bu çalışmada çözelti akış hızı, 1- 9 mL/dakika hız aralığında incelenmiştir.

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolitten metal geri kazanımı üzerine akış hızının etkisi incelendiğinde Ni, Cd, Zn için akış hızı 1 mL/dakika ve 2 mL/dakika olduğu durumda sonuçlar arasında belirgin bir fark oluşmadığı görülmektedir (şekil 4.3). Süzme sırasında adsorpsiyonda azalma olmadan akış hızının olabildiğince yüksek olması arzu edilen en büyük özellik olduğundan optimum akış hızı Ni, Cd ve Zn için 2 mL/dakika olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneylerde bu akış hızıyla süzme yapılmıştır.

5.5. Numune Çözeltisi Hacminin Etkisi

Numune çözeltisi hacminin geri kazanım verimine etkisi, metal miktarları sabit tutularak farklı hacimlerdeki numune çözeltilerinin daha önce elde edilen optimum şartlarda zenginleştirilmesiyle incelenmiştir. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitte Ni, Cd ve Zn için 100 mL numune çözeltisi ile maksimum geri kazanım elde edilmiştir. Numune çözeltisi hacmi arttıkça geri kazanım veriminin azaldığı gözlenmiştir. Çözeltilerdeki metal miktarları sabit tutulduğundan, çözelti hacminin artmasıyla metal konsantrasyonu da azalmıştır. 250 mL çözeltide 0.12 mg/L Ni, 0.072 mg/L Cd, 0.06mg/L Zn bulunmaktadır. Bu konsantrasyonlar AAS'nin tayin sınırı altındadır. Fakat bu konsantrasyondaki 250 mL çözeltiler 10 mL eluent ile geri alındığında zenginleştirme faktörü 25 olmaktadır. 25 kat zenginleştirme ile Ni 3 mg/L'ye Cd 1.8 mg/L'ye, Zn ise 1.5 mg/L'ye ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre AAS'nin tayin sınırı altında kalan numune çözeltilerinin bu yöntem ile zenginleştirilmesi sonucunda belirlenebileceği sonucuna varılmıştır.

5.6. Sepiolitin Etkisi

Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolit ile Ni, Cd ve Zn için elde edilen optimum zenginleştirme şartlarında yalnızca sepiolit kullanılarak, bulunan sonuçlara sepiolitin katkısı araştırılmıştır. Bulunan sonuçlar Bölüm 4.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre sepiolit ile geri kazanım, Ni için 57.13 ± 0.20 , Cd için 62.11 ± 0.54 , Zn için ise 61.35 ± 1.35 iken *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolit ile bulunan sonuçlar ise sırasıyla; 98.73 ± 0.54 , 77.83 ± 0.30 , 93.80 ± 0.47 olarak bulunmuştur. *Streptomyces albus*'un sepiolite immobilize edilmesiyle geri kazanım veriminin arttığı açıkça görülmektedir. Bu artışın nedeninin ise mikroorganizma ve sepiolitin kombinasyonu sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Yapılan bazı çalışmalarda da mikroorganizma immobilizasyonunun metal geri kazanımını artırdığı gözlenmiştir. Baytak ve Türker (2004), *Saccharomyces carlbergensis* immobilize edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi ve yalnızca Amberlite XAD-4 reçinesi kullandıkları çalışmalarında, mikroorganizma immobilizasyonun mangan geri kazanımını artırdığını rapor etmişlerdir.

5.7. Kapasite Çalışmaları

Kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi özellikle ağır metal kirliliğinin gideriminin de önem kazanmaktadır. *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi Ni, Cd ve Zn için sırasıyla; 2.49 mg/g, 5.48 mg/g, 4.97 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre *Streptomyces albus* immobilize edilmiş sepiolitin hem zenginleştirme çalışmalarında hem de ağır metal gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.

