

133 470

**Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İYONLARININ MİKROORGANİZMA  
TUTTURULMUŞ AMBERLİT XAD-4 KULLANILARAK KATI FAZ  
ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON  
SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ**

T-133470

**Sıtkı BAYTAK**

**DOKTORA TEZİ**

**(KİMYA)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2003**

**ANKARA**

**Y. C. YÜZBAŞI  
KİMYA BİLİMİ  
ANABİLİM DALI**

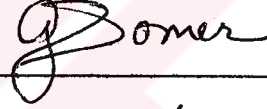
Sıtkı BAYTAK tarafından hazırlanan “Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İYONLARININ MİKROORGANİZMA TUTTURULMUŞ AMBERLİT XAD-4 KULLANILARAK KATI FAZ ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Güler SOMER



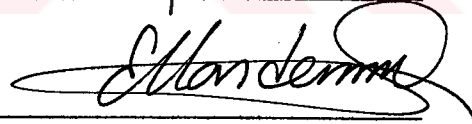
Üye : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER



Üye : Prof. Dr. Adnan KENAR



Üye : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR



Üye : Prof. Dr. Adil DENİZLİ



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ, ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE TAYİNİ .....	4
2.1. Zenginleştirilen Elementlerin Genel Özellikleri .....	5
2.1.1. Mangan .....	5
2.1.2. Kobalt .....	6
2.1.3. Demir .....	7
2.1.4. Krom .....	8
2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri .....	9
2.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi ile zenginleştirme .....	11
2.2.2. Elektroliz yöntem ile zenginleştirme .....	11
2.2.3. İyon değiştirme yöntemi ile zenginleştirme .....	12
2.2.4. Uçuculaştırma yöntemi ile zenginleştirme .....	13
2.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme .....	13
2.2.6. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme .....	14
2.2.7. Adsorpsiyon (katı-faz özütleme) yöntemi ile zenginleştirme .....	14
2.2.7.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi .....	15
2.2.7.2. Adsorpsiyon mekanizması .....	16
2.2.7.3. Adsorpsiyonla yapılan zenginleştirme çalışmaları .....	17
3. MİKROORGANİZMALARIN ÖNEMİ, ÖZELLİKLERİ ve TUTUNMA TEKNİKLERİ .....	31
3.1. Mikroorganizmaların Önemi .....	31
3.2. Mikroorganizmaların Genel Özellikleri .....	32
3.2.1. Mayalar .....	32
3.2.2. Bakteriler .....	33
3.2.3. Mantarlar .....	34
3.3. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları İçin Gerekli Maddeler .....	35
3.4. Mikroorganizmaların Metalleri Tutması .....	36
3.4.1. Maya ve mantarların metal tutması .....	39
3.4.2. Bakterilerin metal tutması .....	40
3.4.3. Algeaların metal tutması .....	41
3.5. Mikroorganizmaların Bir Destek Üzerinde Tutunma Teknikleri .....	41
3.5.1. Yüzeye tutunma .....	42
3.5.2. Engel arkasında tutunma .....	43
3.5.3. Gözenekli yapı içinde hapsetme .....	44

4.	ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ .....	46
4.1.	Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları .....	47
4.2.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri .....	48
4.2.1.	Atomlaştırıcılar .....	49
4.2.2.	Alevsiz (elektrotermal) atomlaştırıcılar .....	50
4.2.3.	Monokromatörler .....	50
4.2.4.	Dedektörler .....	50
4.3.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	50
4.4.	Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini .....	51
4.4.1.	Dalga boyunun seçilmesi .....	51
4.4.2.	Ortam şartları .....	51
4.4.3.	Kalibrasyon grafiği yöntemi .....	51
4.4.4.	Standart katma yöntemi .....	51
4.5.	AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler .....	52
4.5.1.	Duyarlık .....	53
4.5.2.	Doğruluk .....	54
4.5.3.	Kesinlik .....	54
4.5.4.	Gözlenebilme sınırı (LOD) .....	55
4.5.5.	Tayin sınırı (LOQ) .....	56
5.	DENEYSSEL KISIM .....	57
5.1.	Cihaz ve Malzemeler .....	57
5.1.1.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi .....	57
5.1.2.	pH metre .....	57
5.1.3.	Adsorpsiyon kolonu .....	57
5.2.	Kimyasal Maddeler ve Hazırlanmaları .....	59
5.2.1.	Stok mangan (II) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik .....	59
5.2.2.	Stok demir (III) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik .....	59
5.2.3.	Stok kobalt (II) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik .....	59
5.2.4.	Stok krom (III) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik .....	59
5.2.5.	Stok krom (VI) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik .....	59
5.2.6.	Stok alüminyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik .....	60
5.2.7.	Stok sodyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik .....	60
5.2.8.	Stok potasyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik .....	60
5.2.9.	Stok magnezyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik .....	60
5.2.10.	Stok kalsiyum çözeltisi; 10000 µg/mL'lik .....	60
5.2.11.	Standart çözeltiler; 100 µg/mL'lik .....	60
5.2.12.	Hidroklorik asit çözeltisi; 1 mol/L'lık .....	61
5.2.13.	Nitrik asit çözeltisi; 1 mol/L'lık .....	61
5.2.14.	Hidroklorik asit çözeltisi; 0,5 mol/L'lık .....	61
5.2.15.	Nitrik asit çözeltisi; 0,5 mol/L'lık .....	61
5.2.16.	1 mol/L HCl/1 mol/L HNO <sub>3</sub> karışımı, [1+3(v/v)]'lik .....	61
5.2.17.	Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) çözeltisi, 0,01 mol/L .....	62
5.2.18.	Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi, 1 mol/L .....	62
5.2.19.	Amonyak çözeltisi (asetonda), 1 mol/L .....	62
5.2.20.	Metanol çözeltisi, % 80 (v/v)'lik .....	62

5.2.21.	Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 1 mol/L .....	62
5.2.22.	Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 1,5 mol/L .....	62
5.2.23.	Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 2 mol/L.....	63
5.2.24.	Nitrik asit çözeltisi (asetonda), 1 mol/L .....	63
5.2.25.	Hidroklorik asit çözeltisi (metanolda), 1 mol/L .....	63
5.2.26.	Hidroklorik asit çözeltisi (etanolda), 1 mol/L .....	63
5.2.27.	Kalibrasyon çözeltileri.....	63
5.2.28.	Model örnek çözeltileri.....	64
5.2.29.	Amberlit XAD - 4 polimeri .....	64
5.3.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> İle Yapılan Deneyler .....	65
5.3.1.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> 'in hazırlanması .....	65
5.3.1.1.	Katı ortam .....	65
5.3.1.2.	Sıvı ortam .....	66
5.3.1.3.	Başlangıç kültürü .....	66
5.3.1.4.	Deney kültürü .....	66
5.3.1.5.	Ölü <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> 'in hazırlanması .....	66
5.3.2.	Amberlit XAD-4 polimerinin deneye hazırlanması .....	67
5.3.3.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> 'in Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması .....	67
5.3.4.	Adsorbsiyon kolonunun hazırlanması .....	67
5.3.5.	Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi .....	68
5.3.6.	Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi .....	68
5.3.6.1.	pH'nın geri kazanma verimine etkisi .....	69
5.3.6.2.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi.....	76
5.3.6.3.	Kolon çapının geri kazanma verimine etkisi .....	81
5.3.6.4.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> miktarının Mn(II)'nin geri kazanma verimine etkisi .....	82
5.3.6.5.	Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi .....	83
5.3.6.6.	Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi .....	86
5.3.6.7.	Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi .....	86
5.3.6.8.	Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi .....	88
5.3.6.9.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi .....	90
5.3.6.10.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar .....	90
5.3.6.11.	<i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4'de model çözeltiler ile elde edilen yöntemin kesinliği .....	93
5.3.6.12.	Model çözeltilerde gözlenebilme sınırı .....	94
5.3.6.13.	Kapasite çalışmaları .....	95
5.3.6.14.	Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması .....	99
5.3.6.15.	Kolonların kullanım sayıları .....	101
5.3.7.	Uygulama .....	102
5.3.7.1.	Çeşitli su örneklerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	103
5.3.7.2.	Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	104

5.3.7.3.	Standart referans maddelerde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini	105
5.4.	<i>Escherichia coli</i> İle Yapılan Deneyler	108
5.4.1.	<i>Escherichia coli</i> 'nin hazırlanması	108
5.4.1.1.	Katı ortam	108
5.4.1.2.	Sıvı ortam	109
5.4.1.3.	Başlangıç kültürü	109
5.4.1.4.	Deney kültürü	109
5.4.1.5.	Ölü <i>Escherichia coli</i> 'nin hazırlanması	109
5.4.2.	<i>Escherichia coli</i> 'nin Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması	109
5.4.3.	Adsorbsiyon kolonunun hazırlanması	110
5.4.4.	Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi	110
5.4.5.	Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi	110
5.4.5.1.	pH'nın geri kazanma verimine etkisi	111
5.4.5.2.	<i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi	112
5.4.5.3.	Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	114
5.4.5.4.	Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi	115
5.4.5.5.	Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi	116
5.4.5.6.	Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi	117
5.4.5.7.	<i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi	118
5.4.5.8.	<i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar	118
5.4.5.9.	<i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de model çözeltiler ile elde edilen yöntemin kesinliği	118
5.4.5.10.	Model çözeltilerde gözlenebilme sınırı	120
5.4.5.11.	<i>E. coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi	121
5.4.5.12.	Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması	123
5.4.5.13.	Kolonların kullanım sayıları	123
5.4.6.	Uygulama	125
5.4.6.1.	Çeşitli su örneklerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini	126
5.4.6.2.	Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini	126
5.4.6.3.	Standart referans maddelerde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini	127
5.5.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> İle Yapılan Deneyler	129
5.5.1.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> 'in hazırlanması	129
5.5.1.1.	Katı ortam	129
5.5.1.2.	Sıvı ortam	130
5.5.1.3.	Başlangıç kültürü	130
5.5.1.4.	Deney kültürü	130
5.5.1.5.	Ölü <i>Agrobacterium tumefaciens</i> 'in hazırlanması	130
5.5.2.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> 'in Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması	131
5.5.3.	Adsorbsiyon kolonunun hazırlanması	131
5.5.4.	Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi	131
5.5.5.	Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi	131
5.5.5.1.	pH'nın geri kazanma verimine etkisi	132

5.5.5.2.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi .....	134
5.5.5.3.	Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi .....	134
5.5.5.4.	Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi .....	134
5.5.5.5.	Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi .....	137
5.5.5.6.	Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi .....	139
5.5.5.7.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi .....	140
5.5.5.8.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar .....	140
5.5.5.9.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de yöntemin kesinliği .....	140
5.5.5.10.	Model çözeltelerde gözlenebilme sınırı .....	143
5.5.5.11.	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi .....	143
5.5.5.12.	Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması .....	145
5.5.5.13.	Kolonların kullanım sayıları .....	146
5.5.6.	Uygulama .....	147
5.5.6.1.	Su örneklerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	148
5.5.6.2.	Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	148
5.5.6.3.	Bebek mamasında Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	150
5.5.6.4.	Standart referans peyniraltı suyu tozu (IAEA-155) örneğinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	151
5.5.6.5.	Standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	151
6.	TARTIŞMA ve SONUÇ .....	153
6.1.	pH'nın Etkisi .....	154
6.2.	Katı Faz Miktarının Etkisi .....	155
6.3.	Geri Alma Çözeltisinin Etkisi .....	155
6.4.	Çözelti Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi .....	156
6.5.	Örnek Çözeltisi Hacminin veya Derişiminin Etkisi .....	157
6.6.	Tekrarlanabilirlik .....	158
6.7.	Kalibrasyon Grafikleri ve Gözlenebilme Sınırı .....	158
6.8.	Kapasite Çalışmalar .....	159
6.9.	Elementlerin Geri Kazama verimlerine Diğer İyonların Etkisi .....	159
6.10.	Kolonların Tekrar Kullanılabilirliği .....	160
6.11.	Alkali ve Toprak Alkali Metallerin Geri Kazanma Verimleri .....	161
6.12.	Elementlerin Karışım Halinde Bulunmalarının geri Kazanma Verimine Etkisi .....	161
6.13.	Uygulama .....	162
6.14.	Sonuçların Özetlenmesi .....	163
KAYNAKLAR	.....	164
ÖZGEÇMİŞ	.....	176

**Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İYONLARININ MİKROORGANİZMA  
TUTTURLMUŞ AMBERLİT XAD-4 KULLANILARAK KATI FAZ  
ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI VE ALEVİLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ  
İLE TAYİNİ**

(Doktora Tezi)

Sıtkı BAYTAK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
NİSAN 2003**

**ÖZET**

Bu çalışmada, mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde, Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirme şartları araştırıldı. Bazı sonuçlar mikroorganizma tutturulmamış Amberlit XAD-4 ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Mikroorganizma olarak *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* denendi. Elementlerin tayinleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle yapıldı. Çalışılan iyonların geri kazanma verimine pH'nın, kat-faz miktarının, geri alma çözeltisinin hacmi ve cinsinin, örnek çözeltisi akış hızının ve çözelti hacminin etkisi incelendi. Belirlenen en uygun deneysel şartlarda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanma verimi % 95 güven seviyesi ile sırasıyla, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile %98±3, %100±2, %99±2 ve %98±2 olarak, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile %98±2, %99±3, %99±2 ve %98±3 olarak, *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile %98±3, %99±2, %99±3 ve %98±3 olarak bulundu. Yöntemin kesinliği, çalışılan iyonlar için gözlenebilme sınırı ve standart referans maddeler kullanılarak yöntemin doğruluğu belirlendi. Geliştirilen yöntem su örneklerinde, alüminyum folyoda ve bebek mamasında çalışılan elementlerin tayinine uygulandı. Gerçek örnekler için bağıl standart sapma ve bağıl hata değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %10 ve %7 olarak bulundu.

Bilim Kodu : 201  
Anahtar Kelimeler : Zenginleştirme, Amberlit XAD-4, *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli*, *Agrobacterium tumefaciens*, alevli AAS  
Sayfa Adedi : 176  
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. A. Rehber TÜRKER

**INVESTIGATION OF THE PRECONCENTRATION CONDITIONS OF Mn(II),  
Co(II), Fe(III) and Cr(III) IONS WITH SOLID PHASE EXTRACTION BY  
USING MICROORGANISMS IMMOBILIZED ON AMBERLITE XAD-4 AND  
THEIR DETERMINATIONS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION  
SPECTROMETRY**

(Ph.D. Thesis)

Sıtkı BAYTAK

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2003

**ABSTRACT**

In this study, preconcentration conditions of Mn(II), Co(II), Fe(III) and Cr(III) ions for microorganisms immobilized on Amberlite XAD-4 polymer by solid phase extraction method were investigated. Some of the results were compared with the results obtained for Amberlite XAD-4 without any immobilized microorganisms. *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* and *Agrobacterium tumefaciens* were studied as microorganisms. The determination of the elements were carried out by flame atomic absorption spectrometry. The effect of pH, amount of solid phase, volume and type of eluent, flow rate and volume of sample solution on the recovery of the studied ions were investigated. The recoveries Mn(II), Co(II), Fe(III) and Cr(III) ions were found as 98±3%, 100±2%, 99±2% and 98±2%, respectively for *Saccharomyces carlsbergensis* immobilized on Amberlite XAD-4, 98±2%, 99±3%, 99±2% and 98±3% for *Escherichia coli* immobilized on Amberlite XAD-4, %98±3, %99±2, %99±3 ve %98±3 for *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4, under the optimum conditions determined. The accuracy of the method by using standard reference materials, precision of the method and limit of detection for the studied ions were determined. The proposed method was applied to water samples, aluminium foils and infant food for the determination of the analytes. Relative standard deviation and relative error were found as about 10% and 7%, respectively for real samples.

Science Code: 201

Keywords : Preconcentration, Amberlite XAD-4, *Saccharomyces carlsbergensis*,  
*Escherichia coli*, *Agrobacterium tumefaciens*, flame AAS

Page Number: 176

Advisor : Prof.Dr. A. Rehber TÜRKER

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve eleştirileriyle çalışmalarına yön veren tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Güler SOMER'e ve Prof. Dr. Adnan KENAR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Adalet TUNÇELİ'ye, spektrometrik tayinlerin bir bölümünü yapan uzman Suzan VASFİ'ye teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım, Dr. Erdal KENDÜZLER'e ve Sanem Ezgi KINAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen ve doktora tezinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Hüseyin BAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman ilgi ve desteğini gördüğüm eşim Elife Gül BAYTAK'a, biricik kızım, oğlum ve yeğenim Araş. Gör. Ahmet BAYTAK'a minnettarlığımı belirtir teşekkürlerimi sunarım.

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Aletsel parametreler.....	57
Çizelge 5.2. Amberlit XAD kopolimer serisinin yüzey alanı ve gözenek çapı.....	65
Çizelge 5.3. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde kolon çapının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	81
Çizelge 5.4. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II) ve kobalt (II)'nin geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi.....	84
Çizelge 5.5. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi.....	85
Çizelge 5.6. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde Mn(II) elementinin geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi.....	91
Çizelge 5.7. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi.....	92
Çizelge 5.8. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III) için en uygun şartlar.....	93
Çizelge 5.9. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği.....	94
Çizelge 5.10. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmamış Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği.....	94
Çizelge 5.11. Analiz elementlerinin <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için gözlenebilme sınırları.....	95

Çizelge 5.12. Analiz elementlerinin <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	99
Çizelge 5.13. Sodyum ve potasyum için, alevli AAS emisyon modu aletsel parametreler.....	100
Çizelge 5.14 <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Ankara çeşme suyunda demir, mangan, kobalt ve krom tayini.....	103
Çizelge 5.15. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Atatürk Barajı sulama suyunda mangan (II) kobalt (II) demir (III) ve krom (III) tayini.....	104
Çizelge 5.16 <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Eğirdir Gölü suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	104
Çizelge 5.17. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile alüminyum folyoda mangan (II) tayini.....	105
Çizelge 5.18. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans ferrosilikon alaşımında (NBS SRM 59a) Mn (II), Co(II) ve Cr(III) tayini .....	107
Çizelge 5.19. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımında (NBS SRM 85b) Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	108
Çizelge 5.20. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi.....	114
Çizelge 5.21. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi.....	119
Çizelge 5.22. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III) için en uygun şartlar.....	120
Çizelge 5.23. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği....	120
Çizelge 5.24. Analiz elementlerinin <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için gözlenebilme sınırları.....	121

Çizelge 5.25. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	123
Çizelge 5.26. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Ankara çeşme suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini .....	126
Çizelge 5.27. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Atatürk Barajı sulama suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	127
Çizelge 5.28. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	127
Çizelge 5.29. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans ferrosilikon alaşımı (NBS SRM 59a)' de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	128
Çizelge 5.30. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	129
Çizelge 5.31. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi.....	136
Çizelge 5.32. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi.....	141
Çizelge 5.33. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için en uygun şartlar.....	142
Çizelge 5.34. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği.....	142
Çizelge 5.35. Analiz elementlerinin <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için gözlenebilir sınırları.....	143
Çizelge 5.36. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	145

Çizelge 5.37. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de ile Atatürk Barajı sulama suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	148
Çizelge 5.38. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de ile Eğirdir Gölü suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	149
Çizelge 5.39. <i>Agobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	149
Çizelge 5.40. <i>Agobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile bebek mamasında Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	150
Çizelge 5.41. <i>Agobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans whey powder (IAEA-155) örneklerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	151
Çizelge 5.42. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini.....	152

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1 Mikroorganizmaların yüzeye tutunması.....	43
Şekil 3.2. Engel arkasında mikroorganizma tutuklanması.....	44
Şekil 3.3. Gözenekli yapı içinde mikroorganizma hapsedilmesi.....	45
Şekil 4.1. Oyuk Katot Lambası.....	48
Şekil 4.2. Standart Katma Kalibrasyon Eğrisi Cx: Bilinmeyen örneğin derişimi.....	52
Şekil 5.1. Deney kolonunun şematik görünümü .....	58
Şekil 5.2. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	70
Şekil 5.3. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın kobalt (II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	71
Şekil 5.4. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın demir (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	72
Şekil 5.5. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	73
Şekil 5.6. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (VI)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	74
Şekil 5.7. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (III) ve krom (VI)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	75

Şekil 5.8. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının mangan (II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	77
Şekil 5.9. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının kobalt (II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	78
Şekil 5.10. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının demir (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	79
Şekil 5.11. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının krom (III)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	80
Şekil 5.12. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> miktarının mangan (II)'in geri kazanma verimine etkisi.....	83
Şekil 5.13. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom(III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	87
Şekil 5.14. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	88
Şekil 5.15. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	89
Şekil 5.16. Mangan (II)'in <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	97
Şekil 5.17. Kobalt (II)'in <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş ve tutturulmamış amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	98
Şekil 5.18. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimleri .....	100
Şekil 5.19. <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi.....	102

Şekil 5.20. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	112
Şekil 5.21 <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	113
Şekil 5.22. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	115
Şekil 5.23. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	116
Şekil 5.24. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	117
Şekil 5.25. Mangan (II) ve kobalt (II)'nın <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi.....	122
Şekil 5.26. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de pH'nın alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimine etkisi.....	124
Şekil 5.27. <i>Escherichia coli</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4'de kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi.....	125
Şekil 5.28. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	133
Şekil 5.29 <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	135
Şekil 5.30. <i>Agrobacterium tumefaciens</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi.....	137

- Şekil 5.31. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi ..... 138
- Şekil 5.32. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi ..... 139
- Şekil 5.33. Mangan (II) ve kobalt (II)'nin *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi ..... 144
- Şekil 5.34. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de pH'nın alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimine etkisi ..... 146
- Şekil 5.35. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi ..... 147

## 1. GİRİŞ

Gerek atmosferde, gerek çevremizde bulunan eser elementler, çeşitli biyolojik tepkimelerde gösterdikleri katalitik ve zararlı etkileri nedeniyle günümüzde birinci derecede kirleticiler arasında yer almaktadır. Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Cr(III) gibi elementler, insan, hayvan ve bitki yaşamında önemli görevler yerine getirmektedir. Bu elementler, gereğinden az alındığında işlevini yeterince yerine getirememekte, fazla alındığında ise zehirlenmelere neden olmaktadır [1].

Hg, Cd, Pb, Cr(VI) gibi elementler ise zararlıdır [2]. Bütün bu elementler çeşitli yollarla çevreye yayılmakta ve dolaylı yönden canlılar üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedir [3]. Bu elementlerin çevredeki derişimlerinin bilinmesi ve bunların sürekli kontrol edilmesi önemlidir.

Birçok ortamda bu elementlerin derişimleri düşük olduğundan ve ortamdaki diğer türlerin girişim etkilerinden dolayı bu elementlerin bazı analitik yöntemlerle doğrudan tayini mümkün değildir. Eser elementlerin doğrudan tayini için örneklerin analizden önce bir ön işleme tabi tutularak eser elementlerin ortamdaki ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Ön işlemler sırasında eser elementlerin bir ortamdan alınarak daha küçük bir hacme toplanmasına "Zenginleştirme" denir. Eser elementlerin zenginleştirmesinde sıvı-sıvı özütme [4-6], flotasyon [7], birlikte çöktürme [8,9], elektrolizle biriktirme [10], iyon değiştirme [11-13] ve katı faz özütme (adsorpsiyon) [14] gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu zenginleştirme teknikleri içinde son yıllarda en çok tercih edileni adsorpsiyona dayalı zenginleştirme tekniğidir [15-19]. Eser elementlerin adsorpsiyonla zenginleştirilmesinde, silika jel [20], aktif karbon [21], sepiolit [22], çeşitli amberlit XAD polimerleri [23], ambersorb [24] gibi katı fazlar kullanılmıştır. Son yıllarda katı

faz olarak kullanılan reçineler arasında en yaygın olanlardan biri de Amberlit XAD polimerleridir [25].

Amberlit XAD serisi içerisinde XAD-4, bir çok elementin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır [26]. Eser elementlerin adsorbsiyonla zenginleştirilmesinde tutunmayı artırmak amacıyla ya elementin uygun bir kompleksi oluşturulmakta ya da uygun kompleksleştirici ligant kolon üzerinde önceden tutturulmaktadır.

Son yıllarda, ligant yerine önceden katı faz üzerine tutturulmuş maya, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalar, eser elementleri ortamdan ayırmak ve zenginleştirmek amacıyla geniş çapta kullanılmıştır [22,27,28].

Destek maddesi üzerine tutturulmuş mikroorganizmaların kullanım sayısı, serbest hücrelere göre daha fazladır. Bunların aktivitesi ve seçiciliği de serbest hücrelere göre daha fazladır [29]. Bu nedenle, eser element tayinlerinde katı bir destek maddesi üzerinde mikroorganizma tutturularak yapılan eser element zenginleştirme çalışmalarında artış görülmektedir [28-32].

Bu çalışmada, *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* mikroorganizmaları, Amberlit XAD-4 üzerine tutturulmuştur. Mikroorganizma tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 reçinesi kolonlara yerleştirilmiş ve Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III)'ün zenginleştirme şartları bu kolonlarda karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır.

Örnek çözeltisinin pH'sı, katı faz miktarı, mikroorganizma miktarı, geri alma çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, örnek çözeltisi akış hızı ve hacmi ile element derişiminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca, çalışılan elementlere bazı diğer iyonların girişim etkisi de incelenmiş ve geliştirilen en uygun şartlarda yöntemin kesinliği ve elementlerin gözlenebilme sınırları belirlenmiştir. Katı fazın bu elementler için adsorpsiyon kapasiteleri de araştırılmıştır.

Geliştirilen yöntem, Ankara çeşme suyu, Atatürk Barajı sulama suyu, Eğirdir Gölü suyu, bebek maması ve alüminyum folyo örneklerine uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ise standart referans maddeler (NBS SRM 59a ferrosilikon alaşımı, 85b alüminyum alaşımı ve IAEA-155 peynir altı suyu tozu) kullanılarak araştırılmıştır. Tüm tayin basamaklarında alevli AAS kullanılmıştır.



## 2. ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ, ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE TAYİNİ

19. yüzyılda aletli analiz yöntemlerin gelişmesiyle beraber, eser elementlerin analizinde kolaylıklar meydana gelmiştir. Bununla bir çok eser elementin tayini yapılabilmektedir. Bu gün eser element analizleri, analitik kimyanın en önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Çünkü hava, su, toprak kirliliği, elektronik sanayi, gıda, ilaç ve çevre kimyası açısından eser elementlerin tayini daha da önem kazanmıştır.

İlk eser element analizi 1879 yılında Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi temel alınarak yapılan arsenik tayinidir [34]. Sonraki yıllarda toksik elementlerin üst sınır değerlerini belirlemek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Son yıllarda gelişen teknoloji ile, özellikle reaktör yapımında saf maddelere olan ihtiyaç, bu alanda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır.

Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerdeki mg/L, µg/L veya ng/L seviyedeki derişimlerin tayini olarak tanımlanabilir. 1940 yılına kadar eser element derişimi  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  olarak bilinirken, 1950'li yıllarda  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ , 1960'li yıllarda  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  olarak kabul edilmiştir. Günümüzde,  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser,  $10^{-6}$ 'nın altındaki derişimler ultra-eser olarak kabul edilmektedir.

Son yıllarda  $10^{-9}$  g/g (ng/g) ve  $10^{-12}$  g/g (pg/g) düzeyinde elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenlikle tayin edilebilmektedir. Ancak bir çok ortamda eser element analizinde girişimlerden dolayı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmasına "ortam etkisi" denir. Bu durum analizin duyarlılığına ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Ortam etkisinin olmadığı ortamlar, eser element analizi için en uygun ortamlardır.

Eser analizde kullanılan aletli yöntemler, bağıl yöntemler olduğu için standartlar ile örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun için standartların hazırlanması eser element analizinde en önemli sorunlardan birisidir. Bu sorunun ortadan kaldırılması veya en aza indirilmesi için, analiz elementini hem uygun bir ortama almak hem de deriştirmek için, ayırma-zenginleştirme yöntemleri denilen ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme işlemleri denilmektedir.

## **2.1. Zenginleştirilen Elementlerin Genel Özellikleri**

Bu bölümde, bu çalışmada zenginleştirilen elementler hakkında; doğadaki bulunuşu, kullanım alanları, organizmalar üzerindeki etkisi, su ve bazı örneklerdeki derişimleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

### **2.1.1. Mangan**

Mangan, atom numarası 25, kütle numarası 55 olan, 7B grubu elementidir. Bir çok yükseltgenme basamağına sahip olup, renkli bileşikler oluşturur. +2, +3 ve +7 değerleri önemli yükseltgenme basamaklarındandır. Elementel haldeki mangan, beyaz-gri renkli bir metaldir. Erime noktası 1244 °C; kaynama noktası ise 1962 °C'dur [35].

Mangan, doğada %0,08 oranında bulunan bir elementtir. Mangan filizlerinden en çok hausmannit ( $Mn_3O_4$ ), rodakrozit ( $MnCO_3$ ), piroluzit ( $MnO_2$ ) ve brovniit ( $Mn_2O_3MnSiO_3$ ) şeklinde bulunur [36].

Yer altı kaynaklarından çıkartılan manganın çoğu çelik üretiminde ve diğer sanayi dallarında kullanılır. Mangan çevremizde her ortamda bulunan bir elementtir. Tuğlaya kırmızı rengi veren mangandır. Çelik alaşımında korozyona karşı koruyucu olarak kullanılır. Boyadaki pigment ve sırlarda da bulunur [37].

Mangan bileşikleri renkli olduğu halde Mn(II) çözeltisi renksizdir. Ortamda sülfat veya klorürler olduğunda Mn(II) çözeltisi hafif pembe renkli olur [35,36].

Mangan, dokularda, mitokondride, stoplazmada, kemiklerde, hipofiz bezinde, karaciğer, pankreas ve böbreklerde bulunur. İnsan kanı plazmasında 0,6 - 9 µg/L derişiminde bulunur. Yulaf ezmesi, yeşil yapraklı sebzeler ve çayda günlük ihtiyacı sağlayacak kadar mangan bulunmaktadır [37].

Toz şeklinde acıkta bulunduğunda insan sağlığı için zehirlevici özelliğe sahiptir. Bunun için, madencilikte, maden metallere izlenmesinde ve tuğla fabrikalarındaki yapım ve yıkımında bu durum gözlenir. Vücuda alınan mangan, beyinde birikir ve parkinson hastalığına neden olur [37].

Mangan, nehir sularında 1,5-7,5 µg/L [38], göl sularında 0,85 µg/L [39] seviyesinde, çeşme sularında 0,21-4,1 µg/L [40], deniz suyunda 0,71-1,2 µg/L [41-43] okyanuslarda 0,02 µg/L [40] derişimlerinde bulunmuştur.

### **2.1.2. Kobalt**

Kobalt, atom numarası 27, kütle numarası 59, erime noktası 1495 °C ve kaynama noktası 2870 °C olan 8B gurubu elementidir. Kobalt, +2 ve +3 değerliklerini alabilen bir elementtir. Demir elementi gibi miktaslık özelliğine sahiptir. Elementel kobalt, kobalt bileşiklerinin alüminyumla indirgenmesiyle elde edilir [35,36].

Kobalt sert malzemelerin yapılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca jet motorlarında kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı alaşımların yapımında da kullanılır. Nötron bombardımanı ile elde edilen Co-60 izotopu, tıpta kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Kobalt, cam, boya, seramik, kaplama ve çelik sanayinde kullanılır [35,36].

Kobalt, doğada %0,002 oranında bulunan bir elementtir. Doğada bulunan en önemli filizleri smaltit ( $\text{CoAs}_2$ ), linnait ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) ve kobaltitdir ( $\text{CoAsS}$ ) [35,36].

Kobaltın havadaki derişimi  $0,5 \text{ mg/m}^3$ 'ün altındadır. Kobal, ağız yoluyla alındığında sindirim ve hematolojik bozukluklara yol açar. Deri ile temasında ise allerjiye neden olur [44].

Kobalt nehir sularında  $0,12\text{-}40 \text{ }\mu\text{g/L}$  [45-48], çeşme sularında  $3,7\text{-}40 \text{ }\mu\text{g/L}$ , maden sularında  $4\text{-}16 \text{ }\mu\text{g/L}$  [48] kaynak sularında  $0,033 \text{ }\mu\text{g/L}$  [49], göl sularında  $0,01 \text{ }\mu\text{g/L}$  [42], atık sularda  $2,5 \text{ }\mu\text{g/L}$  [45], denizlerde  $0,003\text{-}0,1 \text{ }\mu\text{g/L}$  [41,42] derişimlerde bulunmuştur.

### 2.1.3. Demir

Demir, atom numarası 26, kütle numarası 56, erime noktası  $1535 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  olan 8B gurubu elementidir ve +2 ve +3 değerliklerini alabilir [35]. Diğer elementler arasında, sanayi açıdan en önemli elementtir

Demir, doğada %4,7 oranında bulunur. Filizlerinde oksit, kükürt ve silisyum bileşikleri şeklinde bulunur. En önemli filizleri hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) ve piritdir ( $\text{FeS}_2$ ) [35,36,50].

$\text{Fe(II)}$  sulu çözeltilerinde açık yeşil renkli iken,  $\text{Fe(III)}$  ise kahve renklidir.

Demir, hemoglobinin yapı taşı oluşturur. Kandaki demir derişimi  $0,9 \text{ }\mu\text{g/L}$  ile  $1,4 \text{ }\mu\text{g/L}$  arasında değişir. Demir eksikliği, anemi hastalığına neden olmaktadır. Bu hastalığın tedavisinde demir içerikli ilaçlar kullanılmaktadır [44].

Nehir sularında 1–215 µg/L [38,45,51-53], çeşme suyunda 32 µg/L [25,54], dializde 6,8 µg/L [55], göl sularında 4 µg/L [42], atık sularda 480 µg/L [45], denizlerde 0,2–81 µg/L [41-43,56], yemek tuzunda 71–111 µg/g [57] derişiminde demir bulunmuştur.

#### 2.1.4. Krom

Krom, atom numarası 24, kütle numarası 51, erime noktası 1600 °C ve kaynama noktası 2500 °C olan 6B gurubu elementi olup, +2, +3 ve +6 değerliklerini alabilen bir elementtir. Korozyona karşı çok dayanıklı olan bu metal, aynı zamanda sertliğı ile de bilinir [35].

Doğada % 0,037 oranında bulunur. En fazla rastlanan filizi kromittir ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ). Çelik, kaplama, elektronik, metalurji, boya, tekstil ve deri sanayinde kullanılır [36,58].

Krom tuzlarının sulu çözeltileri renklidir. Cr(II) mavi renkli ve kararsız olup, Cr(III)'e yükseltgenir. Cr(III)'ün su ile yaptığı kompleksleri viyole, klorla yaptığı kompleksleri ise yeşildir. Asidik ortamda oluşan bikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) turuncu iken, bazik ortamda oluşan kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) sarı renklidir [35].

Deri uzun süreli kromatta maruz kaldığında allerji oluşturur ve çukurluklar gözlenir. Solunum yoluyla alınan kromat akciğer kanserine yol açar [36,44,58]. Krom(VI) krom(III)'e göre çok daha fazla zararlıdır [59].

Yapılan eser element analiz çalışmalarında krom derişiminin nehir sularında 0,3-200 µg/L [45,22], atık sularda 3,5 µg/L [45], çeşme sularında 8 µg/L [23], göllerde ve denizlerde 0,1-3,5 µg/L [42,60,61] arasında değıştiğı bulunmuştur.

## 2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma yöntemleri, genel olarak bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılım katsayısının farklı olmasından yararlanarak yapılmaktadır. Ayırma üç farklı esasa dayalı olarak yapılır. Bu yöntemler, aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- i. Ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
- ii. Eser bileşenler katı veya çözünmüş örnekten uzaklaştırılırken ana bileşenler çözeltide kalır.
- iii. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser element analizlerinde birinci uygulama, pek görülmez. Çünkü, ana bileşen ayrılırken beraberinde eser bileşenleri de sürükleyebilir. Bunun için, diğer iki uygulama, özellikle ikinci uygulama eser element analizlerinde daha fazla kullanılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle analiz için eser elementlerin grup olarak ayrılması, yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat eser elementler birbirlerine girişim yapıyorlarsa eser bileşenlerin birbirinden ayrılması da gerekli olur.

Sadece eser analizlerde değil tam bir ayırma istenen çoğu analizlerde maskeleyici kullanılır. Maskeleyici, bileşen ortadan kaldırılmadan uygun bir reaktif ilavesiyle girişim etkisi olan bileşenin etkisinin yok edilmesidir. Maskeleyici reaktif, çözeltideki bir bileşen ile seçici olarak tepkimeye giren ve böylece bu bileşenin analizi bozmasını önleyen kompleksleştirici bir maddedir.

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri, ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır.

- i. Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

- ii. Eser elementler uygun ortama alındığı için, örnek ortamından gelebilecek girişimler giderilir.
- iii. Küçük örnek miktarları ile çalışılabildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar yok edilir.
- iv. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- v. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki ölçüt vardır. Bunlardan ilki, istenilen eser elementin ortamdaki ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimidir R ile ifade edilir. Geri kazanma verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = (Q / Q_0) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada:

$Q_0$ : Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı,

$Q$ : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır

İkinci ise, zenginleştirme katsayısıdır.  $K_{T/M}$  ile ifade edilir. Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = (C_T / C_M) / (Q_T / Q_M) \quad (2.2)$$

Burada:

$M$ : Matriks,

$T$ : Söz konusu eser elementi gösteren indisler,

$Q_T$  ve  $Q_M$ : Örnekteki  $T$  ve  $M$ 'nin derişimi,

$C_T$  ve  $C_M$ : Zenginleştirmeden sonra T ve M'nin derişimi dir.

İdeal bir ayırmada R %100 olmalıdır. Fakat uygulamada, %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşılmadığı görülmektedir. Düşük derişimlerde çalışıldığında, %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterli olarak kabul edilmektedir.

Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi sıvı-sıvı özütleme, elektroliz, iyon değiştirme, uçuculaştırma, birlikte çöktürme, flotasyon ve katı faz özütleme gibi farklı yöntemlerle yapılabilir. Bu yöntemlerle ilgili temel çalışma prensibi ve yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

### **2.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi ile zenginleştirme**

Sıvı-sıvı özütleme ile zenginleştirme yönteminde, genellikle bir faz su, diğer faz ise uygun bir organik çözücüdür. Sulu fazdaki eser bileşenler organik faza genellikle selatları veya değişik iyonik kompleksleri halinde alınır.

Sıvı-sıvı özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılım katsayısına, metal iyonunun türü, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık etki eder. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak elde edilir.

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi, eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri içinde basit, geniş ve hızlı uygulanabilirliğinden dolayı oldukça önemlidir.

### **2.2.2. Elektroliz yöntem ile zenginleştirme**

Çeşitli elektrolit çözeltilerden eser elementleri, uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerine topladıktan sonra küçük bir hacim içerisine sıyırmak mümkündür.

Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer bazı deneysel parametreler analiz edilecek elementin elektrolizle toplanmasına etki eder. Bu tür çalışmalar genellikle potansiyel kontrol edilerek yapılır.

### 2.2.3. İyon değiştirme yöntemi ile zenginleştirme

İyon değiştirme yöntemi, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta olduğu çözelti içerisinde aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirerek dengeye gelmesi prensibine dayanır. Eser elementlerin bu yolla zenginleştirilmesinde iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

İyon değiştiriciler genelde toz halinde, gözenekli, çözünmeyen polimerik bileşiklerdir. Bu yapılar sağlam bağlı organik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu fonksiyonel guruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirir. Katyon değiştiren reçinelere katyonik reçine, anyon değiştiren reçinelere de anyonik reçine denir.

İyon değiştiriciler genellikle katı-iyon değiştiricileri olarak bilinirler. İyon değiştiriciler inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfta toplanabilir. İnorganik iyon değiştiriciler doğal (killer, zeolit mineralleri, vb.) ve sentetik (metal oksitler, asit tuzları ve sentetik zeolitler, vb.) bileşiklerdir. Cam ve silika gibi birçok madde de iyon değiştirici özellik taşır.

Organik iyon değiştirici reçineler ise, katyon değiştirici, anyon değiştirici ve amfoterik iyon değiştirici olmak üzere üç grup içinde toplanabilir. Sentetik organik katyon değiştiricilerde, hidrokarbon zincirinde, sülfid, karboksilat, fenolat, fosfonat, fosfinat iyon grupları bulunmaktadır.

Sentetik anyon değiştirici reçineler, aromatik aminlerin formaldehit veya alifatik poliaminlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilir. Bu tip anyon değiştirici reçineler

primer amin, sekonder amin ve bazen de kuarterner amonyum grupları içerirler. Bu reçinelere Amberlüt IR-54, Dowex 3, vb. örnek verilebilir.

Sentetik amfoterik reçineler ise hem katyon hem de anyon değiştirici gruplar içerirler. Bu reçineler kondenzasyon ya da polimerizasyon tepkimeleri ile elde edilirler. Chelex 100 ve Retardion 11-A-8 reçineleri bu yapılara örnek olarak verilebilir.

#### **2.2.4. Uçuculaştırma yöntemi ile zenginleştirme**

Uçuculaştırma yöntemi, en eski analitik zenginleştirme yöntemlerindedir. Eser elementlerin bulunduğu çözücü, herhangi bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılarak elementin daha küçük hacimde deriştirilmesi sağlanır. Bu yöntem kolaydır ve kimyasal reaktif eklenmediği için kirlenme söz konusu değildir. Ancak, kolay buharlaşabilen element veya bileşikler de çözücüden uzaklaşabilmektedir. Ayrıca, analiz elementi bulunduğu kabın yüzeyine adsorplanabilmektedir. Örnekteki toplam katı maddenin çok olduğu hallerde çökelek oluşması eser element tuzlarının da çökmesine neden olabilir. Çalışma süresi uzun olduğu için, örneğin laboratuvar ortamından kirlenme riski olabilir. Eser inorganik maddelerin zenginleştirilmesi sırasında ortamdaki diğer bileşenler de zenginleştiğinden girişim artabilir. Bu yöntem ortam çözücü ile eser element arasındaki uçuculuk farkı büyük olduğu durumlarda uygulanır.

#### **2.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme**

Birlikte çöktürme yöntemi, organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanlı çökelek oluşturularak, eser elementin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasıdır. Kullanılan inorganik çökelekler çoğunlukla şelat kompleksleridir. Örnek çözültisine, santrifüj veya süzme ile kolaylıkla ayrılabilir miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeteri kadar çöktürücü reaktif eklenir. Genellikle 50-200 mL'lik örnek çözültisi için 2-5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ön deriştirme, ana bileşen veya eser bileşen çöktürülerek gerçekleştirilebilir. Ana bileşen çöktürülmesinde geriye eser element bırakılarak ayırma yapılabilir. Bu işlemde, reaktifin fazla harcanması, deney süresinin uzun olması ve eser elementin kaybı gibi nedenlerden dolayı çok kullanılmamaktadır. Eser elementlerin çöktürülmesinde daha çok suda zor çözünen metal şelatları oluşturan, organik karakterli çöktürücüler kullanılmaktadır.

Birlikte çöktürme, normal şartlarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşiğin çökeleği içine taşınmasıdır. Eser bileşenlerin toplayıcı yüzeyinde birikmesi, hapsolme, adsorpsiyon, karışık kristalleşme ve kimyasal bileşik oluşturma veya bunların bir kaçı bir arada gerçekleşebilir. Bileşiklerin fiziksel, kimyasal özellikleri, birlikte çöken elementin durumu, eklenen çöktürücü reaktifin hızı ve sırası, çökeleği olgunlaştırma işlemi, asitlik durumu, zaman ve sıcaklık gibi özellikler birlikte çöktürme işleminde etkin rol oynar. Amorf yapıya sahip çökelekler kristal yapılara göre daha iyi sonuç verir.

#### **2.2.6. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme**

Flotasyon yöntemi, sulu çözeltide bulunan iyonları, gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkartma olayıdır. Hidrofobik maddeler gaz kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkarlar. Hidrofilik maddeler ise yüzey aktif maddelere tutturulur sonra da flotasyon tekniği uygulanır. Bu yöntem daha çok maden minerallerinin deriştirilmesinde sanayide kullanılmaktadır.

#### **2.2.7. Adsorpsiyon (katı-faz özütleme) yöntemi ile zenginleştirme**

Adsorpsiyon, gaz, sıvı veya başka bir çözelti içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanması olayına denir. Son yıllarda katı-faz özütleme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Tutunan maddeye adsorplanan, katı maddeye de katı faz denir.

Adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kısma ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan ile katı faz arasında Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşmesi ve hidrojen bağları ile olur. Kimyasal adsorpsiyon ise, kimyasal bağa dayanan bir olaydır.

Zenginleştirme yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemi, kolay, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı pek çok elementin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Katı yüzeyde tutunan metal iyonları küçük hacimli geri alma çözeltisi kullanılarak bir başka ortama alınabilir. Bu yöntemde, geri alma çözeltisi olarak inorganik çözücüler kullanıldığı gibi sıvı organik çözücüler de kullanılabilir.

#### **2.2.7.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi**

Katı faz ile adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon olayını etkiler. Katı faz olarak kullanılan maddeler polar (silika jel, cam, alümina, zeolitler) veya apolar (aktif karbon, parafin, plastikler, grafit ve bazı yapay polimerler) olabilir. Polar katı fazlarda elektriksel kuvvetler etkili olduğu halde apolar katı fazlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır.

Reçinelerin, adsorpsiyon kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere (aktifleştirme işlemi gibi) bağlıdır. Adsorplanan madde miktarı, adsorplayıcının yüzey alanına bağlı olarak artar. Bundan dolayı tanecik büyüklüğü önemlidir. Ayrıca, katı fazın gözenekli olması adsorpsiyon olayını önemli bir şekilde etkiler. Katı faz içinde bulunan safsızlıklar, onun fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştireceğinden, adsorplanan madde miktarını da değiştirir.

Adsorpsiyon olayında, adsorplananın elektiriksel yükü, polar karakteri, iyon veya molekül çapları önemli etkenler arasında sayılır. Adsorplanan maddenin içinde

bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdendir.

### 2.2.7.2. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon olayı, iki farklı fazın ara yüzeyi arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorplanma sırasında ara yüzeyde bir birikme meydana gelir. Derişim arttığı zaman pozitif, azaldığı zaman ise negatif adsorpsiyon oluşur.

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşir.

- i- Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyon.
- ii- Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

Bir çözültide bulunan maddenin, katı faz yüzeyinde ve sıvının içindeki dağılımı birbirinden farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. İlk durumda adsorpsiyon pozitif, ikinci durumda ise negatiftir [62].

Kimyasal yönden birbirinden farklı olan iki faz birbiriyle temas haline getirildikleri zaman, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bundan dolayı, ara yüzeyin bir tarafı pozitif, diğer tarafı ise negatif yüklenir. Fazlardan biri sıvı diğer katı ise, bu durumda çift tabaka meydana gelebilir. Çözültide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Su-silis temasında su (+), silis ise (-) yükle yüklenir. Yüzeyde oluşan elektriksel yükten dolayı silis, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar.

### 2.2.7.3. Adsorpsiyonla yapılan zenginleştirme çalışmaları

Son yıllarda aktif karbon, kil mineralleri (sepiolit gibi), silika jel ve Amberlit XAD polimerleri adsorpsiyonla zenginleştirme yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Elçi ve arkadaşları, alkali matrikslerdeki eser elementlerin tayininde, matriks etkisini gidermek ve zenginleştirmek amacıyla eser elementleri, şelatlarına dönüştürmüşler ve aktif karbon ile zenginleştirmişlerdir [63]. Bu çalışmalarda, ağır metallere kararlı kompleks oluşturan ve aktif karbondaki adsorpsiyonda etkili olan 8-hidroksikinolin, ditizon, difenilkarbazit ve antranilik asit gibi pek çok ligant kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Ayrıca çalışılan elementlerin geri kazanma verimine pH ve çözelti hacminin etkisi incelemiştir [63].

Literatürlerde verilen çalışmaların çoğunda eser elementler, ya komplekslerine dönüştürüldükten sonra katı faz yüzeyinde, ya da şelatlaştırıcı reaktif tutturulmuş katı fazda zenginleştirilmişlerdir.

Kompleksleştirici reaktifler kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalarından bazıları şunlardır.

Yang et al. ve Jackwerth et al. Amberlit XAD-2, XAD-7, XAD-8 ve aktif karbon gibi katı maddeleri eser elementlerin zenginleştirmesinde katı faz olarak kullanmışlardır. Ag(I), Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), In(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Te(I), Zn(II) elementlerinin 8-hidroksikinolin, n-nitrosifenil-hidroksilamin, 2-aminobenzoik asit, 1,5-difenil karbazit, ditiyofosforik asit, 1,10-fenantrolin gibi değişik ligantlarla kompleksleri oluşturulmuş ve bu kompleksler yardımıyla değişik ortamlarda eser elementlerin zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Analizler alevli AAS ile yapılmıştır [64-66].

Lee et al., 8-hidroksikinolin, ve onun türevleri olan 5,7-dihalo-8- hidroksikinolin ve 2-metil-8- hidroksikinolini kullanarak Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Hg ve Fe metallерinin komplekslerini oluşturmuşlar ve bu kompleksleri Amberlit XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 üzerinde tutturarak zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır [67].

Koshima et al., bazı eser elementlerin adsorpsiyon ile zenginleştirilmesi için Amberlit XAD-4, XAD-7, XAD-8 ve Chelex-100'ü kullanmıştır. Çalışmada Fe(III), Au(III), Gl(III), Th(III) ve Sb(IV) elementlerini hidroklorik asit çözeltisinden adsorpsiyon ile zenginleştirilme şartlarını incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmalarını da tartışmışlardır [68].

Fritz et al., sodyum bis(2-hidroksietil)ditiyokarbamatı metal iyonlarını kompleksleştirmek amacı ile kullanmışlar ve oluşan komplekslerin Amberlit XAD-4 polimeri yüzeyinde zenginleştirilme şartlarını incelemişlerdir [69].

Arık ve Türker, poliakrilonitrili (PAN) katı faz olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cu, Ni ve Mn'in zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. En uygun şartları belirlemek amacıyla PAN miktarı, pH, geri alma çözeltinin derişimi ve örnek hacminin geri kazanma verimine etkisini araştırmışlardır. Derişik hidroklorik asit kullanarak PAN'da tutunan elementleri % 100 verimle geri almışlardır [70].

Elçi ve arkadaşları, amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve oksin ile Cu, Cd, Co, Pb, Ni ve Fe'in komplekslerini oluşturmuşlar ve bu komplekslerin Amberlit XAD-4 üzerinde zenginleştirme şartlarını araştırmışlar ve geliştirdikleri yöntemi nehir sularında eser element tayini için uygulamışlardır [71].

Cespon – Romero et al. iyon değiştirici şelatları kullanarak alevli AAS ile Cr (VI) - Cr (III) türlemesini yapmışlardır [72].

Saraçoğlu ve arkadaşları, idrar, sediment ve diyaliz örneklerinde Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, Mn ve Cr elementlerini zenginleştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada, elementlerin birlikte çöktürme ile samaryum hidroksitte eser elementleri zenginleştirilmiştir. Ayırma ve zengileştirme işlemini 10 mL 1 M HNO<sub>3</sub> ile gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürme işlemi ile ilgili parametreler matriks etkisi tartışılmıştır. Sentetik ve küçük örneklerde %5 hata ile çalışılan elementler geri kazanılmıştır. Birlikte çöktürme ile zenginleştirmede bir deneyin süresi yaklaşık 30 dakika sürmüştür [73].

Türker ve Tunçeli, Amberlit XAD-16'yı katı faz olarak kullanarak Cu, Ni ve Zn'nin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Cu ve Ni için 1-[2-piridilazo]-2-naftol (PAN) ile kompleks oluşturarak geri kazanma verimini artırmışlardır. Ayrıca, sodyum ve potasyum bulunmasının çalışılan metallerin geri kazanma verimine etkisini incelemişlerdir [74].

King et al. bazı metal iyonlarını sodyum bis (2-hidroksietil)ditiyokarbamat ile kompleks haline dönüştürmüşler ve Amberlit XAD-4 üzerinde tutturmuşlardır. Geri alma çözeltisi olarak 10 mL 1 M HNO<sub>3</sub> (etanol içinde) kullanmışlardır. Geliştirilen bu yöntemi, uranyum ve deniz suyunda eser metallerin zenginleştirilmesine uygulamışlardır [75].

Türker ve arkadaşları, sepioliti katı faz olarak kullanarak Cu, Fe ve Pb elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve derişimi, örnek hacmi ve kompleksleştirici reaktif etkisi gibi faktörlerin zenginleştirme verimine etkisini araştırmışlardır. Fe ve Pb için geri kazanma verimleri, %95 güven ile sırasıyla %82 ve %91 olarak bulunmuştur. Bakır ise sepiolite tutunmamıştır. Bakırın sepiolite tutunmasını sağlamak ve demirin geri kazanma verimini artırmak için kompleksleştirici reaktif olarak EDTA ve NaDDTC kullanılmıştır. EDTA varlığında demirin geri kazanma verimi %97'ye yükselirken, bakırın geri kazanma

verimi ancak %57'ye ulaşmıştır. Bakırın geri kazanma verimi ise NaDDTC varlığında ancak % 47'ye yükselmiştir. Geliştirilen yöntem, pirinç alaşımına uygulamıştır [76].

Tunçeli ve Türker, Amberlit XAD-16'yı katı faz olarak kullanmışlardır. Altının bu katı faz üzerindeki zenginleştirme şartlarını ve altının hidroklorik asitle oluşturduğu klor komplekslerin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Ayrıca, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesini de araştırmışlar, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesini altın için 0,55 mmol/g olarak bulmuşlardır. Geliştirilen yöntemi anot çamurunda ve referans standart örnekte altın tayinine uygulamışlar ve yüksek doğrulukla altın analizini gerçekleştirmişlerdir [77].

Tunçeli ve Türker, Amberlit XAD-16 polimeri içeren bir kolonda Au, Ag ve Pd elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çözelti pH'sı, kompleksleştirici reaktif, geri alma çözeltisinin türü ve derişimi, çözelti akış hızı ve çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisini araştırmışlardır. Bulunan en uygun şartlarda Au, Ag ve Pd'un geri kazanma verimlerini sırasıyla %95,48±0,04, %99,20±0,07, %98,04±0,08 olarak bulunmuştur. Au, Ag ve Pd için adsorpsiyon izotermi ve bağlanma denge sabitlerini ve adsorpsiyon kapasitelerini hesaplanmıştır [78].

Soylak ve arkadaşları, bakır, nikel ve demir elementlerini amonyum tuzlarından zenginleştirmişler ve bu elementleri grafit finnlü AAS ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada, çalışılan metaller 4-(2-thiazolylazo) resircinol (TAR) ile komplekslerine dönüştürülmüş ve kompleksler Amberlit XAD-16 içeren kolonda tutturulmuştur. Daha sonra çalışılan metaller aseton içinde 1 M HNO<sub>3</sub> kullanılarak geri kazanılmıştır [79].

Dev et. al., Amberlit XAD-4 polimerini katı faz olarak kullanıp, elementlerin zenginleştirme şartlarını araştırmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesi, pH ve akış hızı gibi parametrelerin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi

incelenmiştir. Tutunan metaller, 10 mL 1 M HCl ile geri alınmıştır. La(III), Nd(III), Tb(III), Th(III) ve U(VI) için polimerin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,35, 0,40, 0,42, 0,25 ve 0,38 mmol/g olarak bulunmuştur [80].

Tunçeli ve Türker, Amberlit XAD-16 reçinesini bir kolonda katı faz olarak kullanıp, gümüşün zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada, çözeltinin pH'sı, geri alma çözeltisinin türü ve derişimi, kompleksleştirici reaktifin, çözelti örneğinin hacmi, akış hızının gümüşün geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izotermelerini, adsorpsiyon kapasitesini ve diğer iyonların etkisini de araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem, standart referans kalay alaşımına (NBS 54d) uygulanmış ve gümüş %6,25 hata ile tayin edilmiştir [81].

Kumar et. al., metal iyonlarını Amberlit XAD-2 üzerine emdirilmiş piragallol ile zenginleştirdikten sonra alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Metal iyonlarını içeren çözeltiler pH 5,5-8,0 arasında ayarladıktan sonra kolondan geçirilmiş, tutulan iyonlar 4 M HCl veya 4 M HNO<sub>3</sub> ile geri alınmıştır. Bu yöntem ile Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III) ve U(VI) iyonları için zenginleştirme faktörü sırasıyla 65, 40, 65, 120, 25, 160, 120, 140, 70 ve gözlenebilme sınırları 5, 1, 5, 4, 25, 0,5, 1, 2 ve 1 ng/mL olarak bulunmuştur [26].

Tunçeli ve Türker, alaşımlardaki paladyumun zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Bu amaçla, Amberlit XAD-16 reçinesini katı faz olarak kullanmışlar ve paladyumu iyodürle kompleks haline dönüştürdükten sonra da reçine üzerinde tutturmuşlardır. Çalışmada, çözeltinin pH'sı, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi etkisini, kompleksleştirici reaktif, çözelti örneğinin hacmi, akış hızının palladyumun geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kapasitesini ve diğer iyonların etkisini de incelemişlerdir. Geliştirilen yöntem, standart referans kurşun alaşımına (NBS 53e) uygulanmış ve paladyum % 5,68 hata ile tayin edilmiştir [82].

Ferreira et al., doğal sularda bakır elementinin zenginleştirilmesi için, yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, bakır (II) iyonları kalmagit denilen bir reaktif ile kompleks haline getirilerek, Amberlit XAD-2 reçinesi üzerinde tutturulmuştur. Daha sonra bakır, uygun bir geri alma çözeltisiyle geri alınmıştır. Tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır [83].

Narin ve arkadaşları, pirokatekol viyolete kompleksleştiricisini kullanarak Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni ve Cr elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Katı faz olarak aktif karbon kullanılmıştır. Bu çalışmada, çözeltinin pH'sı, aktif karbon miktarı, ligant derişimi, çözelti akış hızı ve hacminin çalışılan metallerin geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışılan metaller pH 4-8 arasında katı faza tutturulmuş ve metaller katı fazdan 10 mL 1 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanılmıştır. Geliştirilen yöntem, Kayseri ve Niğde ilindeki bazı su örneklerine uygulanmıştır [21].

Bağ ve arkadaşları, polietilen tereftalat polimeri ile metakrilik asit kullanarak Zn, Cd, Co ve Ni elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada elementlerin geri kazanma verimine pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, akış hızı, çözelti hacmi ve girişim yapabilen bazı iyonların etkisini incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ve tayin sınırı da incelenmiştir. Geliştirilen yöntem sentetik deniz suyu ve nehir suyuna uygulanmıştır [14].

Qian et al., çapraz bağlı çitosan ( CCTS) kullanarak Mn(VII)-Mn(II) iyonlarının türleme ve ön deriştirme şartlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada pH 3'de Mn(VII) % 98 oranında tutunurken aynı pH'da Mn(II)'nin tutunmadığı görülmüştür. Katı fazın bu davranışından yararlanarak mangan türlemesini ve ön deriştirmesini başarmışlardır. CCTS kolonunda tutunan Mn(VII), % 10'luk oksamonyum hidroklorür ile geri alınmıştır. Geri alınan çözeltideki Mn(VII) alevli AAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Mn(II) iyonu ise Mn(VII) iyonuna yükseldikten sonra aynı şekilde tayin edilmiştir.