Çalışmamız, aynı destek maddesine farklı mikroorganizmaların immobilize edilmesi ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığı zaman adsorpsiyon kapasitesinde düşme olduğu gözlenmiştir. Mikroorganizma olarak *Saccharomyces cerevisiae* kullanılması halinde; Ni:3.2mg/g, Cd:10.9mg/g, Zn:8.4mg/g bulunurken (Bağ, 1998) *Aspergillus niger* kullanılması halinde Ni:5mg/g, Cd: 11.5 mg/g, Zn: 5.1mg/g (Bağ,

1998) olmuştur. Bu sonucun ise kullanılan mikroorganizmanın farklı olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Ajmal, M., Rifaqat, A.K., Ahmad, R., Ahmad, J., Rao, A.K., 2001. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent, *Journal of hazardous materials B*, 87: 127- 137.

Aksu, Z., Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *chlorella vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1988.

Aksu, Z., Açikel, Ü., Kutsal, T., 1999. Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium (VI) on dried *c.vulgaris* from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms, *Sep. Sci. and Technology.*, 34: 501-524.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., 2002. Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital® B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochemistry*. 38: 175- 186.

Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T.,1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. *Environ.Technol.*, (13) : 579-586.

Anonim, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, İzmir, 1989,139p.

Anonim, İ.Ü.İstanbul Tıp Fakültesi Temel ve Klinik bilimler Ders Kitapları, İstanbul, 2002, 305p.

Bağ, H., Bazı elementlerin mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolite zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1998.

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

Bağ, H., Türker, A.R., Lale, M., Tunçeli, A. 2000. Separation and speciation of Cr(III) and Cr(IV) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. *Talanta*, 51: 895–902

Baytak, S., Türker, A.R. 2005. The use of *agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt(II), manganese(II) and chromium (III), *Talanta*, 65: 938 – 945.

Baytak, S., Türker, A.R., 2004. Flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in alloys after preconcentration onto Amberlite XAD-4 loaded with *Saccharomyces carlsbergensis*, *Turk J. Chem.* 28: 243–253.

Beveridge, T.J., Murray, R.G.E., 1976. Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus Subtilis*. *J.bacteriol.*, 127: 1502- 1518.

Beveridge, T.J., Murray, R.G.E., 1980. Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus Subtilis*. *J.bacteriol.*, 141: 876- 887.

Bhanoori, M., Venkateswerlu, G., 2000. In vivo chitin-cadmium complexation in cell wall of *Neurospora crassa*, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1523: 21- 28.

Blanco, A., Sanz, B., Llama, M.J., Serra, J.L., 1999. Biosorption of heavy metals to immobilised *Phormidium laminosum* biomass. *Journal of Biotechnology*. 69: 227 -240.

Brierley, C.L., 1990. Bioremediation of metal-contaminated surfaces and groundwaters. *Geomicrobiol. J.*, (8): 201-223.

Cabral, J.P.S., 1992. Selective binding of metal ions to *Pseudomonas syringae* cells. *Microbios*, 71: 47–53.

Cornega, A., Hermison, M.C., 1986. Efecto de la preparación en la acidez superficial del producto obtenido por tratamiento ácido de sepiolite, *Bol. Soc. Esp. Mineral* 9: 135- 138.

Costa, A.C.A., Leite, S.G.F., 1990. Cadmium and zinc biosorption by *Chlorella homosphaera*. *Biotechnol.Lett.*, 12,(12) : 941-944.

Crowell, A.D., 1966. Surface forces and solid-gas interface. In: E. Alison Flood (Editor), *The Solid-Gas Interface*. Marcel Dekker, New York .

Daughney, C.J., Fein, J.B., Yee, N., 1998. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria, *Chemical Geology*, 144: 161- 176.

Dressler, L., V., Pozebon, D., Curtius, J. 1998. A determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration, *Spectrochimica Acta Part B*: 1527-1539.

Ercole, C., Veglio', F., Toro, L., Ficara, G. and Lepidi, A., Immobilisation of microbial cells for metal adsorption and desorption. *Mineral Bioprocessing II. Snowbird*, 1994, Utah.

Ferraz, A.I., Tavares, T., Teixeira, J.A., 2004. Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*. 105: 11- 20.