Toplam mangandan Mn(II)'nin farkı hesaplamıştır. Mn(VII) için gözlenebilme sınırı 1,98 µg/L ve 10 µg/L derişiminde bağıl standart sapma % 6,6'dan daha az olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem su örneklerine uygulamıştır [84].

Uzun ve arkadaşları, dietilditiyokarbamat kompleksleştirici reaktifi kullanarak, Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Bi elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada, çalışılan metaller reaktif ile kompleks haline getirilmiş ve Amberlit XAD-4 içeren bir kolondan geçirilmiştir. Çalışmada, pH, kompleksleştirici reaktifin, katı faz ve geri alma çözeltilsinin miktarı, çözelti hacmi ve metallerin geri kazanmasında matriks etkisi incelenmiştir. Geri alma çözeltisi olarak aseton içinde 1 M nitrik asit kullanmıştır. Zenginleştirilen elementler kolondan geçirilmeden önce, tampon çözeltiler ile ortam tamponlanmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda çalışılan tüm elementler için geri kazanma verimi %95'in üzerinde ve bağıl standart sapma %9'un altında bulunmuştur. Cu, Fe, Pb, Ni, Cd ve Bi için gözlenebilme sınırı sırasıyla 4, 15, 19, 23, 2 ve 19 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi, Kayseri sanayi bölgesinin atık sularına uygulamışlardır. Analizlerinde alevli AAS kullanmışlardır [85].

Tunçeli ve Türker, 1,5-difenilkarbazon'u kullanarak Cr(III)-Cr(VI) türleme şartlarını Amberlit XAD-16 üzerinden araştırmışlardır. Bu çalışmada, kompleksleştirici reaktif varlığında Cr(VI)'nın Amberlit XAD-16 üzerinde tutunduğu pH'da Cr(III) tutunmadığı görülmüştür. Kromun bu davranışından yararlanarak türleme şartları araştırılmıştır. Cr(III) ise potasyum permanganat ile Cr(VI)'ya yükseltgendikten sonra tayin edilmiştir. Bulunan toplam kromdan krom (III) hesaplanmıştır. Çalışmada Amberlit XAD-16 polimeri bir kolona yerleştirilmiş ve krom(vi) kompleksi halinde, polimer üzerinde tutturulmuştur. Kolonda tutunan krom 10 mL 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (metanolde) çözeltisiyle geri kazanılmıştır. Ayrıca, geri kazanma verimine çözelti hacmi, akış hızı, diğer iyonların etkisi, katı faz kapasitesi ve tayin sınırı gibi parametreler de incelemişlerdir. Geliştirilen yöntem, çeşme suyuna uygulanmıştır. Analizler alevli AAS ile yapılmıştır [86].

Yingxue et al., 1-nitrozo-2-naftol kullanarak, kobaltın zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada, kobalt 1-nitrozo-2-naftol ile kompleks haline dönüştürüldükten sonra, çözelti C<sub>18</sub> mini kolondan geçirilmiş ve FI-FAAS sistemine gönderilmiştir. Geliştirilen yöntem, standart referans maddelere (NBS-362 ve NBS-364) uygulanmıştır [87].

Ramesh et al., Cd, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerini amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile kompleks haline getirerek Amberlit XAD-4 üzerinde zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada, pH, geri alma çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin etkisini incelemişlerdir. Çözeltideki metallerin analizlerini plazma atomik emisyon spektrofotometresi ile yapmışlardır [26].

Kendüzler ve Türker, Ambersorb-572 polimeri üzerine demir, mangan ve çinkonun zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Demiri etilendiamintetraasetikasit (EDTA) ile mangan ve çinko ise 1,10-fenontrolin ile kompleksleri haline getirilerek katı fazdan tutturmuşlardır. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, çözelti akış hızı ve hacmi, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimlerinin, çalışılan metallerin geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem, çeşme suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanmıştır [88].

Mikroorganizma tutturulmuş katı faz kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalarından bazıları şunlardır.

Mahan et al., silika jel üzerinde tutturulmuş algae hücrelerini kurşunun sentetik çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Ayrıca, serbest ve silika üzerine tutturulmuş mikroorganizmanın adsorpsiyon kapasitelerini ayrı ayrı bularak karşılaştırmışlar. Adsorpsiyon kapasitesi, serbest hücre kullandıklarında  $449 \pm 49$   $\mu\text{mol/g}$ , tutturulmuş hücre kullandıklarında ise  $278 \pm 25$   $\text{mmol/g}$  olarak bulunmuştur. Metallerin

bağlandığı fonksiyonel grupların bir kısmı katı faza tutturulmasında kullanıldığından, tutturulmuş hücrenin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık % 40 azalmıştır. 20 tutunma-geri kazanma işlemi sonunda adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık % 15 azalma olmuştur [29].

Robles et al., iki tür bakteriyi (*Escherichia coli* ve *Pseudomonas putida*) serbest halde ve silika jele tutturularak altının zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Çözeltinin pH'sı, geri kazanma çözeltisinin türünün, geri kazanma süresinin ve tutturulan mikroorganizma miktarının altının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, mikroorganizma tutturulmuş ve serbest haldeki mikroorganizmanın altın için adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir [89].

Robles et al., iki tür bakteriyi (*Escherichia coli* ve *Pseudomonas putida*) serbest halde ve silika jele tutturularak berilyumun zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. İki yöntem arasında bir karşılaştırma yapmışlardır. Bakterilerdeki metal bağlanma uçlarının sayısını belirlemek için asit-baz titrasyonu yöntemini uygulamışlar ve *P. putida* ve *E. coli*'deki fonksiyonel gurupların birbirine benzer olduklarını bulmuşlardır [33].

Maquieira et al., *Saccharomyces cerevisiae* 'yi gözenekli cama kovalent olarak tutturmuş ve eser metal zenginleştirmesinde ve tayininde kullanmışlardır. Bu amaçla çözelti pH'sı ve girişim oluşturabilecek türlerinin, metallerinin adsorpsiyonuna etkisini incelemişlerdir. Ayrıca, çalışılan metaller için hazırlanan katı fazın adsorpsiyon kapasitesini de hesaplamışlardır [90].

Maquieira et al., gözenekli cama tutturulmuş siyanobakteriyi (*Spirulina platensis*) sulu çözeltilerde Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Bu amaçla çözelti pH'sı ve girişim oluşturabilecek türlerinin, metallerin adsorpsiyonuna etkisini incelemişlerdir [90]. Pb(II) ve Fe(III) hariç diğer metalleri pH 7,0'den daha düşük pH'larda zayıf, pH 7,0 ve daha yüksek pH'larda ise siyanobakteriyi

(*Spirulina platensis*) tutturulmuş gözenekli cama kuvvetli olarak bağlandıklarını bulmuşlardır. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesini de hesaplamışlardır [91].

Maquieira et al., *Spirulina platensis* bakterisini gözenekli cama tutturmuş ve hazırlanan bu katı fazı, bazı lantanit elementlerinin zenginleştirilmesi ve tayininde kullanmışlardır. En uygun şartlarda, La(III), Ce(III) ve Nd(III) için geri kazanma verimlerini sırasıyla, %100,2±0,04, %105,2±0,18 ve %100,1±0,20 olarak bulmuşlardır. Ayrıca, bakteri tutturulmuş gözenekli camın metal adsorplama kapasitelerini araştırmışlar ve La(III) için 17,0 µmol/g, Ce(III) için 11,0 µmol/g ve Nd(III) için de 13,0 µmol/g olarak tespit etmişlerdir. Metal adsorpsiyonunun mekanizmasını ve metal bağlanma uçlarını adsorpsiyon izotermeleriyle açıklamışlardır [92].

Maquieira et al., gözenekli cama ve kum parçacıklarına iki farklı yöntemle (kovalent bağlama ve ultrasonik yöntem) mantar (*Penicillium notatum*) tutturmuş ve hazırlanan bu katı fazı kullanarak bakır, çinko, demir, kadmiyum ve kurşun metallerini zenginleştirdikten sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. Gözenekli cama *Penicillium notatum*'un kovalent bağlama yöntemiyle tutturulması halinde Cu, Zn, Cd, Pb ve Fe için geri kazanma verimlerini sırasıyla %102,2, %105,0, %100,1, %92,4 ve %86,0; ultrasonik yöntemle tutturulması halinde ise geri kazanma verimleri sırasıyla, %94,0, %104,3, %100,2, %91,0 ve %86,3 olarak bulunmuştur. Kum parçacıklarına *Penicillium notatum*'un kovalent bağlama yöntemiyle tutturulması halinde Cu, Zn, Cd, Pb ve Fe için geri kazanma verimleri sırasıyla, %100,6, %100,3, %92,6, %89,5 ve %90,0 ultrasonik yöntem tutturulması halinde ise geri kazanma verimlerini sırasıyla, %100,1, %87,6, %94,3, %90,0 ve %90,4 olarak bulunmuştur [93].

Elmahadi et al., iki tür algeayı (*Chlamydomonas reinhartii* ve *Selenestrum capricornutum*) gözenekli cama kovalent olarak tutturmuşlar ve hazırlanan bu katı fazda Cu(II), Ag(I), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. *Chlamydomonas reinhartii*'nin Cu(II) iyonlarını tutma kapasitesini düşük, Cr(VI)

iyonlarını tutma kapasitesini ise yüksek bulmuşlardır. Çalışmada ayrıca Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının türlemesini yapmışlardır [94].

Pérez- Corona et al., serbest hamur mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücreleri kullanarak Se(IV), Se(VI), Sb(III) ve Sb(VI) iyonlarının sulu çözeltilerdeki biyolojik adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, sıcaklık, büyüme süresi, biyokütle ve analiz elementi miktarının biyolojik adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, hem element türünün hem de elementlerin yükseltgenme basamağının biyosorpsiyona etkili olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntem, deniz, ırmak ve içme suyuna Se(IV)-Se(VI) ve Sb(III)-Sb(V) türlemesi için uygulanmış ve % 93 ile % 100 arasında değişen sonuçlar elde edilmiştir [95].

Martin-Esteban et al., hamur mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücrelerini silika jel üzerine tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazı kullanarak desisopropil adrazin, desitiladrazin, hidroksiadrazin, siyanazin, adrazin, karbaril, propanil, linuron ve fenemifos pestisitlerinin ayrılmasını ve zenginleştirmesini yapmışlardır. Bu amaçla, 0,1-1 µg/L pestisit, çeşme suyu, nehir suyu ve deniz suyuna ilave edilmiş ve bu çözeltiler maya tutturulmuş silika jel içeren kolondan geçirilerek zenginleştirilmiştir. Tayin basamağında sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Ayrıca, örnek pH'sı, tutturulan mayanın miktarı, çözelti akış hızı ve kullanılan kolonun çapının çalışılan türlerin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda, 0,3 µg/L derişimdeki pestisitler %1-%9 arasında değişen bağıl standart sapmayla tayin edilmiştir. Tayin sınırı da 0,01-0,5 µg/L olarak bulunmuştur [96].

Aller ve Robble, canlı *Pseudomonas putida* bakterisini kullanarak su örneklerinde selenesistaminin zenginleştirme ve elektrotermal AAS ile tayini için en uygun şartları araştırmışlardır. Sıvı-sıvı özütleme ile zenginleştirme işlemleri glukoz besi ortamına Se-Cyst eklenerek *Pseudomonas putida* ile gerçekleştirilmiştir. Bakteri hücrelerinin en yüksek değerde büyümesi sağlanıp, çözeltideki analat ve özütleyici faz arasında bir

denge oluştuktan sonra sıvı kısım atılıp bakteri hücreleri doğrudan ETAAS ile analiz edilmiştir. Se-Cyst'nin tutunması, büyüme şartları (Glukoz miktarı, besin yoğunluğu ve büyüme süresi) kontrol edilerek en uygun değerler araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, ETAAS ile tayin için en uygun şartlar araştırılmış ve bu amaçla ortam düzenleyici olarak palladyum kullanılmıştır. Bunun yanında diğer selenyum türlerinin [selenoetionin (Se-Eth), Se(IV), selenomethionine(Se-Met), selenoüre (Se-U), selenosistin (Se-Cyst), Se(VI)] girişim etkileri de araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem kullanıldığında gözlenebilme sınırı 0,10 ng/mL, duyarlık 2,29 ng/mL olarak bulunmuştur [97].

Bağ ve arkadaşları, *Saccharomyces cerevisia*'yı sepiolit üzerine tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazda Fe ve Ni'in zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve hacmi, girişim yapan iyonların bu metallerin geri kazanma verimlerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca katı faz kapasitesi ve kolonların tekrar kullanabilme sayısı da belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, standart referans maddeye (NBS SRM 37 e) uygulanmıştır [98].

Bağ ve arkadaşları, *Saccharomyces cerevisia*'yı sepiolit üzerinde tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazda Cu, Zn ve Cd'un zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve hacmi, girişim yapan iyonların, bu metallerin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. En uygun şartlarda Cu, Zn ve Cd için katı faz kapasitesi sırasıyla 74  $\mu\text{mol/g}$ , 128  $\mu\text{mol/g}$ , 97  $\mu\text{mol/g}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca, kolonların tekrar kullanabilme sayısı da belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, deniz ve nehir suyuna uygulanmıştır [99].

Bağ ve arkadaşları, *Aspergillus niger*'i sepiolit üzerine tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazı, Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd'un zenginleştirmede kullanmışlardır. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, geri alma çözelti türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve hacmi, girişim yapabilen iyonların bu metallerin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Geliştirilen yöntem, jeolojik örneklerle uygulanmıştır. Tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır [100].

Bağ ve arkadaşları, *Escherichia coli* 'yi sepiolit üzerinde tutturmuşlar ve bu katı fazı Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd elementlerinin zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Çalışmada elementlerin geri kazanma verimine pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltinin türü ve hacmi, akış hızı, çözelti hacmi ve girişim yapabilen iyonların etkisini incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi ve tayin sınırı da belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, standart referans maddeye (NBS SRM 85b) uygulanmıştır. Tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır [101].

Bağ ve arkadaşları, *Saccharomyces cerevisiae*'yi sepiolit üzerine tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazı Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türleme ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Çalışmada iyonların geri kazanma verimine pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, çözelti akış hızı, çözelti hacmi ve girişim yapabilecek bazı iyonların etkisi incelenmiştir. pH 4'de Cr(III) zenginleştirilirken Cr(VI) zenginleştirilememiştir. Katı fazın bu özelliğinden yararlanarak türleme yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ve tayin sınırı da belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, Kızıllırmak nehir suyuna uygulanmıştır. Uygulama sonucunda her iki iyon da % 5 den düşük bağıl hata ile tayin edilmiştir [22].

Bağ ve arkadaşları, *Aspergillus niger*'i sepiolit üzerine tutturmuşlar ve hazırlanan katı fazı Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının türleme ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Bu çalışmada, çözelti pH'sı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve hacmi, girişim yapabilecek bazı iyonların bu iyonların geri kazanma verimine etkisini incelemişlerdir. Geliştirilen yöntem, sentetik ve nehir suyuna uygulanmıştır [30].

Yalçınkaya ve arkadaşları, Cd ve Hg elementlerinin arındırılmasında *Pleurotus sapidus* mikroorganizmasını kullanmışlardır. Bu çalışmada, hem ölü hem de canlı mikroorganizmalar denenmiştir [31].

Jianlong W. et al. *Aspergillus niger* mikroorganizmasının biyokütlesini, sulu çözümlerden Pb(II) iyonunun adsorpsiyonla ayırmada kullanmıştır. Sanayide sitrik asit fermantasyonunda kullanılan bu mikroorganizma aynı zamanda fabrikadaki üretim sırasında ortaya çıkan Pb(II) elementinin temizlenmesinde de kullanılmıştır. Bu araştırma, *Aspergillus niger* atık biyokütlesinin sulu çözümlerde Pb(II)'nin arındırılmasında potansiyel bir biyokatı faz olduğunu göstermiştir [32].

Tsekova K. et al., *Aspergillus niger* miselini, sulu çözümlerden Cu'ın arındırılmasında denemişlerdir. Elde ettikleri bulgular, poliüretan köpük üzerine tutturulmuş *Aspergillus niger* miselinin çözümlerden bakırı arındırma etkisinin, serbest hücrelere göre üç kat daha fazla olduğunu göstermiştir [102].

### **3. MİKROORGANİZMALARIN ÖNEMİ, ÖZELLİKLERİ ve TUTUNMA TEKNİKLERİ**

#### **3.1. Mikroorganizmaların Önemi**

Mikroorganizmaların çok geniş bir sahada kullanıldığı bilinmektedir. Mikroorganizmalar, tarım, sanayi, besin, çevre sağlığı, insan sağlığı, veterinerlik ve uzay gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [103].

Toprağın verimliliği toprağın mikro florası ile yakından ilgilidir. Mikroorganizmalar, toprağın diplerinde yok denecek kadar azdır. Bu nedenle derinlerden çıkarılan toprak katmanları verimli değildir. Bu topraklar ancak azobakterileri tarafından verimli hale getirilirler. Bu bakteriler havanın azotunu toprağa kattıklarından toprağın verimini arttırırlar [103].

Alkollü içecekler, organik asitler, bazı cins vitaminler ve hormonlar mikroorganizmaların yardımı ile elde edilmektedir. Dokuma sanayinde kumaşların bozunup çürümesini önlemede de bazı bakterilerden yararlanılmaktadır. Ayrıca atık suların temizlenmesi ve arıtılmasında da bazı bakterilerin kullanıldığı bilinmektedir [103].

Süt ve süt ürünlerinde, konservelede unlu mamüllerde hamurun şişmesi gibi özellikler için mayalar kullanılmaktadır.

Çevre sağlığı açısından içme suyunun saflaştırılması, kötü koku ve tatdan temizlenmesi gibi özellikler mikroorganizmalar sayesinde gerçekleşmektedir [103].

İnsan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkileyen mikroorganizmalar da vardır. Bu mikroorganizmaların zararlarının en aza indirilmesi için tanınması ve gerekli önlemin alınması gerekir [103].

Bir kısım mikroorganizmalar, önceki bölümlerde ayrıntı olarak anlatıldığı gibi hem canlı hem de ölü olarak çeşitli katı fazlar üzerinde tutturularak, eser elementlerin adsorpsiyonla zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır.

### **3.2. Mikroorganizmaların Genel Özellikleri**

Mikroorganizmalar, hücre duvarı ve bir çekirdeğe sahip tek hücreli yapılardır. Mikroorganizmalar, mayalar, bakteriler ve mantarlar olmak üzere üç ana grupta toplanabilir.

#### **3.2.1. Mayalar**

Mayalar, ökaryotik ve tek hücreli funguslar olarak doğada bol miktarda bulunurlar. Bu tür mikroorganizmalar toprakta, şeker ve karbonhidrat bakımından zengin olan yerlerde bulunurlar. Maya hücrelerinin morfolojik yapıları genellikle küresel, oval veya eliptik şeklindedir. Maya hücreleri diğer hücreler gibi hücre duvarı, stoplazma ve çekirdekten oluşmaktadır. Hücre duvarında glukan, mannan, protein, kitin, fosfat ve lipit bulunmaktadır [104].

Çekirdekte, mayanın yaşamsal fonksiyonlarını üstlenen deoksiribonükleik asit (DNA) bulunmaktadır. Maya hücrelerinin çekirdekleri yuvarlak ve çapları da 0,5-2 µm kadardır [104].

Hücre bölünmesi genellikle tomurcuklanma ile olur. Tomurcuklanma olayında yeni hücre, eski hücrenin küçük bir parçası üzerinde oluşur, daha sonra kademeli olarak büyür ve ayrılır. Mayalar ipliksi bir yapı ya da misel oluşturmazlar. Maya hücrelerinin çoğalması tek hücrelerin bir topağı şeklindedir. Maya hücreleri bakteri hücrelerinden daha büyüktür. Ancak hücre büyüklüğü ve hücrenin iç yapılarının farklı olmasıyla da onlardan ayrılabilirler [104].

### 3.2.2. Bakteriler

Bakteriler prokaryotik, tek hücreli mikroorganizmalardır. Genel olarak ökaryotik mikroorganizmalara benzemelerine karşın önemli farklılıkları da vardır. Bakteriler daha basit hücre yapısına sahiptir. Bakteriler, akarsularda, deniz habitatlarında, taş, toprak yüzeylerinde ve göl gibi durgun sularda bulunur [103,105].

Yeşil ve mor bakteriler durgun sularda; siyanobakteriler akarsularda, deniz diplerinde, taş ve toprak yüzeylerinde; azot bakterileri ise daha çok toprak ve suda bulunur [103,105].

Bakteri hücreleri bir tek kromozom ve hücre duvarından oluşan basit bir yapıdan meydana gelir. Bakteriler arasındaki belirgin fark onların görünüşleri ile ilgilidir. Bunlar genellikle üç şekilden birisine benzerler: Yuvarlak olanlar ya da koklar, çomak şeklinde olanlar ya da basiller ve burgulu şeklinde olanlar [103,105].

Koklar, görünüş ve büyüklükleri en homojen olan bakterilerdir. Bazıları büyüklük bakımından farklılık gösterse de ortalama çapları 0,6-1 µm kadardır. Bunların şekilleri her zaman yuvarlak değildir. bazıları kahve çekirdeği, bazıları oval, olabilir . Koklar; dipkoklar, streptokoklar ve stafilokoklar şeklinde kendi aralarında da üç kısma ayrılır [103,105].

Çomak şeklindeki bakterilerin (basiller) birçok alt tipi vardır. Bunların tipleri arasında bile oldukça farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklar hem büyüklük hem de şekil itibarıyla ortaya çıkar. Çomak şeklinde olanların, boyları enine yakındır. Çok küçük ve koklara benzeyenlere kokobasil adı verilir. Bazı basillerin kenarları dış bükey şeklinde, uçları sivri olup mekik şeklinde görünürler. Bunlara da fuziform bakterileri denir. Diğer bir

bakteri türü de bir düzlem üzerinde bölündükten sonra birbirinden ayrılmayan ve zincir oluşturan streptobasildir [103,105].

Burgulu (spiral) şeklinde olan bakterilerin morfolojik olarak 3 tipi bulunmaktadır.

### 3.2.3. Mantarlar

Mantarlar, genellikle çok çekirdekli canlılardır. Fotosentetik olmayan ökaryotik mikroorganizmalar olup doğada yaygın olarak bulunur. Bunların ökaryotik çekirdekleri, duvarlı ve çoğu zaman bölmeli bir yapı içindedir. Vücutları bir hücreli veya çok hücreli ipliğimsidir. Fakat bu hücreler, organ yapmak üzere ayrılmaz. Mantarlar hareket etmez, besinleri içine alarak sindirir. Besinin çok olduğu bir ortamda yaşar. Eşeyli ve eşeysiz olmak üzere iki şekilde çoğalır. Genelde zararsız olmakla beraber çok az miktarda mantar türü hastalıklara neden olur. Bunları yapı olarak küfler ve mantarlar diye kabaca iki gruba ayırabiliriz. Ancak bakteri görünümünde tek hücreli mantarlar da bulunmaktadır [106].

Mantarları kendi besinini yapma yeteneğine sahip olan ve klorofile sahip algler ve klorofili olmayan mantarlar olarak ikiye ayırabiliriz. Mantarlar da kendi aralarında gerçek ve yalancı olmak üzere iki alt guruba ayrılırlar.

Birinci grup mantarlar çok hücreli iplikçikler oluşturarak çoğalırlar. Küfler bu guruba girmektedir [106].

İkinci grup mantarlar ise, tek hücreli olarak çoğalır. Bunlar diğer bir yönüyle bakterilere benzer.

### 3.3. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları İçin Gerekli Maddeler

Mikroorganizmaların laboratuvar koşullarında üretilmeleri, saf olarak elde edilmeleri, çeşitli özelliklerinin incelenmesi, biyolojik ve metabolik ürünlerin elde edilebilmesi için çeşitli besleyici ortamlar kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar katı besin parçacıklarını diğer canlılar gibi içine alıp sindiremezler. Bunun için, ortamda bulunan besin maddelerini hücrelerinin dışında parçalayıp sindirecek hale getirdikten sonra hücre içine alabilirler. Bu şekildeki beslenmeye holofitik beslenme denir [106].

Biçimlerine göre besiyerleri; katı, sıvı, yarı katı ve yarı sıvı besiyeri olarak sınıflandırılabilir. Bu besiyerlerinin içerikleri genel olarak şu şekilde sıralanabilir:

- a) Hidrojen içeren maddeler
- b) Karbon ve azot içeren maddeler
- c) Mineraller
- d) Vitaminler
- e) Aminoasit içeren maddeler
- f) Oksijen ve su

Mikroorganizmaların çoğalmasında sıcaklık ve pH'nın etkisi de oldukça önemlidir. Bu şartlar uygun hale getirilmediği zaman mikroorganizmanın büyümesi ve çoğalması sınırlı kalmaktadır. Hatta bu çoğalma duraklama noktasına da gelebilir.

Mikroorganizmaların besiyerinin  $H^+$  derişimi enzimlerin aktiviteleri için önemli bir faktördür. Bazı bazik ortamlara karşı ilgi duyan bakteriler pH 8-10 arasında büyürken, asitli ortamı seven bakteriler ise pH 4-6 arasında daha iyi ürerler. Bazı maya ve mantarlar asidik ortamda, toprak bakterileri de bazik ortamda daha iyi çoğalırlar.  $K_2HPO_4$ - $KH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ -  $NaH_2PO_4$  tuzları kullanılarak ortamın pH' sının değişmemesi sağlanır.

Mikroorganizmalardaki enzimlerin en iyi aktivite gösterdikleri uygun sıcaklıklar vardır. En iyi sıcaklık değeri bakterilerin buldukları ortama göre değişirken, mayalar ve mantarlar için en uygun sıcaklık 30 °C'dur. Toprak ve denizde yaşayan bakterilerin en uygun sıcaklıkları ise -8 °C ile +15 °C arasında değişmektedir. İnsanlarda ve hayvanlarda bu sıcaklık 37 °C iken, sıcak kükürlü sularda, sütte ve çöplüklerde yaşayan bakteriler için bu sıcaklık 60 °C'dur [106,107].

### **3.4. Mikroorganizmaların Metalleri Tutması**

Bakteriler, algeler, mantarlar ve mayalar, hem canlı iken hem de ölü iken adsorpsiyonla metalleri tutma özelliğine sahiptir. Bununla beraber, bu canlıların salgıladığı metabolit, polisakarit gibi ürünler ile mikroorganizmaların hücre duvarları da aynı görevi yapmaktadır [107].

Mikroorganizmaların bu özelliği, sanayide atık su arıtımında ve altın gibi değerli metallerin geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikroorganizmaların büyümeleri için bakır, çinko ve mangan gibi bazı düşük derişimli metallere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak yüksek derişimlerde bu metaller toksik etki göstermektedir. Bu yönü ile, ölü mikroorganizmaların ya da bunların salgılayacağı ürünlerin kullanılması halinde bu elementler toksik etki göstermezler [107].

Canlı mikroorganizmaların taşıma, hücre dışı kompleks oluşumu, çöktürme gibi metalleri tutma mekanizması çok değişik olduğu için canlı mikroorganizmaların kullanma açısından pek çok yararı olabilir.

Mikroorganizmaların metalleri biyosorpsiyon yoluyla tutması değişik mekanizmalarla olur. Bunlardan bazıları, metallerin hücre duvarına adsorpsiyonla tutunması ve hücrenin salgıladığı metabolitlerle çöktürme gibi mekanizmalarla olur.

Biyosorpsiyon, metallerin mikroorganizmalara tutunması olayı olarak tanımlanır. Hem canlı hem de ölü mikroorganizmaların metal tutma özelliği birbirine benzese de mekanizmaları birbirinden farklıdır [107].

Mikroorganizmaların metalleri tutması, metabolizmaya bağlı olan metal tutması ve metabolizmaya bağlı olmayan metal tutması diye iki şekilde gerçekleşir.

i) Metabolizmaya bağlı olan metal tutması: Bu şekildeki metal tutması, canlı mikroorganizmalarda metallerin hücre zarından hücre içine alınması şeklinde gerçekleşir. Bu durum, mikroorganizma yeterince besin bulamadığı hallerde yavaş olur. Toksiklik etkisi olduğu hallerde metaller difüzyon yoluyla hücre içine alınır. Hücrenin büyümesi sırasındaki besiyortamının kimyasal yapısındaki değişimler ya da hücre tarafından salgılanan maddelerin metallerle kompleks veya çökelek oluşturması sebebiyle mikroorganizmaların metal tutma kapasitesinde artma veya azalma olabilir.

ii) Metabolizmaya bağlı olmayan metal tutması: Bu şekildeki metal tutma olayı çoğu zaman ölü mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmanın hücre duvarının dış yüzeyine adsorpsiyon şeklinde gerçekleşir. Bununla beraber canlı mikroorganizmalar da adsorpsiyonla metalleri tutabilmektedir. Metallerin metabolizmaya bağlı olmadığı durumlardaki adsorpsiyonla tutunma oldukça hızlıdır. Metallerin adsorpsiyonla tutunması, değiştirme adsorpsiyonu, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.

Değiştirme adsorpsiyonu: Bu olay, çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. genellikle metallerin hücredeki negatif yüklü ligantlarla bağlanmasıyla gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon: Bu tür adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşir. Bu durumda adsorplanan metaller, hücre içine geçer ve içeride hareket eder.

Canlı ve ölü mikroorganizmaların bir destek katısı üzerine tutturulmasıyla oluşan metal tutuklanmasının üstünlükleri ve yetersizlikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Canlı mikroorganizmaların bir destek katısı üzerine tutturulmasıyla oluşan metal tutması:

Üstünlükleri:

Metallerin bağlandığı uçlar doygunluğa ulaşmaz. Uçlar dolduğunda, mikroorganizma kendini yenileyerek yeni uçlar oluşturur.

Metaller hücre içine alındığı için, metal tutması  $H^+$  derişiminin değişmesinden etkilenmez.

Metabolik aktivite sonucunda metallerin yükseltgenme basamaklarında değişmeler olabilir. Bunun yanında organometalik bileşikler de oluşur.

Yetersizlikleri:

- 1) Metaller hücre içerisine alındığı için geri kazanılması mümkün değildir.
- 2) Toksiklik etkisi sebebiyle metal derişimlerinin belli bir düzeyde tutulması gerekir.
- 3) Mikroorganizmanın fizyolojisine uygun koşullarda çalışması gerekir.
- 4) Besin maddesine ihtiyaç duyulur.
- 5) Ortama sindirim sonucu bazı atıklar atılır.
- 6) Sindirilmeyen fazla besin maddeleri ortama atılır.

Ölü mikroorganizmaların bir destek katısı üzerine tutturularak metal tutması:

Üstünlükleri:

- 1) Tutunma, mikroorganizma büyümesine bağlı değildir. Metallerin toksikliğinden etkilenmez.

- 2) Metal tutulması hızlı ve verimi yüksektir. Biyokütle bir iyon değiştirici gibi davranır.
- 3) Biyokütleyle tutunan metaller bir geri alma çözelti yardımı ile kolaylıkla geri kazanılabilir.

Yetersizlikleri:

- 1) Metallerin tutundukları uçlar çok çabuk doygunluğa ulaşır. Tekrar kullanmak için, tutunan metallerin bir geri alma çözeltisi yardımı ile geri alınması gerekir.
- 2) Metallerin tutunması,  $H^+$  derişimi ve metal türü gibi bazı etkilere bağlıdır.
- 3) Organometalik bileşikler oluşarak metabolik bozunma oluşmaz.
- 4) Metallerin bağlandığı uçların artışı mümkün değildir.

#### 3.4.1. Maya ve mantarların metal tutması

Metallerin maya ve mantarların hücre duvarına tutunması çoğu zaman hızlı ve yüksek kapasiteli olup metabolizmaya bağlı değildir. Canlı mantar hücrelerinin biyosorpsiyon kapasitesi ölü hücrelere göre daha az olabilir. Fakat, mantar hücrelerini öldürme tekniği biyosorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Biyosorpsiyonda genellikle karboksil, hidroksil, fosfat, amin ve sülfhidril grupları etkin olmaktadır. Mantar hücrelerinin kimyasal bileşimi farklı olduğu için, başka bir mantar türünün adsorpsiyon kapasitesi arasında farklılıklar olabilir. Hatta aynı mantarın farklı suşları arasında bazen de aynı hücrenin farklı hücre türlerinde de fark görülebilir.

*Saccharomyces cerevisiae* bir maya türü olup, metalleri asidik ortamda amit grubundaki oksijene, bazik ortamda ise  $NHCO$  grubuna bağlar [108].

Maya ve mantar türlerinin metal adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyum içindedir [109]. Bu izoterm türleri sadece metallerin tek tabakalı mı yoksa çift tabakalı mı olduğu hakkında bilgi verir. Yoksa adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi

vermez. Biyosorpsiyonda kullanılan maya ve mantarların biyokütlesinin miktarı önemlidir. Metallerin tutulması biyokütle miktarına bağlıdır. Bu miktar artırıldığında tutulan metal miktarının azaldığı görülmüştür. Bu azalma, farklı bağlanma uçları arasında elektrostatik etkileşim şeklinde açıklanabilmektedir. Maya ve mantar hücrelerinin öğütülmesi sonucunda bağlanma uçlarının sayısının artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır [107].

Çözeltinin  $H^+$  derişimi düşük olduğunda metal iyonlarının mikroorganizmaya taşınması yavaş olduğu için biyosorpsiyon hızı düşüktür [106].

### 3.4.2. Bakterilerin metal tutması

Bakteriler, gram negatif ve gram pozitif olmak üzere iki sınıfta toplanabilir.

Gram negatif bakterilerin kimyasal yapısı, gram pozitif bakterilerinkinden çok farklıdır. Gram negatif bakteriler kimyasal olarak birbirinden farklı, plazma membranı ve dış membran olmak üzere iki tane tek katmanlı membrana sahiptir. Gram pozitif bakterilerin hücre duvarlarında metalleri yüksek kapasitede tutma özelliğine sahip uçları mevcuttur. Metallerin hücre duvarına bağlanması iki basamakta gerçekleşir. Başta metal iyonları ile reaktif grup arasında etkileşme gerçekleşir, daha sonra da metal iyonlarının anorganik depolanması oluşur.

Birçok bakteride, metal tutma metabolizmaya bağlı değildir. Ama hücre duvarının içinde kristallenme ya da çökelme olması sonucunda metabolit üretimi oluşabilir. Bu durum, metabolizmaya bağlı bir biyosorpsiyondur. Bunda metal tutma kapasitesi daha fazladır.

Radyoaktif türler de bakterilere kuvvetlice bağlanabilirler. Bir bakteri türü olan *Streptomyces lundwoodensis*'in oldukça fazla miktarda uranyum tuttuğu tespit edilmiştir.

### 3.4.3. Algeaların metal tutması

Algealarda metallerin tutunması pek çok bağlanma ucu tarafından gerçekleştirilir. Polisakkaritler, selüloz, uronik asit ve proteinler bunlara örnek verilebilir. Algealarda metabolizmaya bağlı olmadan metallere tutunma süresi 5-10 dakikadır [108].

Metallerin, protein ve polisakkaritlere, hem elektrostatik etkileşim hem de kovalent bağla bağlandığı görülür. Amino ve karboksil gruplarına ise kovalent olarak bağlanırlar [108]. Tatlı sularda ve deniz sularında yaşayan algeaların yaptıkları metal tutması, çözeltinin metal derişimi ve mikroorganizma tarafından tutunan metal derişimi arasında lineer bir denge olduğu gözlenmiştir. Bu denge de Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyulduğu gözlenmiştir [109]. Eğer ortamda başka türler olursa algeaların tutunmadaki seçiciliği azalır.

### 3.5. Mikroorganizmaların Bir Destek Üzerinde Tutunma Teknikleri

Araştırmacıların, mikroorganizmaların tutunması ile ilgili çalışmaları yeni olmasına rağmen, doğada bu durum eskiden beri olmaktadır ve yaygın bir şekilde görülmektedir. Mikroorganizmaların yüzeye tutunmaları, mikrobiyal ekoloji yönünden önem taşımaktadır. Yüzeyde hücrelerin büyümesi ile oluşturulan “biyofilmler”, mikroorganizmaların kullanıldığı sanayi işlemlerde çokça kullanılmaktadır. Son yıllarda geliştirilen enzim tutunma tekniklerinin mikroorganizma tutunmasında da kullanıldığı görülmektedir. Dolayısıyla mikroorganizmaların yüzeye tutunması şeklinde oluşturulan bu yöntem, bilimsel çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır [107].

Hücrelerin fiziksel olarak katı bir destek içine hapsedilmesi ya da katı yüzeyinin belli bölgelerine tutunmasına “mikroorganizma tutunması” denir. Mikroorganizma tutunması, mikroorganizma, katı veya jel destek ve çevreyi saran çözültiden oluşan üç

önemli bölümden oluşur. Bu çözeltilinin kimyasal özelliği ana çözeltiden farklıdır. Bu çözeltiliyi, mikro-çevre olarak adlandırmak daha doğru olur.

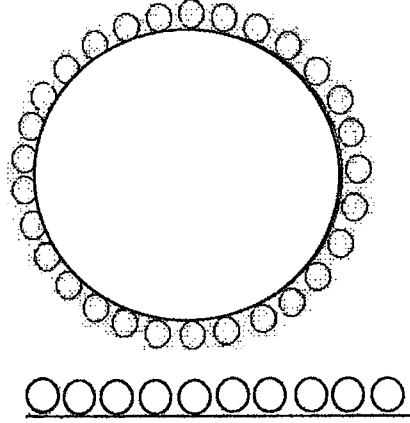
Mikroorganizma tutunmasında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır:

- i) Yüzeğe tutunma
- ii) Gözenekli yapı içinde hapsetme
- iii) Engel arkasında tutma
- iv) Kendi kendine tutunma

### 3.5.1. Yüzeğe tutunma

Bu yöntemde, mikroorganizma yüzeğe bağ yapmadan tutunur. Tutunan mikroorganizmalar yaklaşık 1 mm kalınlığında tek tabaka halindedir. Mikroorganizmaların tutunması doğada yaygın bir şekilde görülür. Diş plakaların üzerindeki mikroorganizmalar, bu tür tutunmaya iyi bir örnek olarak verilebilir. Asetik asit üretimi için, mikroorganizmaların odun parçalarına tutturularak kullanıldığı eskiden beri bilinmektedir. Mikroorganizmaların yüzeğe tutunması Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Mikroorganizmaların yüzeğe tutunma yöntemi, uygulaması kolay olduğu için, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde mikroorganizmaların dayanıklılığı, destek maddesi ve mikroorganizmanın türüne bağlıdır. Bu yöntemde çözeltili ile mikroorganizma arasında engel olabilecek herhangi bir tabaka yoktur. Ancak, bunun yanında destek maddesi üzerinde oluşan biyofilm tabakasının kalınlığını kontrol etmek güçtür [107].

Destek yüzeyine mikroorganizma tutunma tekniği sanayi alanında, bilhassa atık suların arıtılmasında, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sınıflandırılması yapılmamış mikroorganizmalar, kum, çakıl veya taşların gözeneklerine girerek biyofilm oluşturur.



Şekil 3.1 Mikroorganizmaların yüzeye tutunması

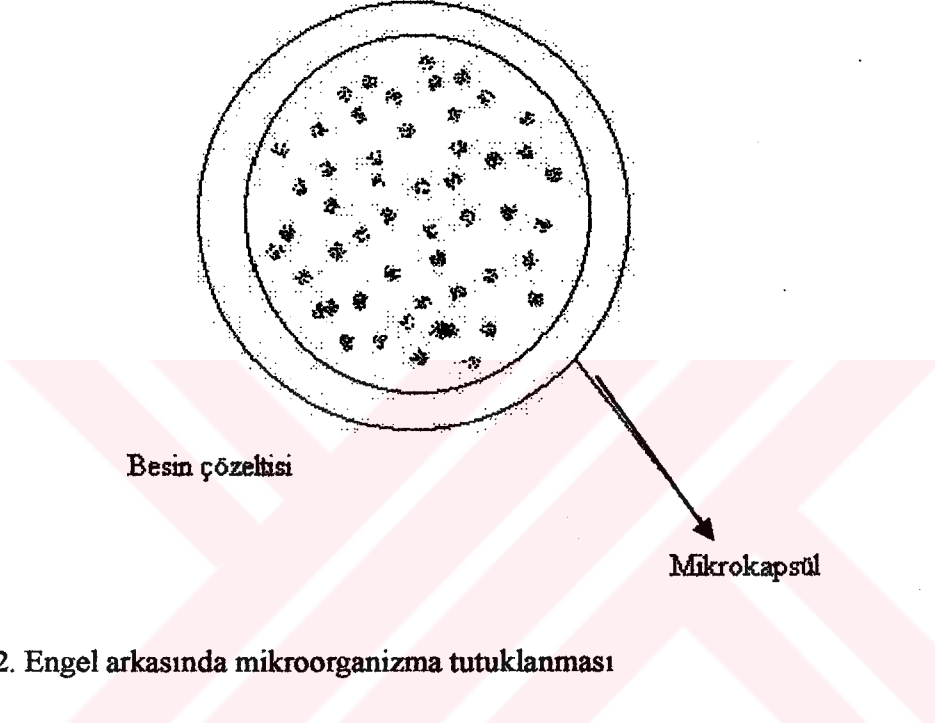
Hücreler, gluteraldehit ile çapraz bağlama, silika jel silanizasyonu ve metal oksitlerine şelat oluşturarak kimyasal yoldan bağlanabilir. Kovalent bağla bağlanan hücreler ile adsorpsiyonla tutuklanan hücreler arasında benzerlikler vardır.

### 3.5.2. Engel arkasında tutunma

Bu yöntemde daha önceden kullanıma hazırlanmış engeller ya da mikroorganizmanın bulunduğu ortamda hazırlanmış engeller yanında birbirleriyle karışmayan aralarında sıvı-sıvı temas yüzeyi oluşturan sıvılar da kullanılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yarı-geçirgen membranlar engel olarak kullanılmaktadır. Bu engeller üzerine mikroorganizmalar tutturulmaktadır [107].

Engel arkasında mikroorganizma tutulması şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Tutunan mikroorganizmaların, serbest mikroorganizmalara göre üstünlüğü daha uzun süre dayanıklı olmalarıdır. Kütle aktarımı yetersizliği nedeniyle, engel arkasında tutunmada tepkime hızındaki azalma olmaktadır.



Şekil 3.2. Engel arkasında mikroorganizma tutuklanması

### 3.5.3. Gözenekli Yapı içinde hapsedme

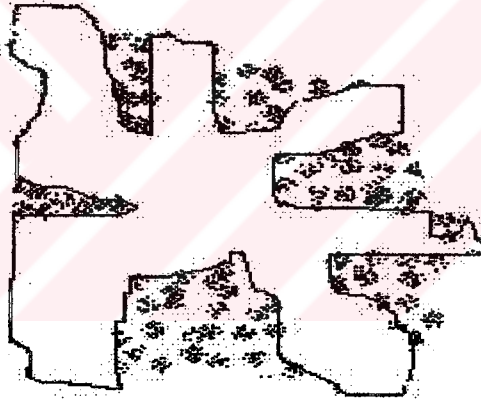
Gözenekli yapı içinde mikroorganizmaların hapsedilmeleri aşağıdaki gibi olur:

i) Mikroorganizmalar, önceden hazırlanmış olan gözenekli bir yapı içine difüzenir. Mikroorganizmalar büyümeye başladıklarında ortamda bulunan diğer mikroorganizmalar ve yapı tarafından hareketleri engellenmiş olur. Bu şekilde mikroorganizmalar yapı içine hapsedilmiş olur. Yapı, aynı zamanda tutunmuş olan mikroorganizmaları da dış ortamdaki etkilerden korumuş olur.

Mikroorganizmaların hapsedilmesinde pek çok yapı kullanılmaktadır. En fazla kullanılan yapı türleri, gözenekli cam, briketler, volkanik kayalar ve çeşitli seramiklerdir.

ii) Gözenekli yapı, mikroorganizmaların bulunduğu ortamda hazırlanırken mikroorganizmaları sarmalarını sağlar. En çok kullanılan yöntem, mikroorganizma etrafında polimerik madde sentezlenerek mikroorganizmaların jel içinde hapsedilmesi yöntemidir.

Gözenekli yapı içinde mikroorganizma hapsedilmesi Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Gözenekli yapı içinde mikroorganizma hapsedilmesi

Daha önceden hazırlanmış olan yapıların sıkıştırmaya dayanıklı olması ve mikroorganizmaların büyümesinde zararlı etkilerin olmaması, mikroorganizma ortamında hazırlanan yapılara göre bazı yararlar sağlar. Bununla beraber, önceden hazırlanmış yapılara yüksek yoğunlukta hücre oluşturulmaması bunlar için bir dezavantajdır [107].

## 4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), serbest atomların ışın absorplaması ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre  $h\nu$  enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel enerji seviyesindeki elektronlar bir üst enerji seviyesine geçerler. Bu durumda atom uyarılmış olur. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Planck eşitliği ile verilir [110].

$$E_i - E_o = h\nu = h c/\lambda \quad (4.1)$$

Burada;

$E_i$  ve  $E_o$  : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

$h$  : Planck sabiti,

$c$  : Işık hızı,

$\nu$  : Absorplanan ışının frekansı,

$\lambda$  : Absorplanan ışının dalga boyu

dur.

AAS ile nicel analiz, Lambert-Beer kanununa dayanır. Örnek ortamına gelen ışın şiddetinin,  $I_o$ , ortamdan çıkan ışın şiddetine,  $I$ , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans,  $A$ , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorplayan elementin derişimiyle orantılıdır. Kanunun bu gün kullanılan şekline göre;

$$A = \log (I_o/I) = kbC \quad (4.2)$$

dir.

Burada;

k molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) olup, dalga boyuna ve absorpsiyon yapan elementin cinsine bağlıdır. Derişim molarite olarak alındığında k, molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ) adını alır. b ışının geçtiği tabakanın kalınlığı, C ise ışını absorplayan elementin derişimidir.

Absorpsiyon miktarı belirli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır.

3000 K'den düşük sıcaklıklarda ve 500 nm'den daha düşük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

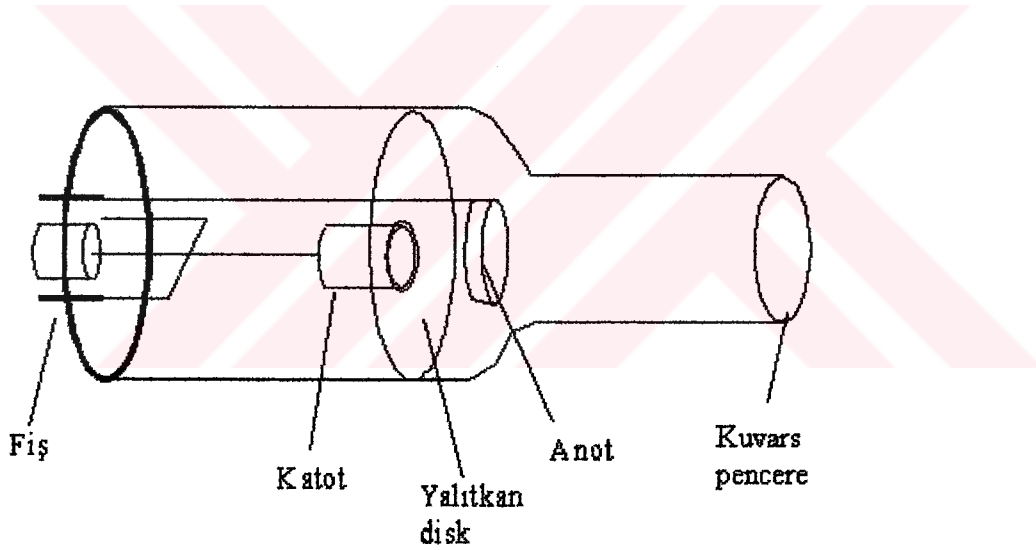
#### **4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri**

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde atomlaştırılan analiz elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrofotometreler temelde aynı bileşenlere sahiptirler ve en önemli bileşenleri; element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [110].

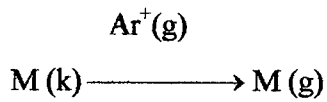
AAS'de kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve yüksek ışımalı lambalar şeklinde sıralanabilir.

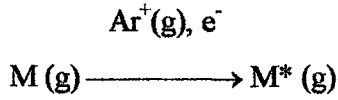
AAS'de ışık kaynağı olarak en çok kullanılan kaynak oyuk katot lambasıdır (OKL). Bu lambalar, düşük basınçta (1-10 mm Hg) neon veya argon gibi inert bir gaz ile doldurulmuş silindirik bir camdır. Katot yaklaşık 1 cm derinliğinde ve 1 cm çapında oyuk silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılmıştır veya bu elementle kaplanmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir.

Lambaya 100-400 V gerilim uygulandığında, lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlaşan gaz atomları katot yüzeyine çarparak metal atomlarını koparır ve atom bulutu oluşturur. Metal atomları ortamdaki elektron veya inert gaz iyonlarıyla çarpışarak uyarılırlar.

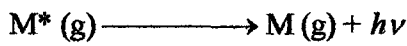


Şekil 4.1. Oyuk Katot Lambası





Uyarılmış metal atomları temel seviyeye dönerken elementin karakteristik ışınlarını yayarlar.



OKL'daki inert gazın cinsi ve basıncı, katotdaki elementin cinsi ve saflığı, uygulanan gerilim ve akım; lambda şiddeti ve en önemlisi tayin elementinin emisyon hattı genişliği tayin üzerinde önemli rol oynarlar.

#### 4.2.1. Atomlaştırmacılar

AAS'de analizin başarısı, tayin elementinin atomlaşma verimine bağlı olduğundan en önemli bileşen atomlaştırmacıdır. Atomlaştırmacının görevi, örnekte bulunan tayin elementinin iyonlarını ve/veya moleküllerini ısısal yolla parçalayıp temel haldeki atomlarına dönüştürmektir. Atomlaştırmacının çalışma prensibi, elementlerin atomlaşma verimini etkiler. Analiz edilecek elementin atomlaşma verimi de analizin duyarlılığını belirleyen önemli faktörlerden biridir. Bu durum bütün atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizde başarı veya başarısızlık, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine bağlıdır.

Genel olarak AAS'de kullanılan atomlaştırmacılar alevli ve alevsiz (elektrotermal) atomlaştırmacılar olmak üzere iki türdür.

En çok kullanılan alev türü hava/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> alevidir. Bu alev bir çok elementin atomlaşması için uygun sıcaklık ve kimyasal çevre oluşturur. Kararlı oksit oluşturan Al, Be, Si, B, W,

Ti, Ta, Zr, Sc, Re, Nb gibi elementlerin atomlaşmalarını sağlamak için daha yüksek sıcaklık veren  $N_2O/C_2H_2$  alevi kullanılır.

#### **4.2.2. Alevsiz (elektrotermal) atomlaştırıcılar**

Elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcıların eksikliklerini gidermek, ng/g mertebesinde tayinler yapmak ve daha iyi gözlenebilme sınırı sağlamak için geliştirilmişlerdir. Elektrotermal atomlaştırıcılardan en yaygın kullanılanı grafit fırınlı olanlardır. Bu atomlaştırıcılarda atomlaştırıcı elektrikle ısıtılır ve programlı ısıtma mümkündür.

#### **4.2.3. Monokromatörler**

AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır. Prizmalar, kuvars malzemeden yapılmıştır. AAS'de monokromatörün çok güçlü olması gerekli değildir. 0,2 nm'yi ayırabilen monokromatörler yeterlidir.

#### **4.2.4. Dedektörler**

AAS'de ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, bir anot, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot) ve diyotlardan ibaret bir vakum fotoseldir.

### **4.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler**

AAS'deki girişimler, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel, kimyasal ve iyonlaşma girişimleri birim hacimde oluşan temel haldeki atom sayısını etkiler. Zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

#### **4.4. Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bir maddenin derişiminin tayin edilebilmesi için maddenin doğrudan veya dolaylı olarak ışın absorplaması gerekir. Derişim tayininde takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

##### **4.4.1. Dalga boyunun seçilmesi**

Bu amaçla tayini yapılacak elementin spektrumunda en şiddetli absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçilir. Böylece düşük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Eğer tayini yapılacak elementin yanında, onunla girişim yapabilecek başka bir element varsa bu elementin absorpsiyon yapmadığı başka bir dalga boyu seçilir.

##### **4.4.2. Ortam şartları**

Tayin yapılacak sıcaklık, çözücü, pH ve girişimler dikkate alınarak şartlar uygun hale getirilmelidir. Standart çözeltileri ile örnek çözeltileri birbirine benzetilmelidir.

##### **4.4.3. Kalibrasyon grafiğı yöntemi**

Şartlar uygun hale getirildikten sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbands değerleri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek kalibrasyon grafiğı çizilir. Daha sonra örneğin absorbandsı okunarak grafik yardımıyla tayin elementinin derişimi bulunur. Örneğin absorpsiyonu, kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorbands arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı sınırlar içinde olmalıdır.

##### **4.4.4. Standart katma yöntemi**

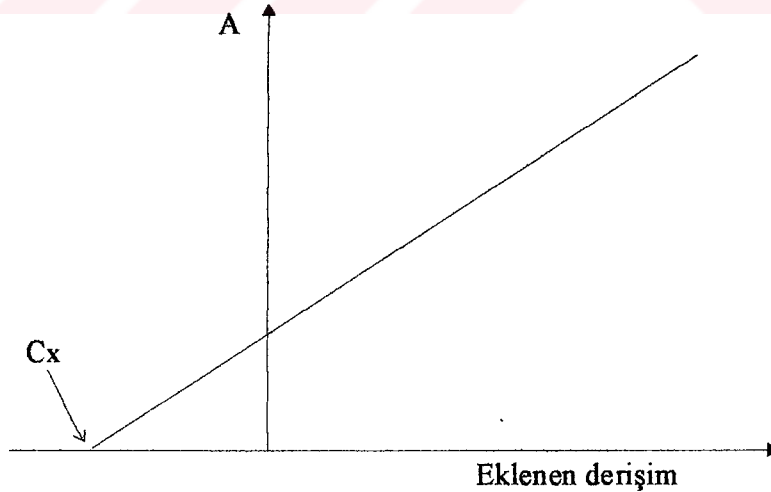
Tayini yapılacak örnek çözeltilisi çok zengin bir matrikse sahipse, girişimleri azaltmak için standart katma yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üçe ayrılır. Birinci kısım

belli bir hacme kadar saf suyla seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan hacimde belli bir standart çözeltiden katma yapılır ve birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve katılan element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe alınır (Şekil 4.2). Doğrunun yatay eksenini kestiği noktanın orijine uzaklığı örnek çözeltisindeki element derişimini verir.

Yapılan seyreltmeler göz önüne alınarak örnekteki element derişimi hesaplanır.

#### 4.5. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik yöntemlerde (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan analitik performansla ilgili terimler ve tanımlar aşağıda özetlenmiştir [110-116].



Şekil 4.2. Standart Katma Kalibrasyon Eğrisi  
Cx: Bilinmeyen örneğin derişimi

#### 4.5.1. Duyarlık

Standart çözeltiler için okunan absorbans değerlerinin, derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi, duyarlık (S) olarak tanımlanır.

$$S = \frac{\partial A}{\partial C} \quad (4.3)$$

Bu bağıntı, Lambert-Beer yasasına uyulduğu sürece geçerlidir ve derişimden bağımsızdır. Doğrusal olmayan kalibrasyon fonksiyonlarında, duyarlık derişimine bağlıdır.

Atomik absorpsiyonda duyarlık, özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Bu büyüklüğe karakteristik derişim de denir.

Karakteristik derişim, ışın kaynağına, atomlaşma verimine ve alev sistemi gibi faktörlere bağlıdır ve aletin performansı hakkında bilgi verir.

Bir cihazın veya bir yöntemin duyarlılığı, bir analit derişimindeki küçük farkları ayırdedebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Duyarlılığı, kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliği sınırlar.

IUPAC tarafından kabul edilen duyarlığın kantitatif tanımı kalibrasyon duyarlığı olarak yapılır. Kalibrasyon duyarlığı, ölçümün yapıldığı derişime karşı gelen noktada kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Analitik kimyada kullanılan kalibrasyon eğrilerinin birçoğu doğrusaldır ve aşığıdaki eşitlik ile gösterilebilir.

$$S = mc + S_{bl} \quad (4.4)$$

Burada,

S: Ölçülen sinyal

C: Analitin derişimi

S<sub>bl</sub>: Doğrunun y eksenini kestiği nokta

m: Doğrunun eğimi

dır.

Bu tür eğrilerde kalibrasyon duyarlığı derişime bağı değildir ve m'ye eşittir [117].

#### 4.5.2. Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” kabul edilen değerlerle aynı olmalıdır. Ancak, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak her zaman mümkün değildir. Doğruluk, analitik işlemin, çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirtilir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak, veya bağımsız ve farklı analitik yöntemin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir.

#### 4.5.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır.

#### 4.5.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

%95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$C_L = \frac{\partial C}{\partial A} \cdot k \cdot \sigma \quad (4.5)$$

Burada;

$(\partial C / \partial A)$ : Yöntemin duyarlılığının tersi,

$\sigma$  : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerinin mutlak standart sapması,

$k$  : Bir katsayı

dır.

$k$ , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak %95 veya %99,7 güvenle sırasıyla 2 veya 3 olarak alınır.

Derişim elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı doğal olarak duyarlılığa bağlıdır. Ayrıca, gürültü olarak tanımlanan zemindeki değişmelere de bağlıdır.

Gürültünün sebebi genellikle düşük enerjidir. Örneğin, kaynağın ışık şiddetinin analiz yapılan dalga boyunda zayıf olması ve alevin absorpsiyon yapması veya ışığı saçması sonucu ışık şiddetindeki dalgalanmalar gürültü sebebidir. Bir de elektriksel ölçüm sistemlerinden kaynaklanan gürültü vardır, fakat bu iyi tasarlanmış cihazlarda çok düşüktür ve diğer gürültü kaynakları yanında ihmal edilebilir.

#### 4.5.5. Tayin sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda önem kazanan bir tanım da tayin sınırıdır. Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim LOD değerinin 3-5 katıdır. Bu değere tayin sınırı denir. Tayin sınırı, tanık çözelti için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütesine karşılık gelir.



## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Cihaz ve Malzemeler

#### 5.1.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Bu çalışmada Philips PU 9285 model alevli AAS kullanıldı. Çalışılan elementler için aletsel parametreler Çizelge 5.1’de verilmiştir. Atomlaştırıcı ortamı olarak hava /asetilen alevi, zemin absorpsiyonunu düzeltmek için de döteryum lambası kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Aletsel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Yarıklık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı L/min	Zemin Düzeltme
Mn	279,5	1	9,0	1,0	var
Fe	248,3	1	11,2	0,9	var
Co	240,7	1	11	1,1	var
Cr	357,9	1	12,0	1,4	var

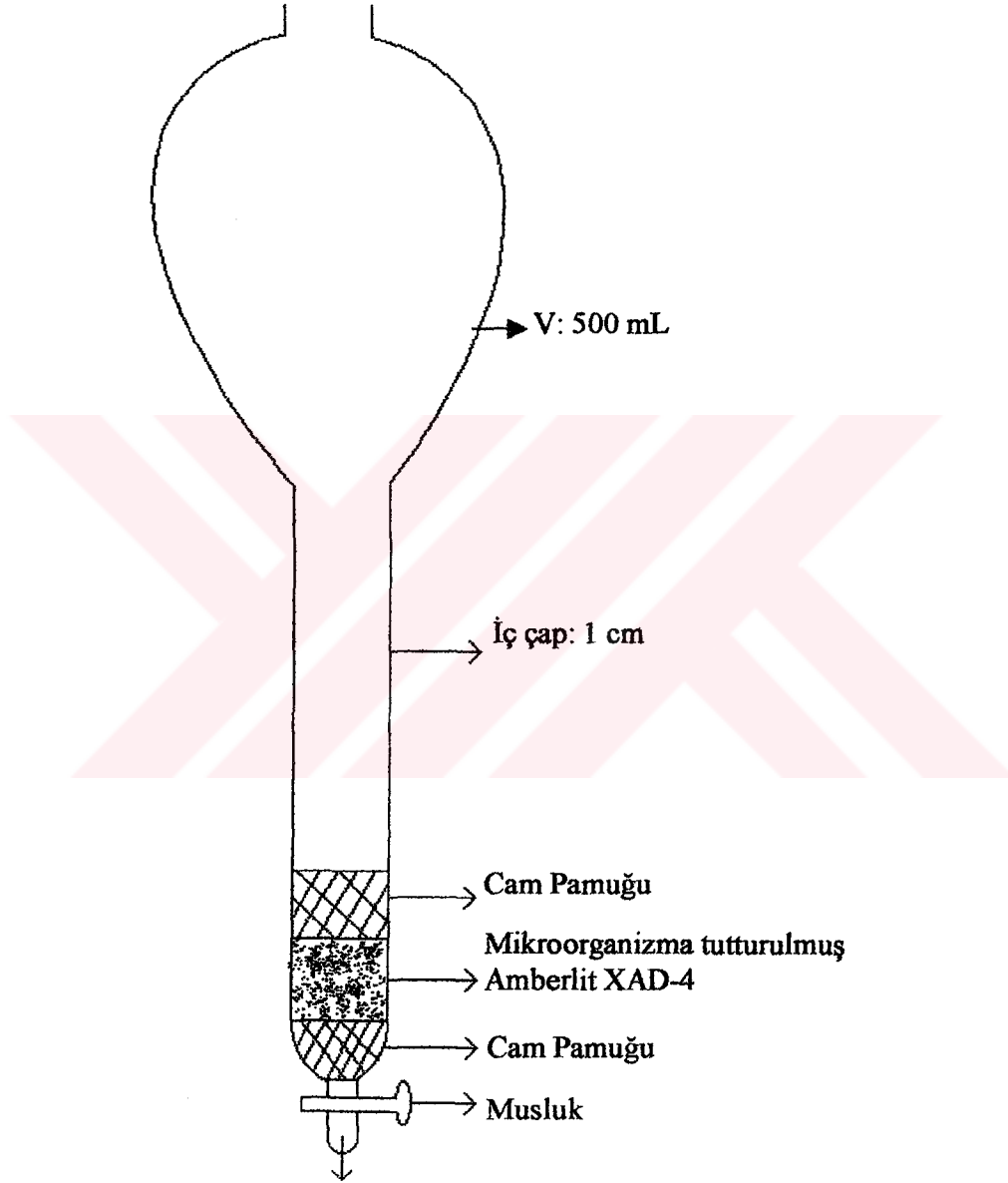
#### 5.1.2. pH metre

Deneylerde çözeltilerin pH'larını ölçmek için JENWAY marka 3010 model pH metre kullanılmıştır.

#### 5.1.3. Adsorpsiyon kolonu

Deneylerde üst kısmında yaklaşık 500 mL çözelti alabilen 15 - 20 cm boyunda 0,8 ve 1 cm iç çapındaki cam büretler kolon olarak kullanıldı. Kolonlar yıkanıp kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğun üzerine, deneysel olarak

bulunan miktarda (300 mg) önceden hazırlanıp kurutulan mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4'ten yerleştirildi. Daha sonra bu polimerin üzerine aynı miktarda cam pamuğu yerleştirildi. Deney kolonu Şekil 5.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.1. Deney kolonunun şematik görünümü

## 5.2. Kimyasal Maddeler ve Hazırlanmaları

Aksi belirtilmedikçe, deneylerde analitik saflıkta reaktifler ile çift damıtık su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde ağzı kapalı bir şekilde korunmuştur.

### 5.2.1. Stok mangan (II) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik

0,7690 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  10 mL 1,5 M  $HNO_3$ 'de çözüldü ve hacim su ile 250 mL'ye tamamlandı.

### 5.2.2. Stok demir (III) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik

0,2500 g demir tozu 10 mL derişik  $HCl$ 'de çözümlenerek, su ile 250 mL'ye tamamlandı.

### 5.2.3. Stok kobalt (II) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik

1,2346 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  alınıp bir miktar suda çözümlenerek 250 mL'ye tamamlandı.

### 5.2.4. Stok krom (III) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik

1,6635 g  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  alınıp bir miktar suda çözümlenerek 250 mL'ye tamamlandı.

### 5.2.5. Stok krom (VI) çözeltisi, 1000 µg/mL'lik

0,7200 g  $K_2Cr_2O_7$  alınıp bir miktar suda çözümlenerek 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.6. Stok alüminyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik**

8,4944 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) alınıp bir miktar suda çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.7. Stok sodyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik**

6,3549 g NaCl (Merck) alınıp bir miktar suda çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.8. Stok potasyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik**

4,8157 g KCl (Merck) alınıp bir miktar suda çözülerek hacim 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.9. Stok magnezyum çözeltisi, 10000 µg/mL'lik**

26,368 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) alınıp bir miktar suda çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.10. Stok kalsiyum çözeltisi; 10000 µg/mL'lik**

14,9550 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) alınıp bir miktar suda çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.11. Standart çözeltiler; 100 µg/mL'lik**

Madde 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4 ve 5.2.5'de sözü geçen stok çözeltilerden tam 10 mL alınarak hacim su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.12. Hidroklorik asit çözeltisi; 1 mol/L'lık**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19 \text{ g/mL}$ ) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 20,75 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.13. Nitrik asit çözeltisi; 1 mol/L'lık**

%65 (m/m)'lik ( $d = 1,40 \text{ g/mL}$ ) derişik nitrik asit çözeltisinden 17,25 mL alınarak su ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi; 0,5 mol/L'lık**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19 \text{ g/mL}$ ) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 4,15 mL alınarak su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.15. Nitrik asit çözeltisi; 0,5 mol/L'lık**

%65 (m/m)'lik ( $d = 1,40 \text{ g/mL}$ ) derişik nitrik asit çözeltisinden 3,45 mL alınarak su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.16. 1 mol/L HCl/1 mol/L HNO<sub>3</sub> karışımı, [1+3(v/v)]'lik**

Madde 5.2.12'de hazırlanan 1 M HCl çözeltisinden bir hacim ve Madde 5.2.13'de hazırlanan 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinden üç hacim karıştırılarak hazırlandı.

**5.2.17. Etilendiamintetraasetik asit ( EDTA) çözeltisi, 0,01 mol/L**

0,372 g etilendiamintetraasetik disodyum dihidrat ( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ , Merck) asit suda çözülüp, hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.18. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi, yaklaşık 1 mol/L**

4 g sodyum hidroksit suda çözülüp hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.19. Amonyak çözeltisi (asetonda), yaklaşık 1 mol/L**

%25 (m/m)'lik ( $d = 1,91$  g/mL) derişik amonyak çözeltisinden 18,7 mL alınarak aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.20. Metanol çözeltisi, yaklaşık % 80 (v/v)'lik**

%98'lik metanol çözeltisinden 80 mL alınıp su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**5.2.21. Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 1 mol/L**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19$  g/mL) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 20,75 mL alınarak aseton ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.22. Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 1,5 mol/L**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19$  g/mL) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 31,2 mL alınarak aseton ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.23. Hidroklorik asit çözeltisi (asetonda), 2 mol/L**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19 \text{ g/mL}$ ) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 41,5 mL alınıp, aseton ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.24. Nitrik asit çözeltisi (asetonda), 1 mol/L**

%65 (m/m)'lik ( $d = 1,40 \text{ g/mL}$ ) derişik nitrik asit çözeltisinden 17,25 mL alınıp, aseton ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.25. Hidroklorik asit çözeltisi (metanolda), 1 mol/L**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19 \text{ g/mL}$ ) derişik hidroklorik asit çözeltisinden 20,75 mL alınarak %98'lik metanol ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.26. Hidroklorik asit çözeltisi (etanolda), 1 mol/L**

%37 (m/m)'lik ( $d = 1,19 \text{ g/mL}$ ) stok hidroklorik asit çözeltisinden 20,75 mL alınarak %98'lik etanol ile 250 mL'ye tamamlandı.

**5.2.27. Kalibrasyon çözeltileri**

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı bölgede, üst sınırı mangan, kobalt ve krom için 5, demir için 6  $\mu\text{g/mL}$  olacak şekilde standart çözeltilerden (Madde 5.2.11) seyreltilerek deneylerin yapıldığı gün hazırlanmıştır.

### 5.2.28. Model örnek çözeltileri

Mangan ve kobalt için, 0,3 µg/mL, demir için, 0,5 µg/mL ve krom için, 0,2 µg/mL'lik olmak üzere her element için ayrı ayrı 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bunun için, standart element çözeltilerinden (Madde 5.2.11) mangan ve kobalt için 0,3 mL, demir için 0,5 mL ve krom için 0,2 mL alınıp, su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### 5.2.29. Amberlit XAD - 4 polimeri

Amberlit XAD kopolimerleri, farklı monomerler kullanılarak elde edilen geniş yüzey alanına sahip bir polimer türüdür. Bu polimerler, sert ve değişmeyen gözeneklere sahiptir. Ayrıca organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı oldukça dayanıklıdır. Farklı polarite özelliklerine sahip oldukları için son yıllarda ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmaktadır.

Bu kopolimerlerden, polistiren-divinilbenzen reçineleri olan XAD-1, 2, 4, 5, 16, 1180 apolar özelliğe, poliakrilik asit esterleri olan XAD-6, 7, 8, 9 ve 11 polar özelliğe sahiptir. XAD kopolimerleri serisi içinde yüzey alanı artıkça adsorbsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Amberlit XAD kopolimer serisinin yüzey alanı ve gözenek çapı Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Deneyde kullanılan Amberlit XAD-4 polimerinin ortalama yüzey alanı 780 m<sup>2</sup>/g ve gözenek çapı 5 nm dir. Bu polimer Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 5.2. Amberlit XAD kopolimer serisinin yüzey alanı ve gözenek çapı [118]

Polimer	Ortalama yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Ort. gözenek çapı (nm)
XAD-1	100	20,3
XAD-2	300	9,0
XAD-4	780	5
XAD-5	415	6,8
XAD-6	63	49,8
XAD-7	450	9,0
XAD-8	140	37,0
XAD-9	70	35,0
XAD-11	70	10,0
XAD-16	800	14,0
XAD-1180	650	14,0

### 5.3. *Saccharomyces carlsbergensis* İle Yapılan Deneyler

#### 5.3.1. *Saccharomyces carlsbergensis*'in hazırlanması

##### 5.3.1.1. Katı ortam

Katı besi ortamı hazırlamak için, 3 g malt özü, 3 g maya özü, 10 g glukoz, 5 g pepton ve 15 g agar suda çözülerek hacim aynı su ile 1 litreye tamamlandı. Karışım, otoklavda sterilize edildikten sonra önceden sterilize edilen petri kaplarına döküldü ve katılaşmaya bırakıldı. Hazırlanan katı besi ortamına, steril platin tel ile *Saccharomyces carlsbergensis* aşılansak *Saccharomyces carlsbergensis* ~ 20 °C'luk bir ortamda büyümeye bırakıldı. Sözü geçen mikroorganizma Refik Saydam Hıfzısıhha mikrobiyoloji laboratuvarından temin edilmiştir.

### 5.3.1.2. Sıvı ortam

Sıvı besi ortamı hazırlamak için, 0,6 g malt özü, 0,6 g maya özü, 2 g glukoz ve 1 g pepton çift damıtık suda çözülerek hacim su ile 200 mL'ye tamamlandı ve otoklavda sterilize edildi.

### 5.3.1.3. Başlangıç kültürü

Başlangıç kültürünü oluşturmak için Madde 5.3.1.1'de katı besi ortamında büyüyen *Saccharomyces carlsbergensis*, steril platin tel ile sıvı besi ortamına aşılandı. Sonra çalkamalı su banyosunda  $30\pm 2$  °C'da 24 saat büyümeye bırakıldı.

### 5.3.1.4. Deney kültürü

Deney kültürünü hazırlamak için, 200 mL'lik bir seri sıvı besi ortamı (Madde 5.3.1.2) hazırlandı. Sterilize edildikten sonra başlangıç kültüründen, her bir sıvı besi ortamına ayrı ayrı 10 mL aşılandı ve çalkamalı su banyosunda  $30\pm 2$  °C'da 24 saat büyümeye bırakıldı.

### 5.3.1.5. Ölü *Saccharomyces carlsbergensis*'in hazırlanması

Deney kültürü ortamında (Madde 5.3.1.4) büyümesi tamamlanan *Saccharomyces carlsbergensis*, santrifüj edilerek sıvıdan ayrıldı ve saf su ile birkaç kez yıkanarak, tekrar santrifüj edildi. Santrifüjlenerek ayrılan *Saccharomyces carlsbergensis*'in üzerine 1 mL 0,1 M HCl çözeltisi eklendi ve karışım 10 min bekletilerek *Saccharomyces carlsbergensis*'in ölmesi sağlandı. Daha sonra tekrar santrifüjlendi ve asit çözeltisi atıldı. Tekrar su ile birkaç kez yıkanıp santrifüjlendi. Katı ve ölü haldeki *Saccharomyces carlsbergensis*lar temiz bir kaba alınarak  $\sim 80$  °C'da etüvde kurutuldu.

### 5.3.2. Amberlit XAD-4 polimerinin deneye hazırlanması

Kolonlarda kullanılmak üzere yaklaşık 10 g Amberlit XAD-4 polimeri alınarak önce saf metanol içinde 2 saat bekletildi. Sonra su ile yıkandı, ardından saf asetonda 2 saat bekletildi. Tekrar su ile yıkayıp 60 °C'da 2 saat etüvde kurumaya bırakıldı. Kurutulan polimer daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza altına alındı.

### 5.3.3. *Saccharomyces carlsbergensis*'in Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması

Madde 5.3.2'de anlatıldığı gibi hazırlanan polimerden 1 g alınarak, Madde 5.3.1.5 belirtildiği şekilde hazırlanan 50, 100, 150 ve 200 mg ölü ve kuru *Saccharomyces carlsbergensis* dört farklı beher içinde ayrı ayrı iyice karıştırıldı. Karışım yaklaşık 2 mL su ile ıslatılıp 105 °C'da 30 min süreyle kurumaya bırakıldı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı ve sabit tartıma getirildi. Elde edilen *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4, eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz olarak kullanıldı.

### 5.3.4. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanması

Kolondaki adsorpsiyon çalışmalarında, şematik olarak Şekil 5.1'de gösterilen kolonlar kullanıldı.

Kolonlar yıkayıp temizledikten sonra kurutuldu ve alt kısma bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğun üzerine *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinden 300 mg yerleştirildi. Polimer üzerine de bir miktar cam pamuğu yerleştirildi. Aynı şekilde, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış polimerden, aynı miktarda alınarak başka bir kolona kondu. Bu polimerin üzerine de aynı miktarda cam pamuğu yerleştirildi. Kolondan önce su, sonra 10 mL 1 M HCl çözeltisi sonra birkaç kez su geçirilerek kolon yıkandı. Her çalışmadan önce kolon, çalışılan pH'da su çözeltisi geçirilerek şartlandırıldı.

### 5.3.5. Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi

En uygun deneysel şartların belirlenmesi için 0,3 µg/mL Mn(II), 0,3 µg/mL Co(II), 0,5 µg/mL Fe(III) ve 0,2 µg/mL Cr(III) derişiminde her bir element için ayrı ayrı 100 mL'lik model çözeltiler hazırlandı. Tutunan mangan (II)'yi geri almak için kolondan 10 mL 1 M HCl (asetonda), krom (III) için, 10 mL 2 M HCl (asetonda), demir (III) ve kobalt (II) için, 10 mL 1 M HCl çözeltileri kullanıldı. Aseton içeren geri alma çözeltileri, ısıtıcı tabla üzerinde 40 °C - 50 °C'da yaklaşık 0,5 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı 10 mL'lik ölçülü balona aktarıldı ve hacmi 1 M HCl ile 10 mL'ye tamamlandı. Geri alınan çözeltilerdeki elementler, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi. Elementlerin geri kazanma verimi yüzde olarak aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi } (\mu\text{g/mL})}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim } (\mu\text{g/mL})} \times 100$$

AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon grafiklerinden faydalanılmıştır. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin ortamları, deriştirilmiş haldeki örnek çözeltilerinin ortamlarına benzetilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak her element için kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

### 5.3.6. Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi

Bu çalışmada, önce her bir element için ayrı ayrı en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar belirlendi. Sonra, *Saccharomyces carlsbargensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar ve uygun Amberlit XAD-4 miktarı belirlendikten

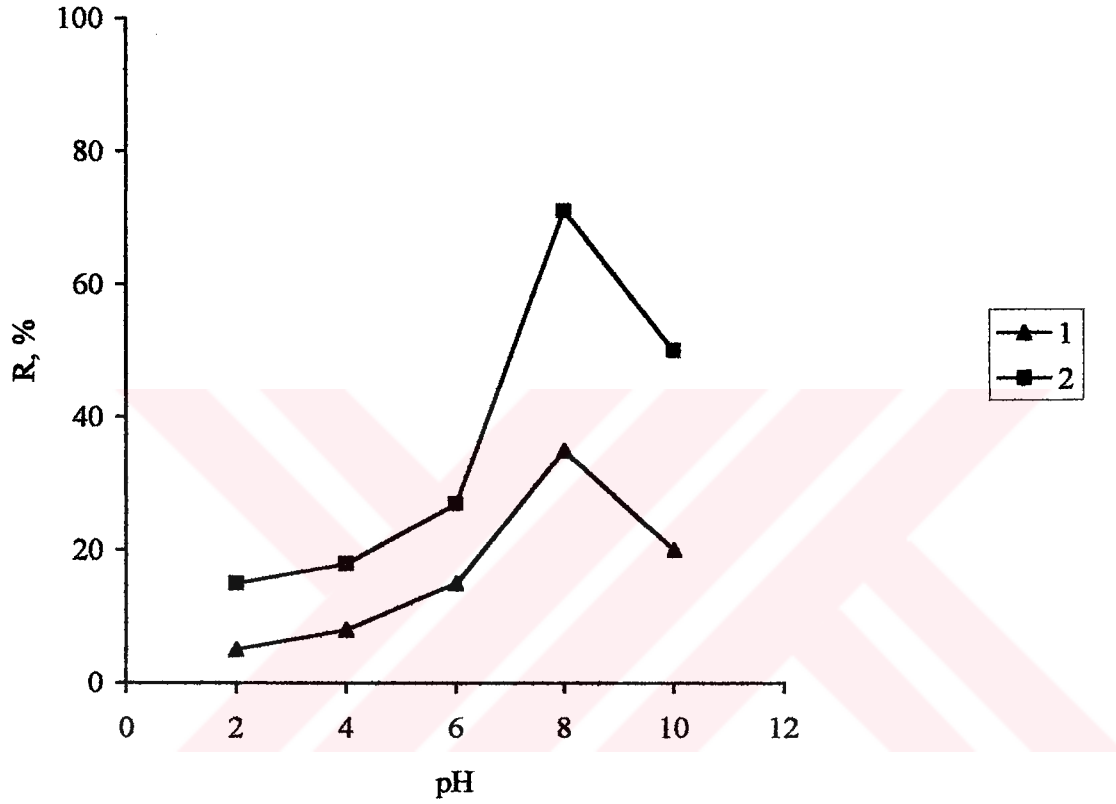
sonra, geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer faktörlerin araştırılmasına geçildi. Sırasıyla polimere tutunan *Saccharomyces carlsbergensis*'nin miktarının etkisi, çözelti hacminin etkisi, geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi, element derişimin etkisi ve örnek çözeltisinin akış hızının etkisi incelendi. Daha sonra, belirlenen en uygun şartlarda sonuçların tekrarlanabilirliği de araştırıldı.

Girişim etkilerini belirlemek amacıyla, deniz suyu gibi bir çok örnekte fazlaca bulunan Na, K, Ca, Mg gibi alkali, toprak alkali ve analiz edilen alaşımların ana bileşenlerini oluşturan Fe ve Al gibi elementlerin, çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı.

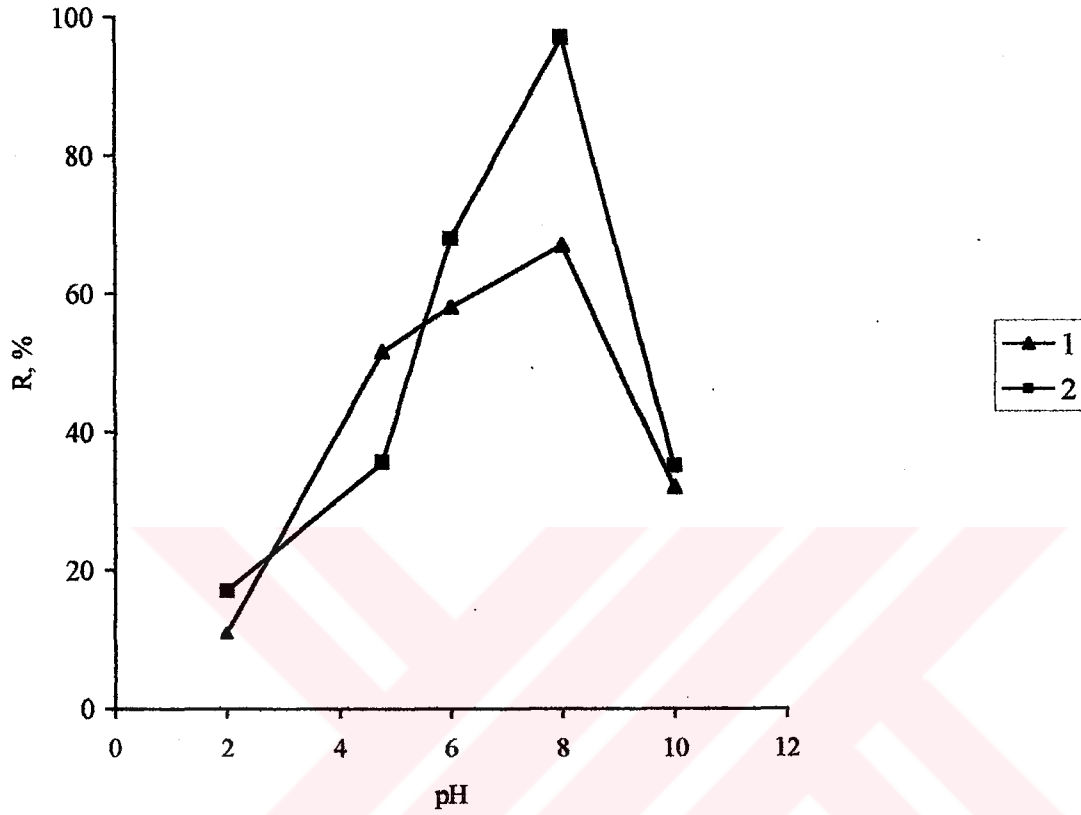
Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla belirlenen en uygun şartlarda standart referans maddelerde (NBS SRM 59a ve NBS SRM 85b) demir, mangan, krom ve kobalt tayin edildi. Ayrıca, geliştirilen yöntem, Ankara çeşme suyu, Atatürk Barajı sulama suyu, Eğirdir Gölü suyu ve alüminyum folyoda çalışılan elementlerin tayinine uygulandı. Amberlit XAD-4 tek başına da katı faz olarak kullanıldığı için, Amberlit XAD-4 ile de bazı deneyler yapılmış ve sonuçlar mikroorganizmalı Amberlit XAD-4 ile karşılaştırılmıştır.

#### 5.3.6.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

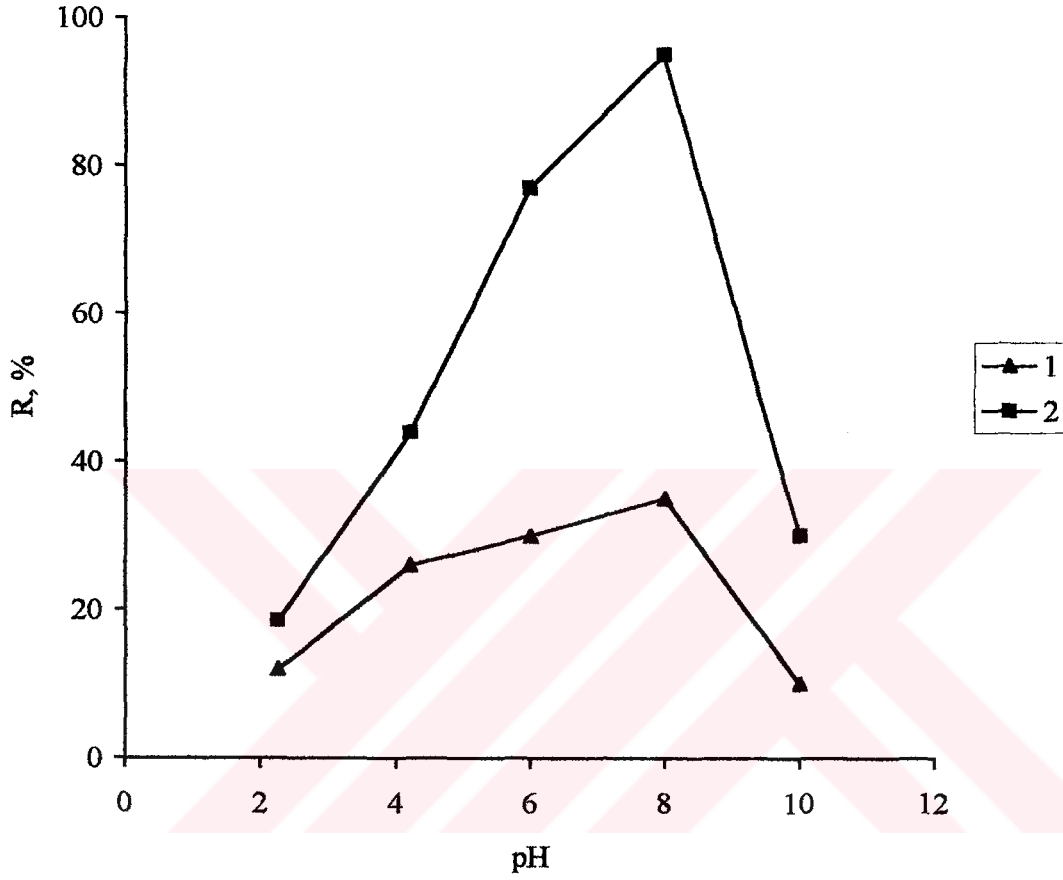
*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 üzerinde, en fazla geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerlerinin bulunması amacıyla her bir element için bir seri model örnek çözeltisi hazırlanarak (Madde 5.3.5) pH'ları 2-10 aralığında ayarlandı. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak çözeltileri kullanılarak pH metre yardımı ile yapıldı. Kolonda tutunan elementleri geri almak için, 1 M HCl çözeltisi kullanıldı. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'ya bağlı olarak çalışılan elementler için, elde edilen geri kazanma verimleri sırasıyla Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7'de gösterilmiştir.