Friis, N., Myers-Keith, P., 1986. Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 21-28.

Gadd, G.M., White, C., De Rome, L., 1988. Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. P.R. Norris and D.P. Kelly (Editors), *Biohydrometallurgy*. A. Rowe, Chippenham, Wilts., UK.

Gourdon, R., Bhende, S., Rus, E., Sofer, S.S., 1990. Comparison of cadmium biosorption by gram-positive and gram-negative bacteria from activated sludge. *Biotechnol. Lett.*, 12, (11) : 839-842.

Gönen, F., Endüstriyel atıksulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının, granüler aktif karbon ve mikroorganizma sistemlerine adsorpsiyonunun dolgulu kolon reaktörde incelenmesi, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2000.

Guo, Y., Din, B., Liu, Y. Chang, X., Meng, S., Tian, M. 2004. Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline –functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 504: 319- 324.

Gündüz, T., 2002. İnrümentel Analiz, Gazi Kitabevi, Ankara, 1357p.

Harward, D. O. And Trapnel, B.M.W., 1964, Chemisorption, Butter Worths, 2nd Edition, U.S.A., 390p.

Hassler, J.W., 1974, Purification with Activated Carbon, Chemical Publishing Co., U.S.A., 390p.

Huang, C.P., Huang, C.P. and Morehart, A.L.,1990. The removal of Cu (II) from dilute aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Water Res.*, 24: 433-439.

Humphrey, A.G., Milis, N.F., 1973, Adsorption, Biochemical Engineering, 2nd Edition. *Academic Press*, Tokyo, 434p.

Jones, B. F., Galan, E., 1988. Hydrous phyllosilicates (Exclusive of Micas). Sepiolite and palygorskite, reviews in mineralogy. *mineralogical society of America*, 19, (16):631- 667.

Kendüzler, E., Türker, A.R. 2003. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso -2- naphthol -3,6- disulfonic acid on ambersorb 572. *Analytica Chimica Acta*, 480: 259-266.

Krueger , S., Olson, G.Y., Johnsonbaugh, D., Beveridge, T.J., 1993. Characterization of the binding of Gallium, Platinum, and Uranium to *Pseudomonas fluorescens* by small – angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 4056- 4064.

Kuyucak, N., Volesky, B.,1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnol. Lett.*, 10,(2): 137-142.

Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A., 1998. Batch Zinc Biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces Rimosus* biomass. *Wat. Res.* 33, (6) : 1347 -1354.

Mattuschka, B., Straube, G., Trevors, J.T., 1994. Silver, copper, lead and zinc accumulation by *Pseudomonas stutzeri* AG259 and *Streptomyces albus*. electron microscopy and energy dispersive X- ray studies. *BioMetals*, 7: 201- 208.

Metcalf, L., Eddy, H.P., 1991, Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48- 126.

Nagmush, A.M., Pyrzynska, K., Trojanowicz, M., 1995. Flame AAS determination of lead in water with flow-injection preconcentration and speciation using functionalized cellulose sorbents. *Talanta*, 42: 851-860.

Nagy, B., Bradley, W.F., 1955. The Structural scheme of sepiolite. *Am. Mineral*, 40: 885- 892.

Narin, İ., Tüzen, M., 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: 411- 418.

Nourbakhsh, M., et al., 1994. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochem.*, 29 : 1-5.

Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, No:13, 202, Ankara.

Ojeda, C.B., Rojas, F.S., Pavon, J.M.C., Torres, A.G., 2003. Automated on- line separation system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 494: 97- 103.

Özcan, B., Soylak, M., Elçi, L. Bazı metal iyonlarının birlikte çöktürüldükten sonra FAAS ile tayinleri. *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, 4-7 Eylül 2001, İstanbul. Bildiriler: AK- P38.

Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., Vega, M., 2003. Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376: 26- 32.

Peng, T.Y., Koon, T.W., 1993. Biosorption of cadmium and copper by *Saccharomyces cerevisiae*. *Microb. Util. Renewable Resour.*, 8: 494-504.