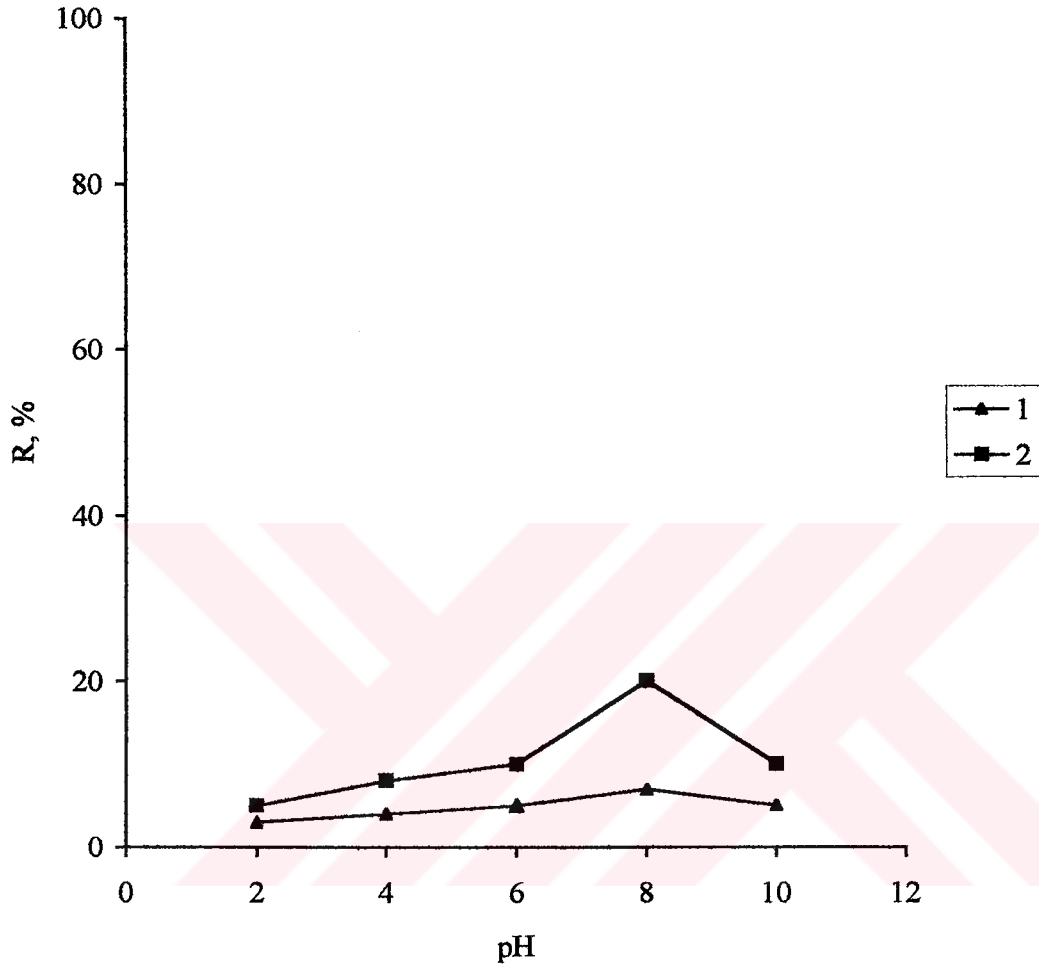
Şekil 5.2. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II)'nin geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



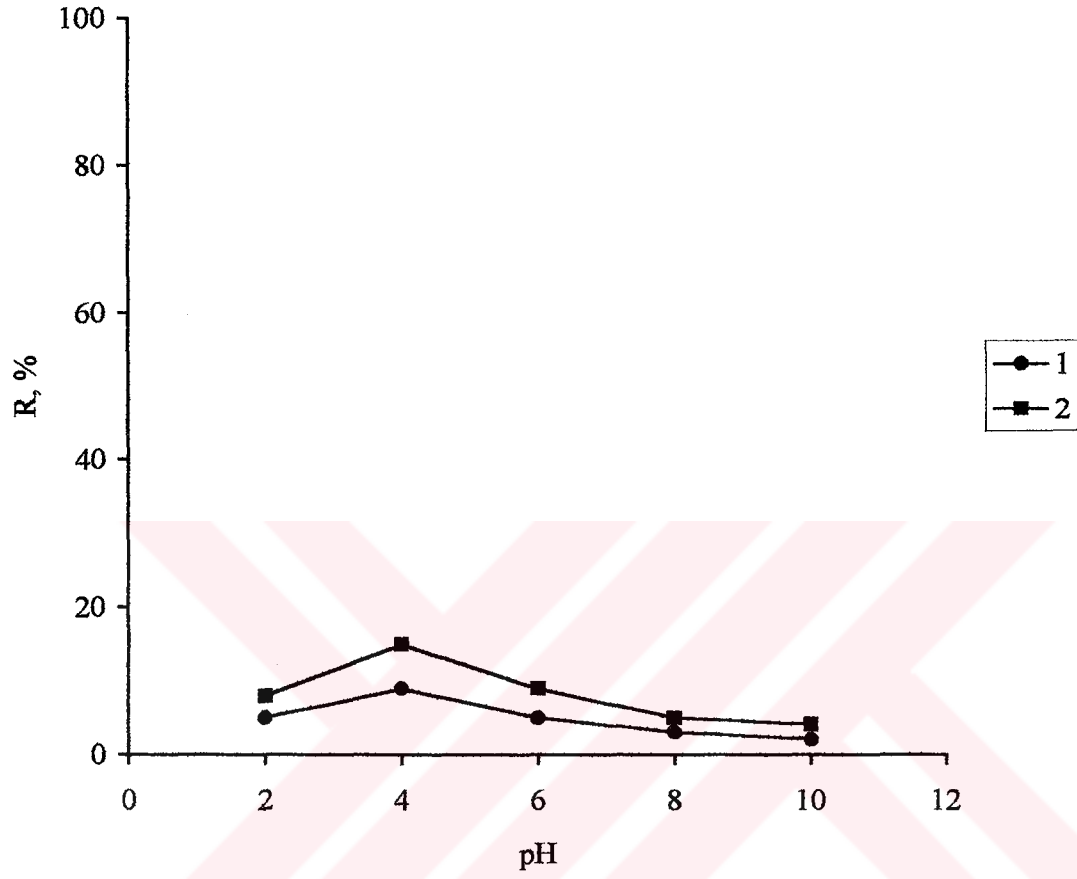
Şekil 5.3. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın kobalt (II)'nin geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



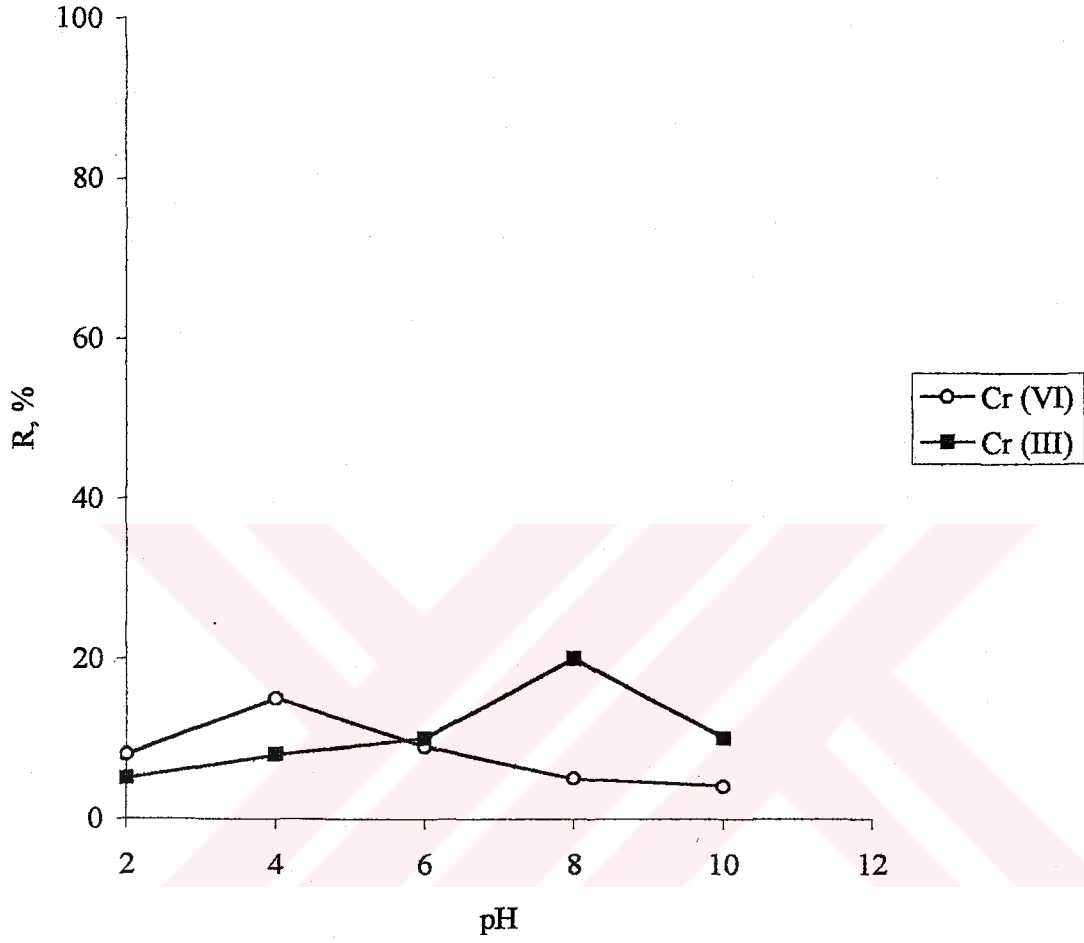
Şekil 5.4. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın demir (III)'ün geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



Şekil 5.5. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



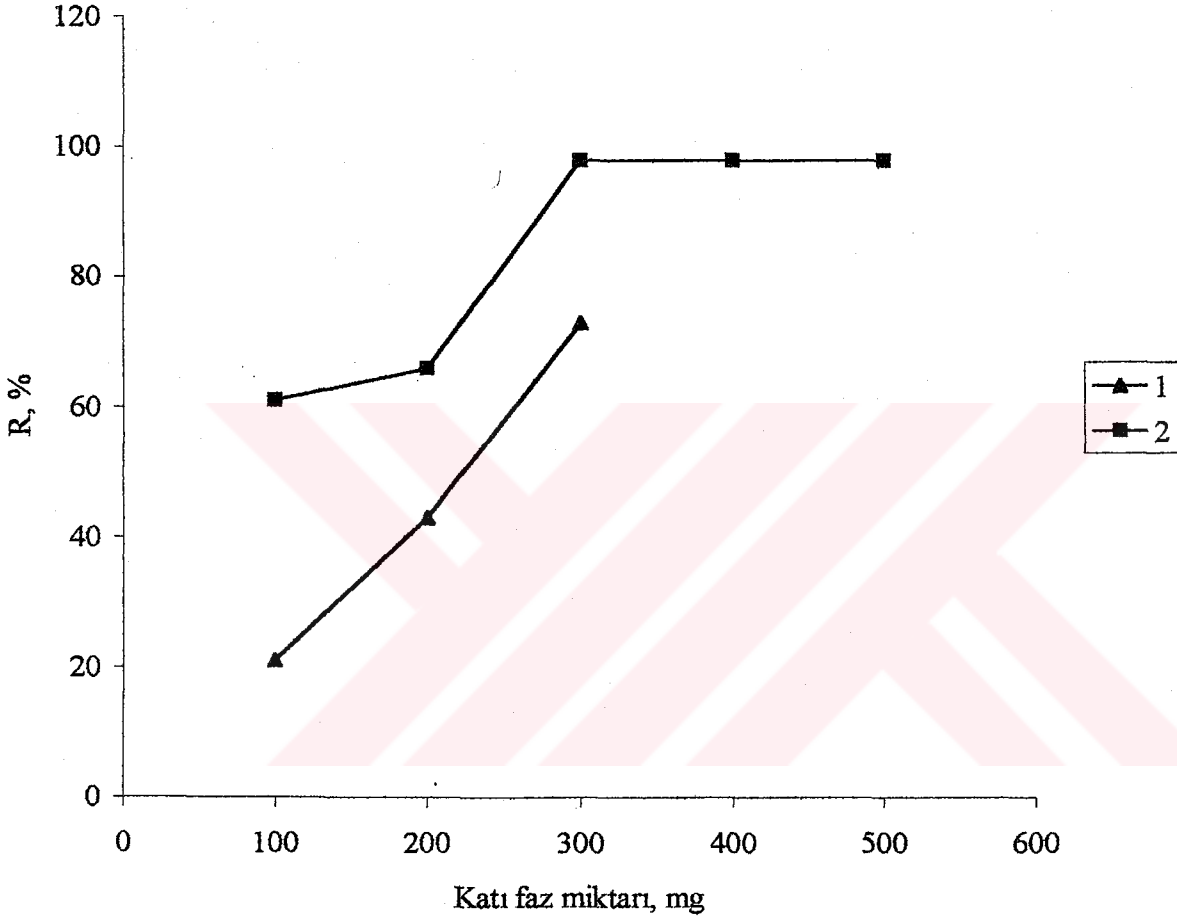
Şekil 5.6. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (VI)'nın geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



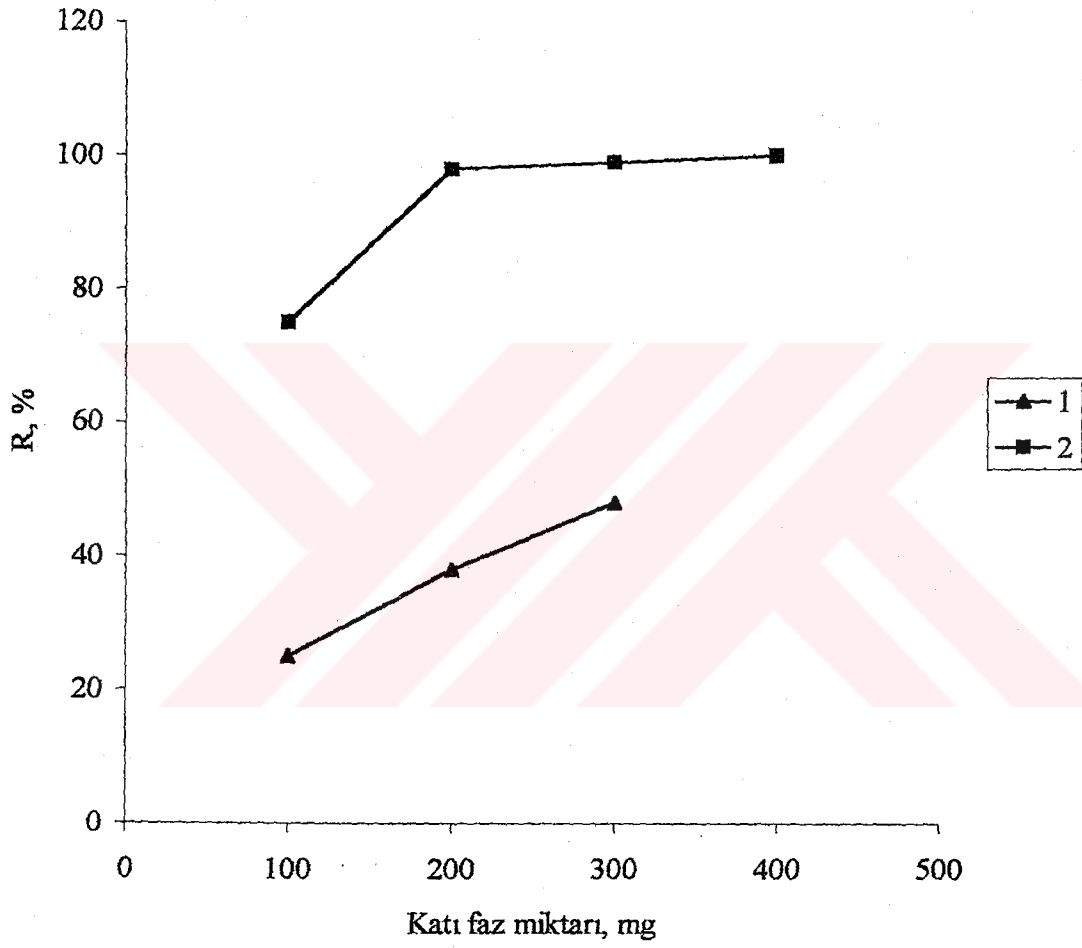
Şekil 5.7. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın krom (III) ve krom (VI)'nın geri kazanma verimine etkisi

### 5.3.6.2. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi

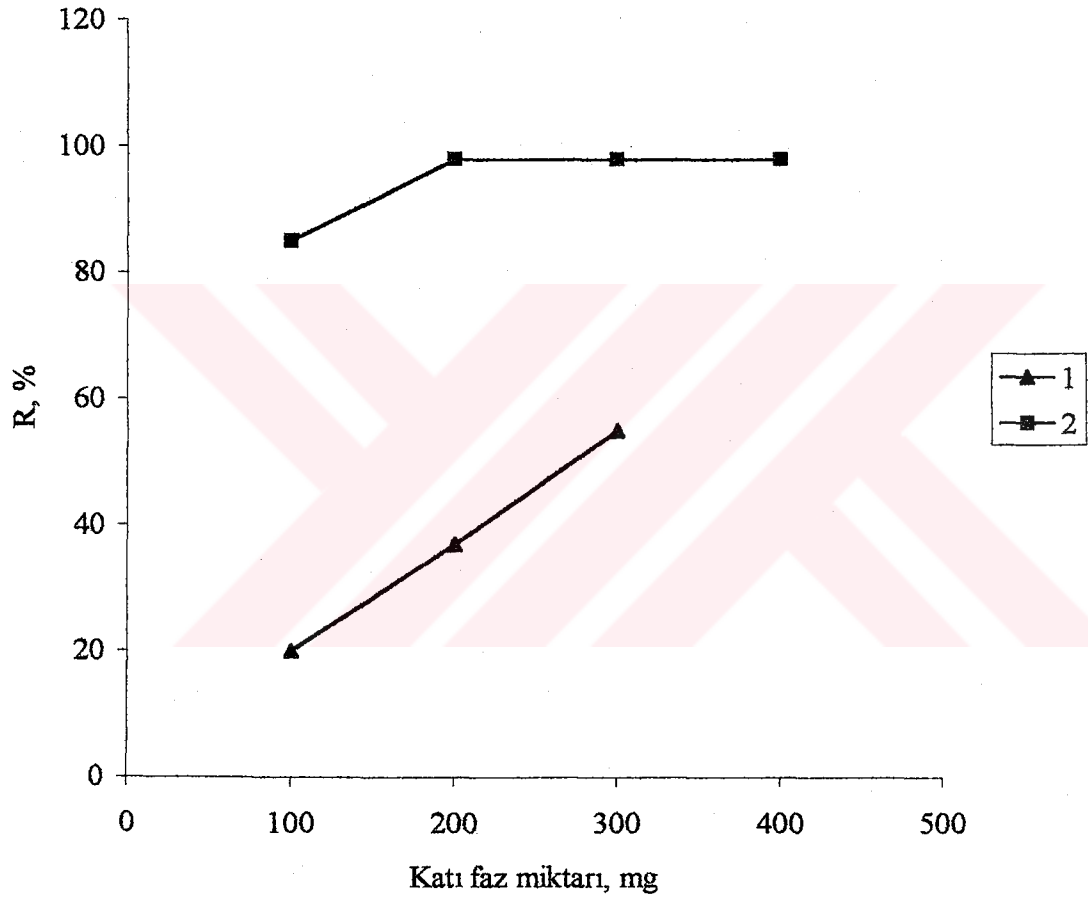
*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 100, 200, 300, 400 mg ve aynı miktarlarda *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış polimerden tartılarak kolonlara dolduruldu. Madde 5.3.5'e göre hazırlanan model çözeltiler, en uygun pH'ya (pH 8) ayarlandı ve kolondan 1 mL/min hızla geçirildi. Sonra, kolonda tutunan Mn(II), 10 mL 1 M HCl (asetonda), Co(II) ve Fe(III) 10 mL 1 M HCl, Cr(III) için 10 mL 2 M HCl (asetonda) kolondan geçirilerek geri alındı. Aseton içeren çözeltilerdeki asetona 40 °C-50 °C'da 0,5 mL'ye kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı 10 mL'ye tamamlanan geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS ile tayin edildi. Mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III)'un geri kazanma verimine *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 miktarının etkisi Şekil 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11'de görüldüğü gibidir.



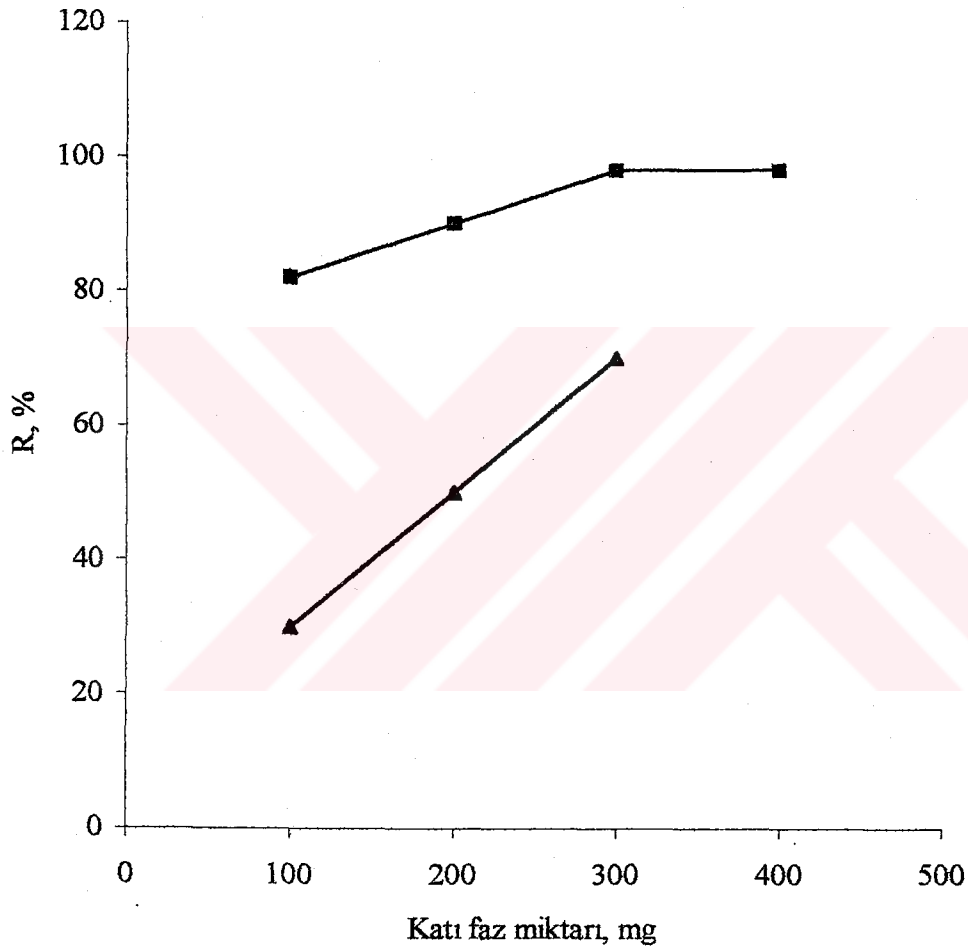
Şekil 5.8. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının mangan (II)'nin geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



Şekil 5.9. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının kobalt (II)'nin geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



Şekil 5.10. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının demir (III)'ün geri kazanma verimine etkisi  
1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri  
2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri



Şekil 5.11. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimer miktarının krom (III)'nin geri kazanma verimine etkisi

- 1: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimeri
- 2: *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri

Sonuçlara göre katı faz miktarı artırıldığında çalışılan elementlerin geri kazanma verimi de artmaktadır. Diğer taraftan katı faz miktarı artırıldığında ise süzme hızı azalmaktadır. Bu nedenle, süzme hızının daha azalması için, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş katı fazda da çalışılan elementler için, geri kazanma veriminin artmadığı en yüksek katı faz miktarı en uygun miktar olarak seçilmiştir.

### 5.3.6.3. Kolon çapının geri kazanma verimine etkisi

Kolon çapının geri kazanma verimine etkisini incelemek amacıyla, 0,80 cm ve 1,00 cm iç çaplarında kolonlar kullanıldı. Bu kolonlardan, pH'ları daha önce belirlenen en uygun değerlere ayarlanan, ve Madde 5.3.5'e göre hazırlanan model çözeltiler akış hızı 1 mL/ min olacak şekilde geçirildi. Kolonlarda tutunan elementler, 10 mL 1 M HCl ile geri alındı ve alevli AAS ile tayin edildi. Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine kolon çapının etkisi üç sonucun ortalaması olarak Çizelge 5.3'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.3. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde kolon çapının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

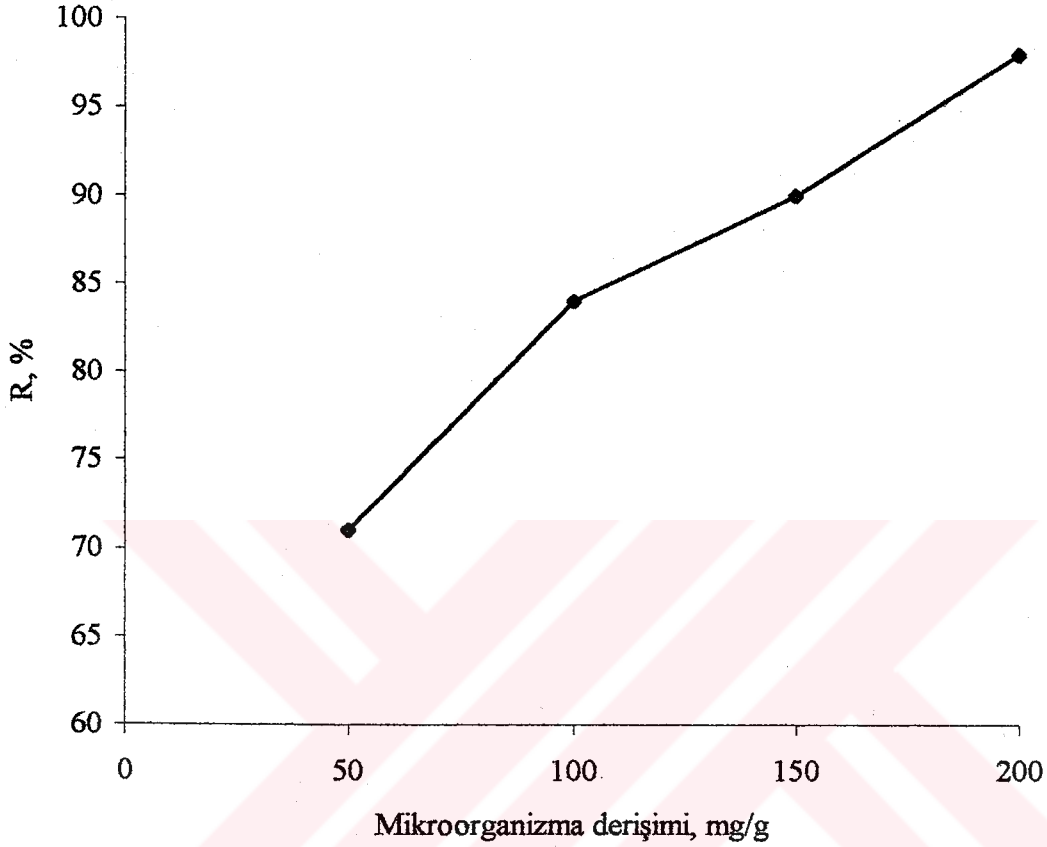
Kolonun iç çapı (cm)	% Geri Kazanım			
	Mn(II)	Co(II)	Fe(III)	Cr(III)
0,80	62	85	88	87
1,00	71	99	98	98

*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde, 1 cm iç çaplı kolon kullanıldığında çalışılan elementler için daha yüksek geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda 1 cm çaplı kolonlar kullanılmıştır.

#### 5.3.6.4. *Saccharomyces carlsbergensis* miktarının Mn(II)'nin geri kazanma verimine etkisi

*Saccharomyces carlsbergensis* miktarının elementlerin geri kazanma verimine etkisini incelemek amacıyla, daha önceden hazırlanmış polimerden (Madde 5.4) 50 mL'lik dört ayrı behere 1'er g konuldu. Daha sonra bu polimerlerin üzerine sırasıyla, 50, 100, 150, 200 mg ölü mikroorganizma katılıp 1-2 mL su ile karıştırıldı. Bu karışımlar etüvde 105 °C'da yaklaşık 30 min kurutmaya bırakıldı. Islatma ve kurutma işlemi birkaç kez tekrarlandı. Bu katı fazların 300 mg'ı kolonlara dolduruldu.

Farklı miktarda mikroorganizma içeren model mangan (II) çözeltisi belirlenen uygun şartlarda zenginleştirildi ve tayin edildi. Şekil 5.12'de görüldüğü gibi, 200 mg mikroorganizma ilaveli polimer ile söz konusu element için nicel olarak geri kazanma verimi (> %95) değerlerine ulaşılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda Co(II), Fe(III) ve Cr(III) elementlerinin zenginleştirme işlemlerinde de gram başına 200 mg mikroorganizma tutturulan polimer kullanıldı.