Pourreza, N., Mousavi, H.Z., 2004. Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene – methyltriocylammonium chloride adsorbent as tetraiodocadmiate (II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 503: 279- 282.

Rho, J., Kim, J., 2002. Heavy metal biosorption and its significance to metal tolerance of *streptomyces*. *The Journal of Microbiology*, 40,(1): 51-54.

Robles, L.C., Aller, A.J., 1996. Solid extraction-electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in environmental samples. *Analytical Sciences*, 12, (5): 783- 787.

Ross, S., Olivier, J.P., 1964. On Physical Adsorption, Interscience Publishers, U.S.A.

Saraçoğlu, S., Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L. 2002. Determination of copper, iron, lead, cadmium, cobalt and nichel by atomic absorption spectrometry in baking powder and baking soda samples after preconcentration and separation. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10,(3):188–194.

Sarıiz, K., Ayverdi, O., 1991. Sepiyolit madenciliğimiz. Maden GEMAD Aralık, Sayı 12- 13, Ankara.

Sarıiz, K., Nuhuğlu, İ., 1992. Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği. Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 636, 338–243.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1151p.

Scott, J.A., Palmer, S.J.,1990. Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption. *Appl. Microbiol.Biotechnol.*, 33: 221-225.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1999. Analitik Kimya Temelleri 2, Bilim Yayıncılık, Ankara, 373p.

Smichowski, P., Marrero, J., Ledesma, A., Polla, G., Batistoni, D.A., 2000. Speciation of As(III) and As(V) in aqueous solutions using baker's yeast and hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15: 1493- 1497.Solari, P., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Stalidis, G.A., 1996. Removal of toxic metals by biosorption onto nonliving sewage sludge. *Sep. Sci. Technol.* 31, (8): 1075- 1092.

Soylak, M., Tüzen, M., Mendil, D., Türkekul, İ., 2006. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. *Talanta*, (article in pres).

Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., Gamez, G., Dokken, K., Sias, S., Renner, M.W., Furenlid, L.R., 1999. Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(II) ligands in *Alfalfa* biomass. *Environ. Sci. Technol*, 33: 150- 154.

Tokaloğlu, Ş., Şahin, U., Kartal, Ş., Ülgen, A. İndiyum hidroksitle birlikte çökme yöntemi kullanarak zenginleştirilen su örneklerinde bazı ağır metallerin alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini. *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, 4-7 Eylül 2001, İstanbul. Bildiriler: AK- P49.

Treybal, R.E., 1980, Mass Transfer Operations, Mc Graw Hill, Kogakusha Ltd, Tokyo.

Tsezos, M., Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng.*, 23: 583-604.

Tsezos, M., Volesky, B., 1982. The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnol. Bioeng.*, 24: 955-969.

Tsezos, M., Volesky, B., 1982. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnol. Bioeng.*, 24: 385-401.

Tsuruta, T., 2005. Removal and recovery of lithium using various microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 100,(5): 562–566.

Tüzen, M., Soylak, M. 2006. A solid phase extraction procedure for indium prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials B*, 129:179–185.

Uğurlu, M., Kağıt endüstrisi atık sularının adsorpsiyon ve elektrokimyasal metotlarla arıtılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2002.

Veglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of metals biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44: 301–316.

Vicente Rodriguez, M.A., Lopez Gonzalez, I.D., Banares Munoz, M.A., 1994. Acid activation of a Spanish sepiolite, Physicochemical Characterization, Free silica content and surface area of the solids obtained. *Clay Minerals*. 29: 361- 367.

Weber, JR., 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control, *Wiley-Interscience*, USA.

Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480p.

ÖZGEÇMİŞ

02.01.1978 tarihinde Aydın'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara-Şereflikoçhisar'da tamamladı.1996 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2000 yılında lisans öğrenimini bitirdi.2000–2001 yılları arasında Emekçioğlu Tuz Fabrikasında kimyager olarak çalıştı. 2002 yılında Muğla Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Uzman olarak göreve başladı ve halen bu göreve devam etmektedir.