Şekil 5.12. *Saccharomyces carlsbergensis* miktarının mangan (II)'ın geri kazanma verimine etkisi

#### 5.3.6.5. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

Model çözeltiler (Madde 5.3.5) kullanılarak Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine, geri alma çözeltilisinin türü ve hacminin etkisi araştırıldı. Bu amaçla, kolonda adsorblanan mangani geri almak için, 1 M HCl, 1 M HNO<sub>3</sub>, 1 M (1/3 v/v) HCl/HNO<sub>3</sub>, 1 M HNO<sub>3</sub> (asetonda) ve 1 M HCl (asetonda), demir ve kobaltı geri almak için, 1 M HCl ve 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri, kromu geri almak için ise 1 M HCl, 1 M HNO<sub>3</sub>, 1 M (1/3 v/v) HCl/HNO<sub>3</sub>, 1 M HNO<sub>3</sub> (asetonda), 1 M HCl (asetonda), vb. çözeltileri denenmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

**22 YÜKÜMLÜK KURULU**  
**İNŞAAT VE İZLENİMLER BAKANLIĞI**

Çizelge 5.4. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II) ve kobalt (II)'nin geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi

Element	Geri alma çözeltisinin türü	Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	Geri alma çözeltisinin derişimi, mol/L	Geri kazanma verimi <sup>a</sup> (%)
Mn(II)	HCl	5	1	40
		10	1	71
	HNO <sub>3</sub>	5	1	35
		10	1	45
	(1/3 v/v) HCl/HNO <sub>3</sub>	10	1	72
	HNO <sub>3</sub> (asetonda)	10	1	74
	HCl (asetonda)	10	1	98
Co(II)	HCl	5	1	88
		10	1	98
	HNO <sub>3</sub>	5	1	74
		10	1	80

<sup>a</sup>Sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

Çizelge 5.5. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi

Element	Geri alma çözeltisinin türü	Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	Geri alma çözeltisinin derişimi, mol/L	Geri kazanma verimi <sup>a</sup> (%)
Fe(III)	HCl	5	1	85
		10	1	99
	HNO <sub>3</sub>	5	1	75
		10	1	82
Cr(III)	HCl	10	1	25
	HNO <sub>3</sub>	10	1	45
	(1/3 v/v) HCl/HNO <sub>3</sub>	10	1	40
	HNO <sub>3</sub> (aseton)	10	1	70
	HCl (metanol)	10	1	20
	HCl (etanol)	10	1	11
	NaOH	10	1	11
	EDTA	10	0,01	10
	NH <sub>3</sub> (aseton)	10	1	0
	% 80 metanol	10	-	0
	HCl(aseton)	10	1	75
	HCl (aseton)	10	1,5	85
	HCl (aseton)	10	2	99

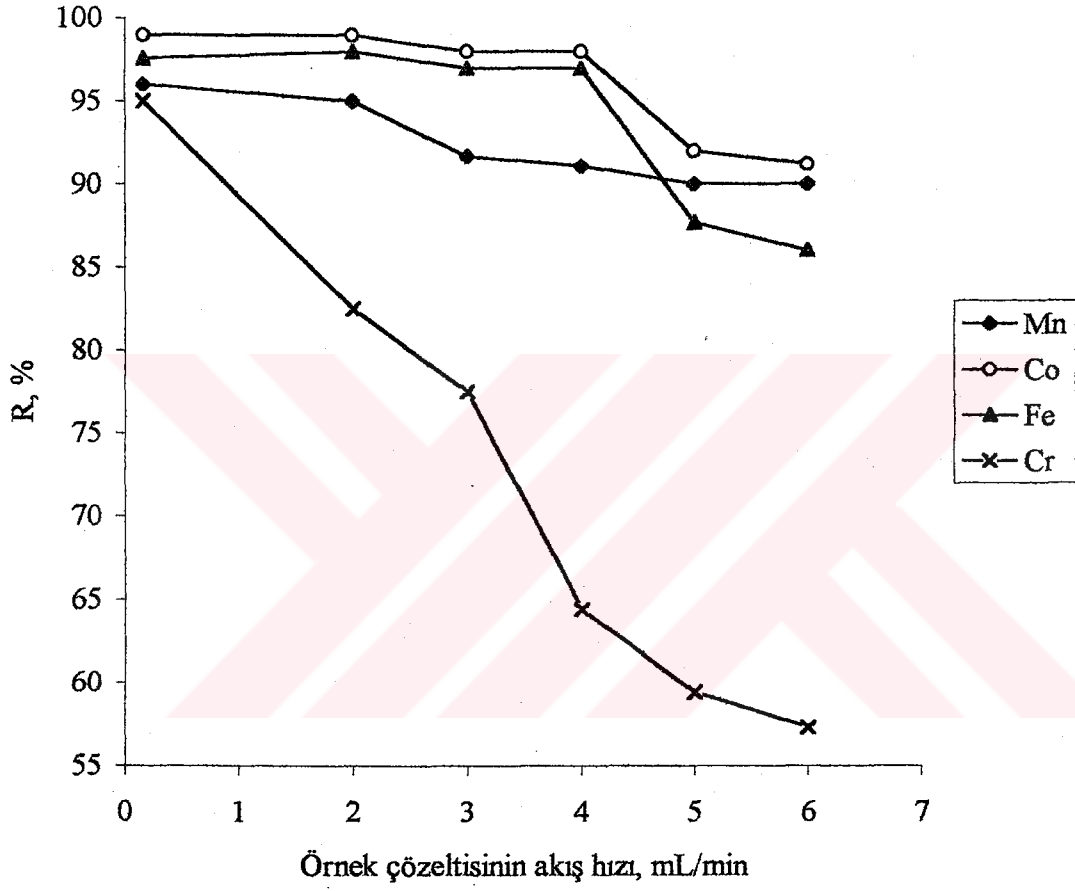
<sup>a)</sup>Sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

#### 5.3.6.6. Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi

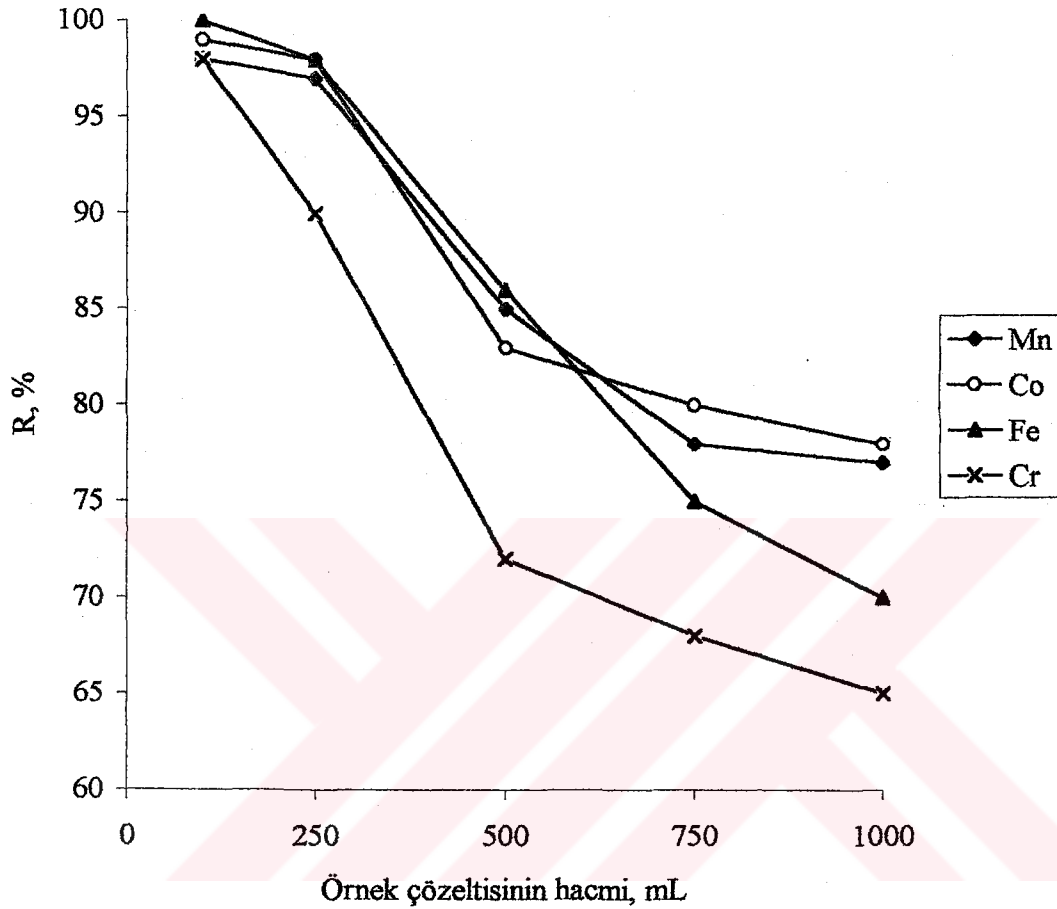
Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, model çözeltiler (Madde 5.3.5), daha önce belirtilen en uygun şartlarda (pH 8, katı faz 300 mg, 1 cm iç çaplı kolon) *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlardan 1-5 mL/min akış hızı aralığında süzöldü. Süzme işleminde çözelti akışı yerçekimi etkisinden yararlanılarak musluğun açılıp kapanmasıyla ayarlandı. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun çözeltiler ile geri alındı. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde, çözelti akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.13'de gösterilmiştir.

#### 5.3.6.7. Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi

Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı 30 µg mangan, 30 µg kobalt, 50 µg demir, 20 µg krom içeren 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (pH 8, katı faz 300 mg, 1 cm iç çaplı kolon, Mn(II): 2 mL/min, Co(II) ve Fe(III): 4 mL/min, Cr(III): 1 mL/min ) süzöldü. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun çözücü ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.14'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

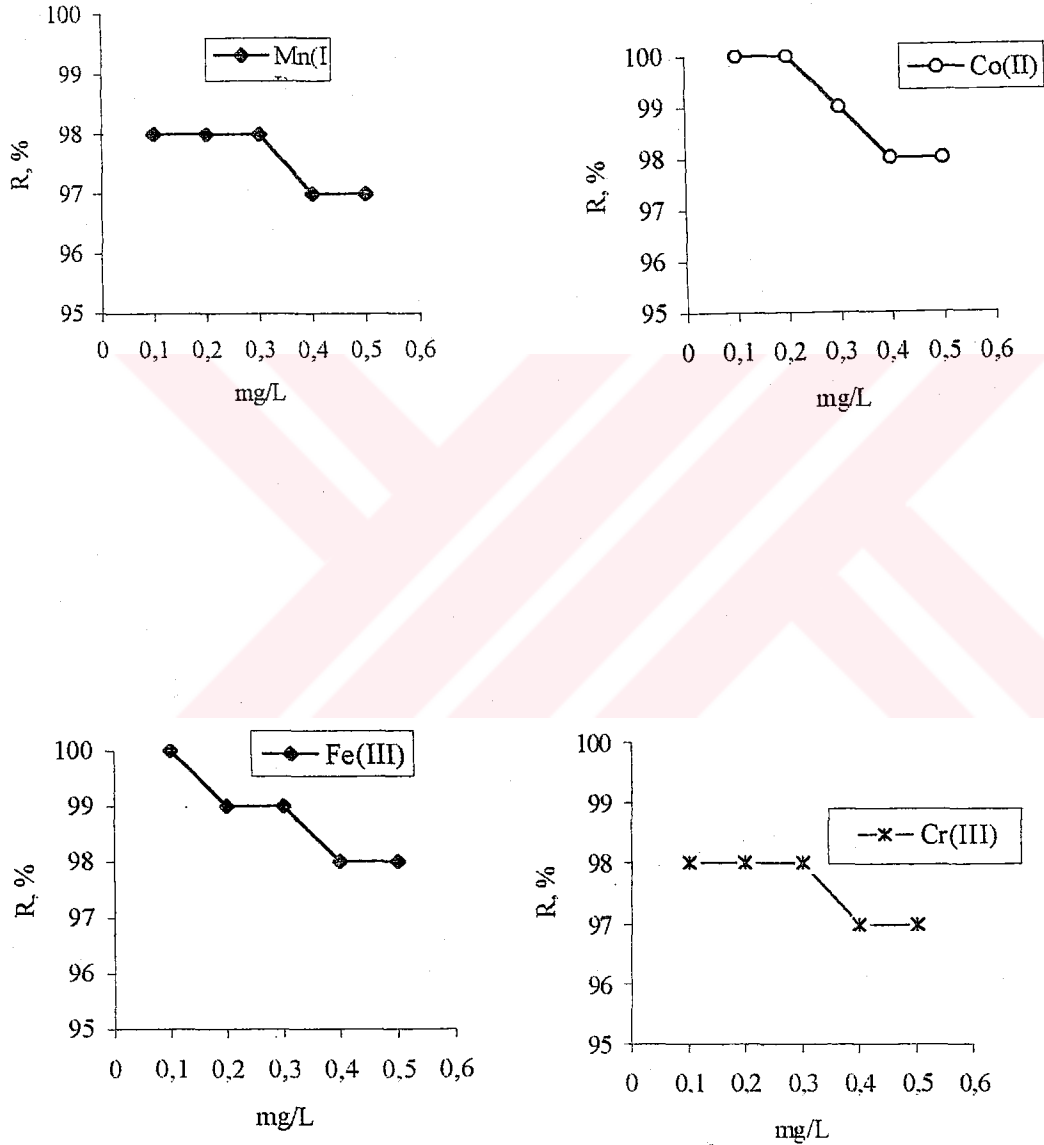


Şekil 5.14. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

#### 5.3.6.8. Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi

Çözelti derişiminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi de araştırıldı. Bu amaçla, mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) elementlerinden ayrı ayrı 10, 20, 30, 40 ve 50 µg alındı ve hacimleri 100 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltiler en uygun şartlarda (pH 8, katı faz 300 mg, 1 cm iç çaplı kolon, Mn(II): 2 mL/min, Co(II) ve Fe(III): 4 mL/min,

Cr(III): 1 mL/min) kolonlardan geçirildi ve geri alma çözeltisi ile geri alındı. Çözelti derişiminin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.15’de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.15 *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)’ün geri kazanma verimine etkisi

**5.3.6.9. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi**

Alkali ve toprak alkali metal iyonları, deniz suyu gibi ortamlarda fazla miktarda bulunur ve bu iyonlar eser element analizinde girişim yapabilirler. Bu nedenle, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile alaşımlarda ana bileşeni oluşturan elementlerin, çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.6 ve 5.7'de verilmiştir. Mn(II) için mikroorganizmalı ve mikroorganizmasız kolonlar denenmiş, mikroorganizmasızda yeterli geri kazanım sağlanamadığından diğer elementlerde sadece mikroorganizmalı kolonla kullanılmıştır.

**5.3.6.10. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar**

Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için ayrı ayrı en uygun şartlar (pH, Çözelti akış hızı, çözelti hacmi, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi gibi) model çözelti ortamında araştırılmıştır. Her şart için ayrı ayrı şekil ve çizelgeler halinde verilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirilmiş ve her element için çalışma şartları belirlenmiştir. Buna göre *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun çalışma şartları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 polimerinde Mn(II) elementinin geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi

Girişim Yapan İyon	Derişim ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri Kazanım	
		mikroorganizmalı	mikroorganizmasız
$\text{Na}^+$	-	98	68
	25	96	63
	35	91	60
	50	90	58
	100	89	44
	500	49	18
	1000	45	9
$\text{K}^+$	-	98	68
	20	93	55
	30	85	49
	50	77	41
	100	76	35
	250	32	20
	500	25	16
$\text{Ca}^{2+}$	-	98	68
	10	96	60
	20	85	42
	50	52	17
	100	49	9
$\text{Mg}^{2+}$	-	98	68
	0,5	98	68
	2,5	63	48
	5	57	27
	10	49	11
$\text{Al}^{3+}$	-	98	68
	15	98	-
	30	98	-
	60	98	-
	120	98	-
	240	97	-
$\text{Fe}^{3+}$	-	98	68
	10,5	98	-
	21	98	-
$\text{Co}^{2+}$	-	98	68
	5	97	-
$\text{Cr}^{3+}$	-	98	68
	5	97	-
	10	96	-

Mn(II); 0,3  $\mu\text{g/mL}$  derişiminde olup, sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

Çizelge 5.7. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi

Girişim yapan iyonlar	Derişim ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri Kazanım		
		Fe(III)	Co(II)	Cr(III)
Na <sup>+</sup>	-	99	100	98
	25	99	100	98
	50	99	100	98
	500	98	99	97
	1000	95	99	96
K <sup>+</sup>	-	99	100	98
	20	99	100	98
	25	99	100	98
	30	99	100	98
	50	99	100	97
	100	98	98	97
	250	97	98	96
	500	97	98	95
Ca <sup>2+</sup>	-	99	99	98
	10	98	98	97
	20	96	98	96
	50	95	70	95
	100	90	-	90
Mg <sup>2+</sup>	-	99	100	98
	0.5	99	99	98
	1	98	98	97
	2.5	97	98	95
	5	90	97	90
	10	-	80	-
Al <sup>3+</sup>	-	99	99	98
	100	98	98	98
	250	97	98	98
	500	95	95	95
Fe <sup>3+</sup>	-	-	99	98
	15	-	99	98
	30	-	97	97
	100	-	96	97
	200	-	96	96
Co <sup>2+</sup>	-	99	-	98
	5	98	-	96
	10	96	-	96
Cr <sup>3+</sup>	-	99	100	-
	5	98	98	-
	10	96	97	-

Fe(III); 0,5  $\mu\text{g/mL}$ , Co(II); 0,3  $\mu\text{g/mL}$ , Cr(III); 0,2  $\mu\text{g/mL}$  derişiminde olup, sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

Çizelge 5.8. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4’de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için en uygun şartlar

Uygun şartlar	Mn(II)	Co(II)	Fe(III)	Cr(III)
pH	8	8	8	8
Mikroorganizma miktarı (mg/g)	200	200	200	200
Adsorban miktarı (mg)	300	200	200	300
Kolon çapı (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Çözelti akış hızı (mL/min)	2	4	4	1
Geri alma çözeltisi	10 mL, 1 M HCl (asetonda)	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 2 M HCl (asetonda)
Çözelti hacmi (mL)	250	250	250	100

#### 5.3.6.11. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4’de model çözeltiler ile elde edilen yöntemin kesinliği

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, *Saccharomyces carlsbergensis* miktarı, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, örnek çözeltisinin hacmi, element derişimi ve çözelti akış hızı) ayrı ayrı *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4’de çalışılan her bir element için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı.

Bunun için, belirlenen en uygun deney şartlarında 5 ölçüm alınarak sonuçların bağıl standart sapmaları (BSS) ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.9 ve 5.10’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.9. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği

Element	$\%R \pm ts / \sqrt{N}$ %95 Güven ile	% BSS	N
Mn(II)	98±3	3	5
Co(II)	100±2	2	5
Fe(III)	99±2	2	5
Cr(III)	98±2	2	5

Çizelge 5.10. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmamış Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği

Element	$\%R \pm ts / \sqrt{N}$ %95 Güven ile	% BSS	N
Mn(II)	68±2	2	5
Co(II)	40±2	4	5
Fe(III)	35±2	5	5
Cr(III)	35±2	5	5

### 5.3.6.12. Model çözeltilerde gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırını belirlemek için, analiz elementlerini içermeyen veya sinyal okunacak seviyede içeren 50'şer mL'lik model tanık çözeltiler en uygun şartlarda *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlardan geçirildi. Katı faza tutunan elementler, daha önce belirlenen uygun geri alma çözeltilisinden 50'şer mL kullanılarak geri alındı.

Her element için geri alma çözeltileri için 20-25 okuma yapıldı ve elde edilen absorban değerlerinin standart sapması hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, %99,7 güvenle, standart sapmaların 3 katına karşılık gelen derişim olarak alındı. Bununla beraber, çalışılan elementler için önerilen zenginleştirme yöntemi ile mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) sırasıyla 50, 25, 25, 20 kat zenginleştirilebilmektedir. Bu nedenle, çalışılan elementler için bulunan gözlenebilme sınırları hesaplanırken bulunan değerler her element için elde edilen zenginleştirme katsayılarına bölünmüştür [119]. Analiz elementleri için, hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri, Çizelge 5.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.11. Analiz elementlerinin *Saccharomyces carlsbargensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için gözlenebilme sınırları

Element	Gözlenebilme sınırı, µg/L
Mn(II)	1,2
Fe(III)	2,8
Co(II)	3,9
Cr(III)	3,7

### 5.3.6.13. Kapasite çalışmaları

Mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinin adsorbsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla, mangan (II) ve kobalt (II) elementleri için 5-50 µg/mL derişim aralığında 25'er mL'lik bir seri çözelti hazırlanarak pH'ları daha önce belirlenen en uygun pH değerlerine ayarlandı. Katı faz miktarının az olması halinde, Mn(II) ve Co(II)'nin bağlandığı uçların daha çabuk doygunluğa ulaşması nedeniyle kolonlara konulan mikroorganizma tutturulmuş polimer miktarı artırıldı (500 mg). Mikroorganizma tutturulmamış polimer de 300 mg olarak alındı. Hazırlanan çözeltiler en uygun şartlarda kolonlardan süzüldü ve kolonlarda adsorblanan mangan (II) ve kobalt (II) daha önce belirlenen geri alma çözeltilerinden 25 mL kullanılarak geri alındı. Her bir derişim için 1 g

katı faz başına adsorblanan Mn(II) ve Co(II)'nin miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı [90,91].

$$K = C V/m$$

Burada:

K: Gram başına adsorblanan metal miktarı ( $\mu\text{mol/g}$ ),

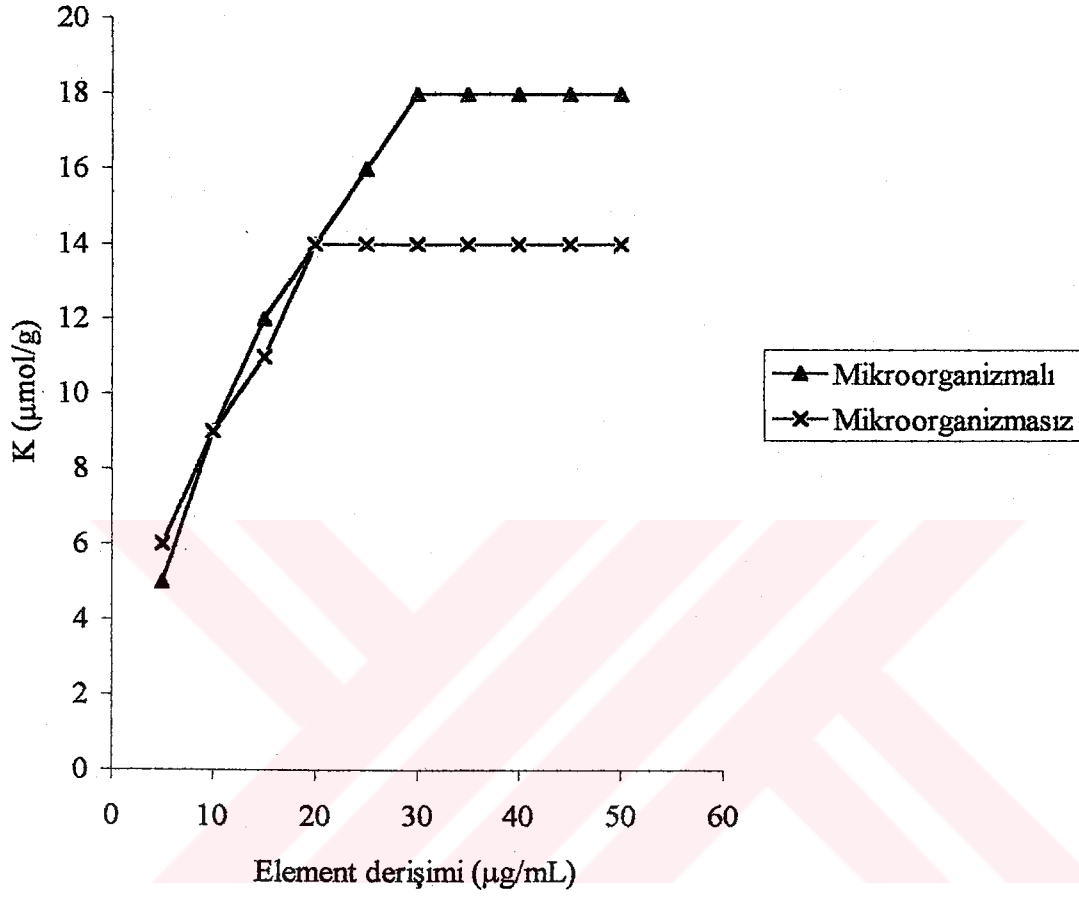
C: Geri alınan çözeltideki metal derişimi ( $\mu\text{mol/mL}$ ),

V: Kolondan geçirilen metal çözeltinin hacmi (mL),

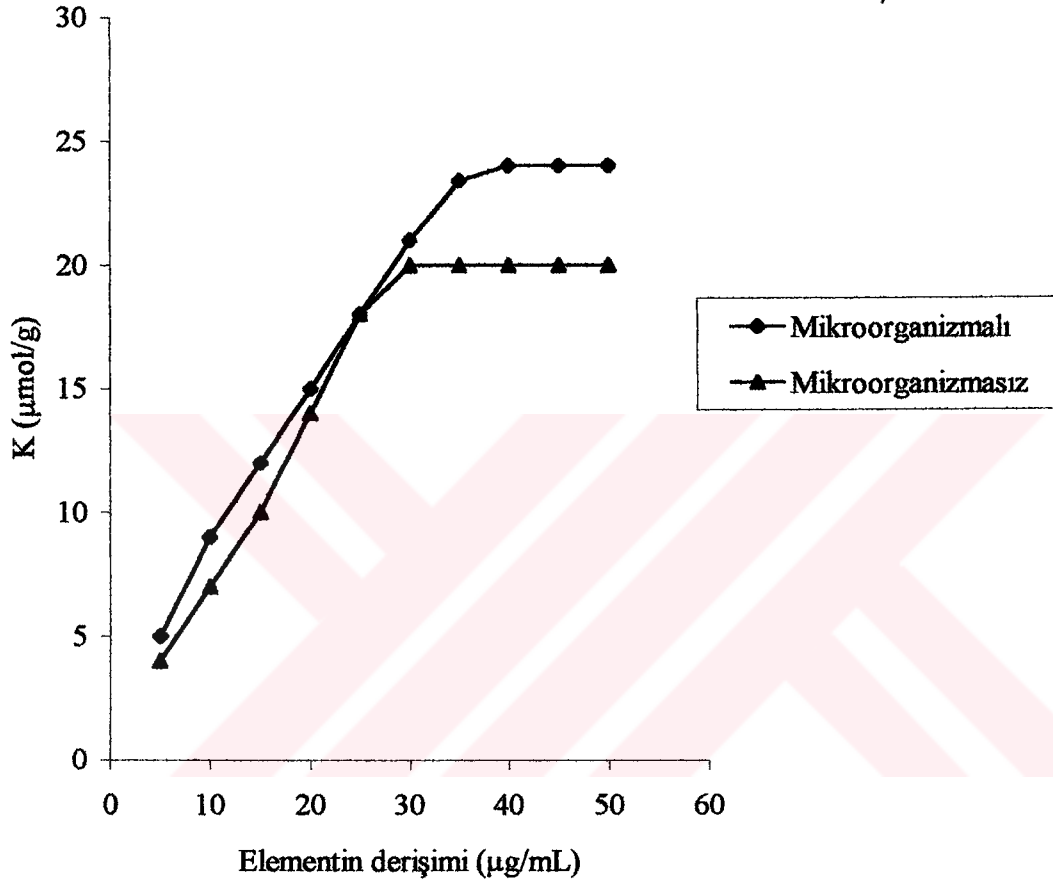
m: Katı fazın miktarı (g)

dır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4'de mangan (II) ve kobalt (II) elementleri için adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Demir (III) ve krom (III) elementleri için yüksek derişimlerde çökme olduğundan kapasite çalışması yapılamamıştır. Sonuçlar Şekil 5.16, 5.17 ve Çizelge 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Mangan (II)'in *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 5.17. Kobalt (II)'ın *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

Çizelge 5.12. Analiz elementlerinin *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş ve tutturulmamış Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

Element	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1)</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1)</sup> , µmol/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2)</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2)</sup> , µmol/g
Mn(II)	990	18	825	15
Co(II)	1408	24	1182	20
Fe(III)	-	-	-	-
Cr(III)	-	-	-	-

<sup>1)</sup>*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için  
<sup>2)</sup>Amberlit XAD-4 için

#### 5.3.6.14. Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması

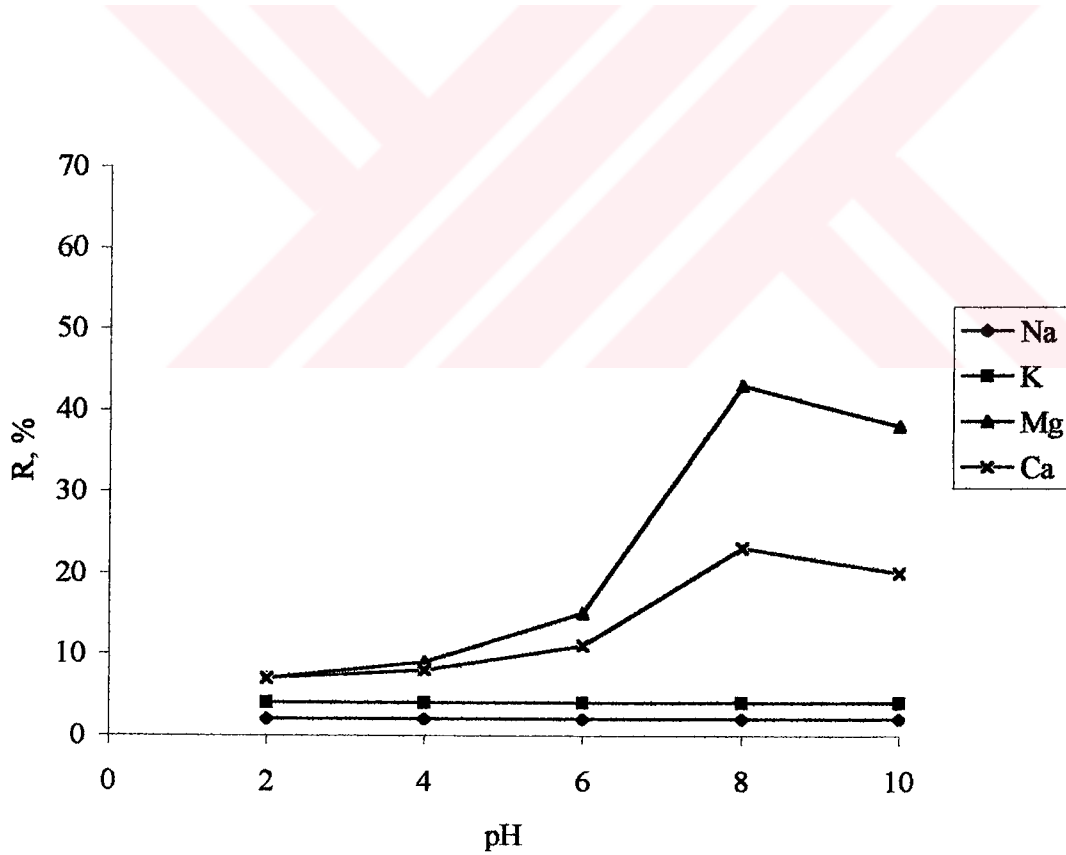
Analiz elementlerinin adsorplandığı en uygun şartlarda mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerine alkali metallerin (Na ve K) ve toprak alkali metallerin (Mg ve Ca) adsorbe olup olmadığı da araştırıldı. Bunun için, sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum standart çözeltilerinden ayrı ayrı 0,4 µg/mL'lik 100'er mL çözeltiler bir seri halinde hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler pH'ları 2 ile 10 arasındaki değerlere ayarlandıktan sonra en uygun katı faz miktarı kullanılarak kolonlardan süzüldü. Kolonda tutunan elementler 10 mL 1 M HCl çözeltisi ile geri alınarak hacim 10 mL'ye tamamlandı.

Sodyum ve potasyum analizleri alevli AAS'nin emisyon modunda, kalsiyum ve magnezyum elementlerinin analizleri ise alevli AAS yöntemi ile yapılmıştır. Sodyum ve potasyum için, deney şartlarına ait aletsel parametreler Çizelge 5.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.13. Sodyum ve potasyum için, alevli AAS emisyon modu aletsel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Asetilen gazı akış hızı ( L/min )
Sodyum	589,0	1,0	1,1
Potasyum	766,5	1,0	1,1

*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 5.18'de gösterilmiştir.

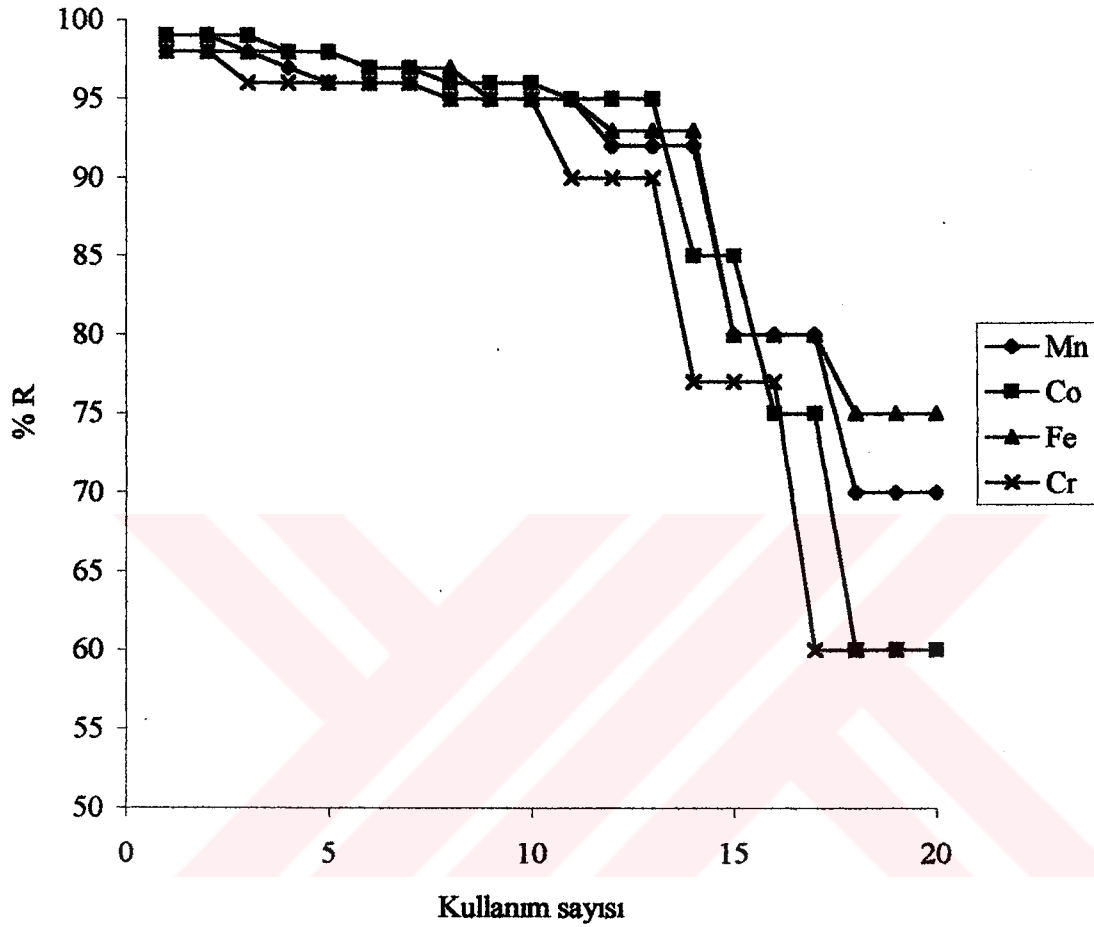


Şekil 5.18. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimleri

### 5.3.6.15. Kolonların kullanım sayıları

Çalışmanın bu kısmında, adsorban olarak kullanılan mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4'ün verimlilik süresi ve adsorbanın sürekli kullanılmasından dolayı elementlerin geri kazanma verimindeki değişiklikler incelenmiştir. Bunun için, bir günde dört ile altı arası süzme ve geri alma işlemi yapılmış ve beş gün içinde bu işlem tamamlanmıştır. Kolonlar ile çalışma yapılmadığı zaman, kolon su ile doldurulmuştur. Kolonlarda toplam 20 süzme ve geri alma işlemi yapılmıştır. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de geri kazanma veriminin kolonların kullanım sayısı ile değişimi Şekil 5.19'de görüldüğü gibidir.





Şekil 5.19. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi

### 5.3.7. Uygulama

*Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde geliştirilen yöntem ile Ankara çeşme suyunda, Atatürk Barajı sulama suyunda, Eğirdir Gölü suyunda ve alüminyum folyoda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayin edildi. Yöntemin doğruluğun kontrol edilmesi için de bu elementleri içeren standart referans ferrosilikon alaşımı (NBS SRM 59a) ve standart referans alüminyum alaşımına (NBS SRM

85b) uygulandı. Sözü geçen alaşımların bileşiminde kobalt olmadığı için, daha sonra bileşim ortamına kobalt katılmış ve alaşım ortamına katılan kobaltın tayini yapılmıştır.

### 5.3.7.1. Çeşitli su örneklerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Geliştirilen yöntem ile Ankara çeşme suyunda, Atatürk Barajı sulama suyunda, Eğirdir Gölü suyunda mangan, demir, kobalt ve krom tayini yapıldı.

Bu amaçla, Ankara çeşme suyu örneği laboratuvar çeşmesinden, Atatürk Barajı sulama suyu örneği Şanlıurfa sulama tünellerinin çıkış ağzından, Eğirdir Gölü suyu örneği ise Eğirdir şehir merkezi ile ada arasında yol kenarından alındı. Alınan su örnekleri, 0,45 µm gözenekli selüloz süzgeç kağıdından süzüldü. Daha sonra su örnekleri, uzun süre bozulmaması için hidroklorik asit ile asitlendirildi. Analizi yapılmak üzere pet şişelerde ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edildi.

Her element için belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme işlemleri yapıldı ve elementler tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 5.14, 5.15 ve 5.16'de verilmiştir.

Çizelge 5.14 *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Ankara çeşme suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L) <sup>a</sup>	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	T.E <sup>b</sup>	-
	100	98 ± 4	-2
Co(II)	-	T.E	-
	100	98 ± 2	-2
Fe(III)	-	51 ± 3	-
	100	149 ± 2	-1
Cr(III)	-	70 ± 5	-
	200	260 ± 10	-4

<sup>a</sup>% 95 güvenle 5 değer in ortalamasıdır.

<sup>b</sup>T.E Tayin edilemedi.

Çizelge 5.15. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Atatürk Barajı sulama suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a</sup>	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$13 \pm 1$	-
	20	$32 \pm 2$	-3
Co(II)	-	$20 \pm 3$	-
	20	$38 \pm 3$	-5
Fe(III)	-	$35 \pm 2$	-
	20	$53 \pm 3$	-4
Cr(III)	-	$50 \pm 2$	-
	50	$95 \pm 3$	-5

<sup>a</sup>% 95 güvenle 5 değerinin ortalamasıdır.

Çizelge 5.16 *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Eğirdir Gölü suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a</sup>	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$9 \pm 1$	-
	10	$18 \pm 2$	-5
Co(II)	-	$15 \pm 2$	-
	10	$24 \pm 3$	-4
Fe(III)	-	$45 \pm 2$	-
	25	$67 \pm 2$	-4
Cr(III)	-	$60 \pm 3$	-
	40	$95 \pm 5$	-5

<sup>a</sup>% 95 güvenle 5 değerinin ortalamasıdır.

### 5.3.7.2. Alüminyum folyoda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak alüminyum folyo örneğinde mangan, kobalt, demir ve krom tayini yapıldı. Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) için, 0,200 g (0,1 mg yaklaşımla) alüminyum folyo örnekleri alındı. Örnekler 100 mL'lik cam beherlere konuldu ve üzerine 10 mL 2 M HCl ve 5 mL 2 M HNO<sub>3</sub> eklenip 2 saat kadar

beklenmeye bırakıldı. Daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde berrak çözelti elde edilinceye kadar ısıtıldı. Çözelti 100 mL'lik ölçülü balona aktarıldı ve cam beherin iç çeperi 0,1 M HCl ile bir iki defa yıkanıp yıkama çözeltileri ölçülü balona aktarıldı. Su ile hacim 100 mL'ye tamamlandı.

Elde edilen örnek çözeltilerde, demir derişimi fazla olduğu için, hazırlanan stok örnek çözeltiden 2 mL alınıp 100 mL'ye seyreltildi. Alüminyum folyoda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini yapmak için önerilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Alüminyum folyoda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) önce doğrudan, sonra örnek çözeltilere bilinen miktarda metal iyonları katılarak tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.17'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.17. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen, ( $\mu\text{g/g}$ )	Bulunan <sup>a)</sup> , ( $\mu\text{g/g}$ )	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$68 \pm 6$	-
	500	$540 \pm 5$	-5
Co(II)	-	T.E	-
	100	$98 \pm 4$	-2
Fe(III)	-	$5000 \pm 150$	-
	10000	$14000 \pm 400$	-7
Cr(III)	-	T.E	-
	100	$95 \pm 3$	-5

<sup>a)</sup>% 95 güvenle 5 değerin ortalamasıdır.

<sup>b)</sup>T.E Tayin edilemedi

### 5.3.7.3. Standart referans maddelerde element tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak için standart referans alaşım örneklerinde element tayini yapıldı. Bunun için, standart referans ferrosilikon alaşımı (NBS SRM 59a) ve alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b) kullanıldı. 0,3106 gram ferrosilikon alaşımı örneği

tartılarak 250 mL'lik teflon behere konuldu ve az miktarda 0,02 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yumuşatıldı. Bunun üzerine 5 mL HClO<sub>4</sub> (%72-74, Merck) eklendi. Teflon beher teflon kapakla kapatılarak ısıtıcı üzerinde 120 °C'da 2 saat kadar ısıtıldı. Beher ısıtıcıdan alınıp soğutulmaya bırakıldı. Teflon kapağın iç yüzeyi 2 mL derişik HNO<sub>3</sub> ile beher içine temizlendi. Örnek üzerine 4 mL daha derişik HNO<sub>3</sub> eklendi ve hacim 2 mL kalana kadar 150 °C'da tekrar ısıtıldı. Beher ısıtıcıdan alınıp soğutuldu ve teflon kapak ile beherin iç yüzeyi beher içine yaklaşık 6 mL 0,02 M HNO<sub>3</sub> ile temizlendi. Örnek üzerine 12 mL derişik HF eklenip 100 °C'da 45 min ısıtıldı. Daha sonra örneğin tamamen çözümesi için sıcaklık 150 °C'a çıkartıldı. Örnek soğutuldu ve 250 mL'lik ölçülü balona aktarıldı. Teflon beher ve kapağı birkaç kez 0,02 M HNO<sub>3</sub> ile yıkandı ve ölçülü balona aktarıldı. Sonra hacim su ile 250 mL'ye tamamlandı.

Hazırlanan alaşım örneğinde kobalt elementi olmadığı için, ortama 0,1 mg kobalt ilave edilmiştir. Ferrosilikon bileşimi ortamında kobaltın tayini yapıp yapılamayacağı da araştırıldı. Alaşımdaki tayin elementlerinin derişimi yüksek olduğundan, bu çözeltilerden mangan, kobalt ve krom tayini için sırasıyla 2, 4 ve 10 mL'lik kısımlar alındı ve hacim su ile 100 mL'ye tamamlandı. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi belirlenen en uygun şartlarda bu örneklere uygulandı. Elde edilen değerler Çizelge 5.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.18. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans ferrosilikon alaşımında (NBS SRM 59a) Mn(II), Co(II) ve Cr(III) tayini

Element	Derişim (% m/m)		Bağıl hata, %
	Verilen değer <sup>a</sup>	Bulunan değer <sup>b</sup>	
Mn(II)	0,750	0,740 ± 0,060	-2
Co(II)	0,322*	0,319 ± 0,060	-1
Cr(III)	0,080	0,074 ± 0,010	-7

<sup>a</sup>)Ferrosilikon alaşımının (NBS SRM 59a) bileşimi, % (m/m): Al :0,35; Mn: 0,75; Si: 48,10; Cu: 0,052; Ni: 0,033; Cr: 0,080; Fe: 50,05; C: 0,046; S: 0,002; P: 0,016; Ca: 0,042 ve B: 0,058  
<sup>b</sup>)% 95 güvenle 5 deneyin ortalaması.  
 \*Eklenen kobalt

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans alüminyum örneğine uygulamak için, 0,2 gram (NBS SRM 85b) alaşım alınıp 5 mL derişik HCl eklenerek örneğin tamamen çözünmesi sağlandı. Tamamen çözünen alaşım, 100 mL'lik ölçülü balona aktarıldı. Örnek bileşiminde kobalt olmadığı için ortama 1 mg Co(II) ilave edilerek su ile hacim 100 mL'ye tamamlandı. Alaşımındaki tayin elementlerinin derişimi yüksek olduğu için, bu çözeltilerden mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini için sırasıyla 2, 2, 4 ve 2 mL'lik kısımlar alındı ve hacim su ile 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı ve mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımında (NBS SRM 85b) Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Derişim (% m/m)		Bağıl hata, %
	Verilen değer <sup>a)</sup>	Bulunan değer <sup>b)</sup>	
Mn(II)	0,61	0,64 ± 0,04	+3
Co(II)	0,50*	0,49 ± 0,01	-2
Fe(III)	0,24	0,24 ± 0,02	-2
Cr(III)	0,211	0,20 ± 0,02	-5

<sup>a)</sup>Standart alüminyum alaşımı örneğinin (NBS SRM 85) bileşimi, %(m/m): Al: 93,097; Mn: 0,61; Si: 0,18; Cu: 3,99; Ni: 0,084; Cr: 0,211; V: 0,006; Ti: 0,022; Ga: 0,019; Fe: 0,24; Pb: 0,021; Mg: 1,49 ve Zn: 0,030  
<sup>b)</sup>% 95 güvenle 5 deneyin ortalaması.  
\*Eklenen kobalt

#### 5.4. *Escherichia coli* ile Yapılan Deneyler

##### 5.4.1. *Escherichia coli*'nin hazırlanması

###### 5.4.1.1. Katı ortam

Katı besi ortamı hazırlamak için, 2 g malt özü, 2 g pepton, 1 g sodyum klorür ve 6 g agar suda çözülerek hacim su ile 200 mL'ye tamamlandı. Karışım, otoklavda sterilize edildikten sonra önceden sterilize edilen petri kaplarına döküldü ve katılaşmaya bırakıldı. Hazırlanan katı besi ortamına, *Escherichia coli*, steril platin tel ile aşılandı ve mikroorganizma 37±2 °C'lık bir ortamda büyümeye bırakıldı. Sözü geçen mikroorganizma Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilmiştir.

#### 5.4.1.2. Sıvı ortam

Sıvı besi ortamı hazırlamak için, 2 g malt özü, 2 g pepton ve 1 g sodyum klorür suda çözülerek hacim aynı su ile 200 mL'ye tamamlandı ve otoklavda sterilize edildi.

#### 5.4.1.3. Başlangıç kültürü

Başlangıç kültürünü oluşturmak için katı besi ortamında büyüyen *Escherichia coli* steril platin tel ile sıvı besi ortamına aşılandı. Sonra çalkamalı su banyosunda  $37\pm 2$  °C'da 24 saat büyümeye bırakıldı.

#### 5.4.1.4. Deney kültürü

Deney kültürünü hazırlamak için, aynı besi ortamından 200 mL'lik bir seri sıvı besi ortamı hazırlandı. Sterilize edildikten sonra başlangıç kültüründen, her bir sıvı besi ortamına ayrı ayrı 10 mL aşılandı ve çalkamalı su banyosunda  $37\pm 2$  °C'da 24 saat büyümeye bırakıldı.

#### 5.4.1.5. Ölü *Escherichia coli*'nin hazırlanması

Deney kültüründe büyümesi tamamlanan mikroorganizmalar Madde 5.3.1.5'teki gibi hazırlandı.

#### 5.4.2. *Escherichia coli*'nin Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması

Madde 5.3.2'de hazırlanan polimerden 1 g ve Madde 5.4.1.5'de hazırlanan ölü ve kuru *Escherichia coli*'den 150 mg alınarak Madde 5.3.3'deki işlemler uygulandı.

#### 5.4.3. Adsorbsiyon kolonunun hazırlanması

Mikroorganizma olarak *Saccharomyces carlsbergensis* yerine *Escherichia coli* kullanılarak Madde 5.3.4'deki gibi hazırlandı.

#### 5.4.4. Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi

Madde 5.3.5'de belirtildiği şekilde hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirildi. Hazırlanan kolonda tutunan mangan (II), kobalt (II) ve demir (III)'ü geri alabilmek için kolondan 10 mL 1 M HCl, krom (III) için, 10 mL 1 M HCl (aseton) çözeltisi ile geri alındı. Aseton içeren geri alma çözeltisi, ısıtıcı tabla üzerinde 40 °C – 50 °C'da yaklaşık 0,5 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı 10 mL'lik ölçülü balona aktarıldı ve hacmi 1 M HCl ile 10 mL'ye tamamlandı. Geri alınan çözeltideki elementler, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi. Elementlerin geri kazanma verimi yüzde olarak Madde 5.3.5'deki gibi hesaplandı.

#### 5.4.5. Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi

Bu çalışmada da önce her bir element için ayrı ayrı en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar belirlendi. Sonra, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar ve uygun katı faz miktarı belirlendikten sonra, geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer faktörlerin araştırılmasına geçildi. Sırasıyla çözelti hacminin etkisi, geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi, element derişimin etkisi ve örnek çözeltisinin akış hızının etkisi incelendi. Daha sonra, belirlenen en uygun şartlarda sonuçların tekrarlanabilirliği de araştırıldı.

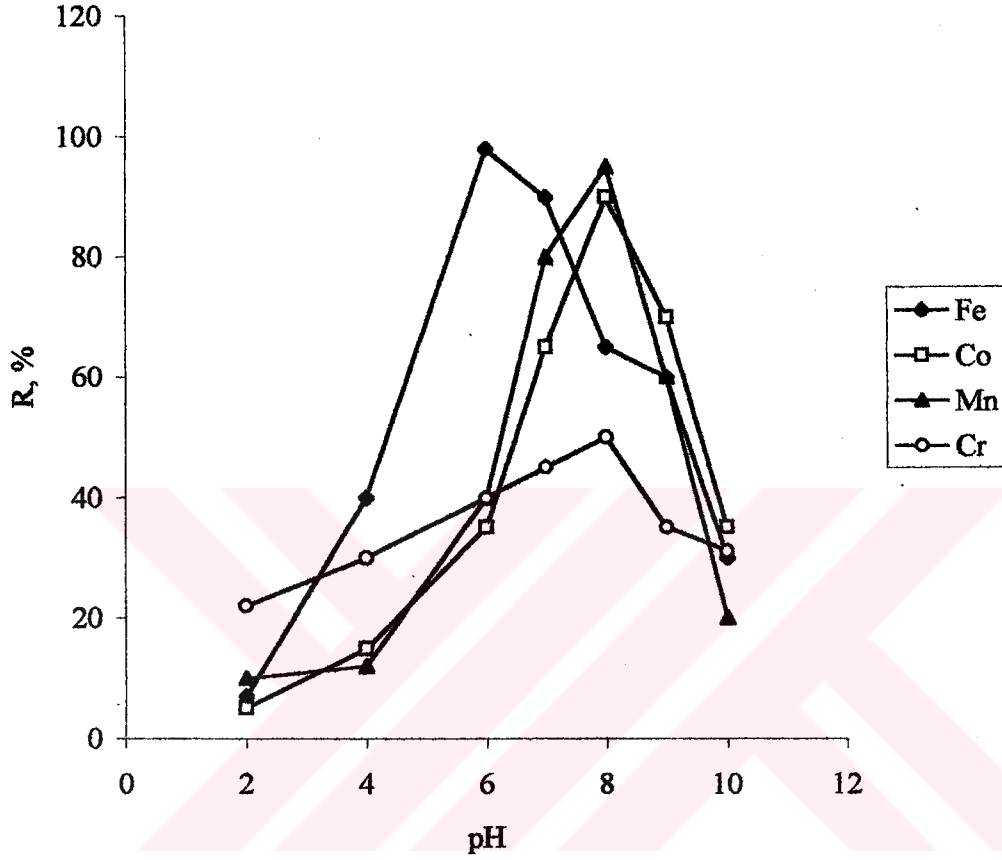
Girişim etkilerinin olup olmadığını araştırmak amacıyla Na, K, Ca, Mg gibi alkali, toprak alkali elementler ile analiz edilen alaşımların ana bileşenlerini oluşturan Fe ve Al

gibi elementlerin, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 üzerinde çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi de araştırıldı.

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla belirlenen en uygun şartlarda standart referans alaşımlarda (NBS SRM 59a ve NBS SRM 85b), mangan, kobalt, demir ve krom tayin edildi. Ayrıca, geliştirilen yöntem, Ankara çeşme suyu, Atatürk Barajı sulama suyu ve alüminyum folyoda bu metallerin tayinine uygulandı.

#### **5.4.5.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi**

*Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 üzerinde, en fazla geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerlerinin bulunması amacıyla her bir element için bir seri örnek çözeltisi hazırlanarak pH'ları 2-10 aralığında ayarlandı. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak çözeltileri kullanılarak pH metre yardımı ile yapıldı. Kolonda tutunan elementleri geri almak için, 1 M HCl çözeltisi kullanıldı. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'ya bağlı olarak çalışılan elementler için, elde edilen geri kazanma verimleri Şekil 5.20'de gösterilmiştir.

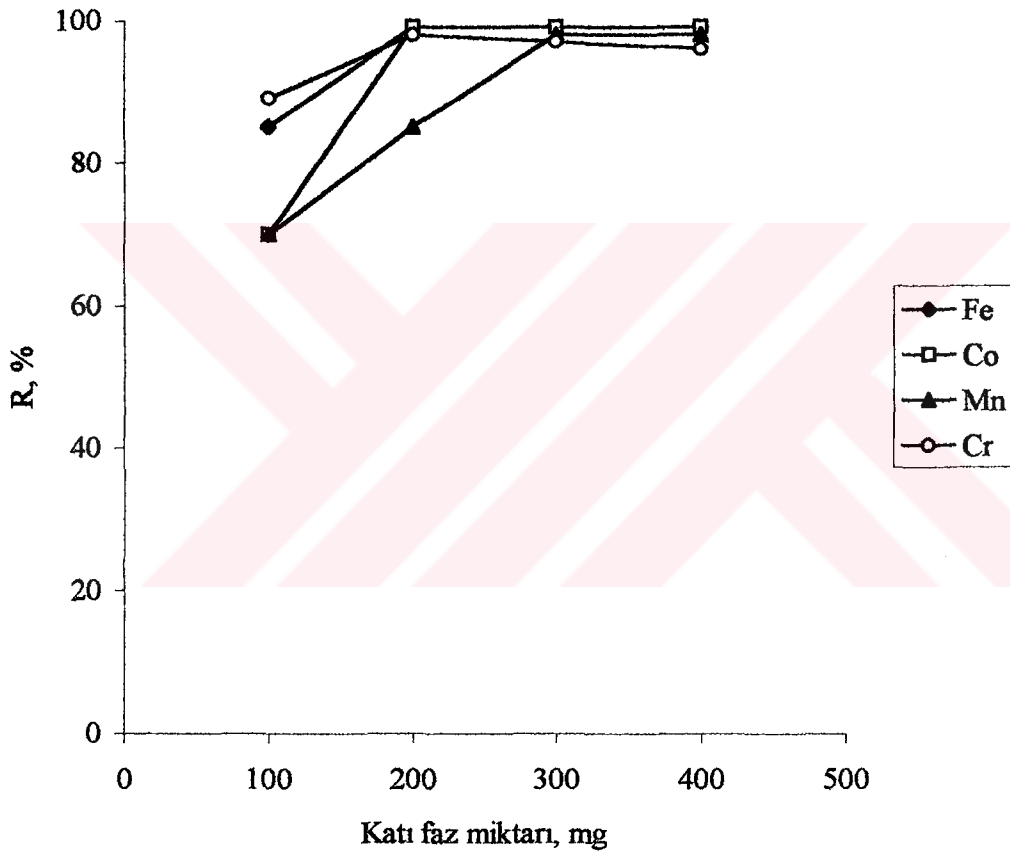


Şekil 5.20. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

#### 5.4.5.2. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi

Katı faz miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan *Escherichia coli* tutturulmuş polimerden 100, 200, 300, 400 mg tartılarak kolonlara dolduruldu. 0,3 µg/mL Mn(II), 0,3 µg/mL Co(II), 0,5 µg/mL Fe(III) ve 0,2 µg/mL Cr(III) derişiminde ayrı ayrı 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Daha sonra çözeltiler, en uygun pH'ya ayarlandı ve kolondan 1 mL/min hızla geçirildi. Sonra, kolonda tutunan mangan (II), demir (III), kobalt (II) ve krom (III) kolondan 10 mL 1 M HCl geçirilerek

geri alındı. Daha sonra, geri alınan çözeltilerdeki elementler alevli AAS ile tayin edildi. Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 5.21'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.21 *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine etkisi

### 5.4.5.3. Geri alma çözeltilerinin geri kazanma verimine etkisi

Model çözeltiler (Madde 5.3.5) kullanılarak Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine, geri alma çözeltilerinin türü ve hacminin etkisi araştırıldı. Bu amaçla, kolonda adsorblanan mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ü geri almak için, çeşitli çözeltiler kullanıldı. Kullanılan çözeltilerin türleri ve derişimleri ile bu çözeltilerle ulaşılan geri kazanma verimleri Çizelge 5.20'de verilmiştir.

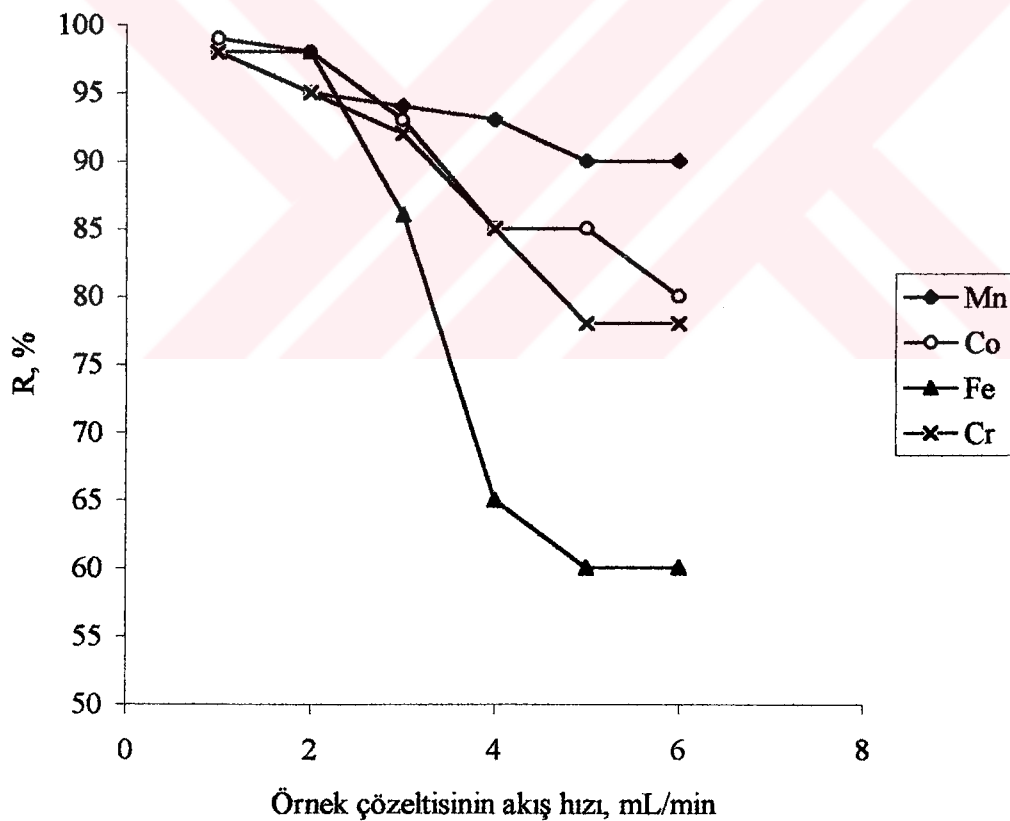
Çizelge 5.20. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltilerinin türü ve hacminin etkisi

Element	Geri alma çözeltilerinin türü	Hacim (mL)	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Geri kazanma verimi <sup>a</sup> , (%)
Mn(II)	HCl	5	1	87
		10	1	98
	HNO <sub>3</sub>	5	1	65
		10	1	72
Co(II)	HCl	5	1	88
		10	1	98
	HNO <sub>3</sub>	5	1	74
		10	1	80
Fe(III)	HCl	5	1	85
		10	1	99
	HNO <sub>3</sub>	5	1	75
		10	1	82
Cr(III)	HCl	10	1	35
	HNO <sub>3</sub>	10	1	27
	HCl (asetonda)	10	1	98
	HNO <sub>3</sub> (asetonda)	10	1	84

<sup>a)</sup>Sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

#### 5.4.5.4. Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi

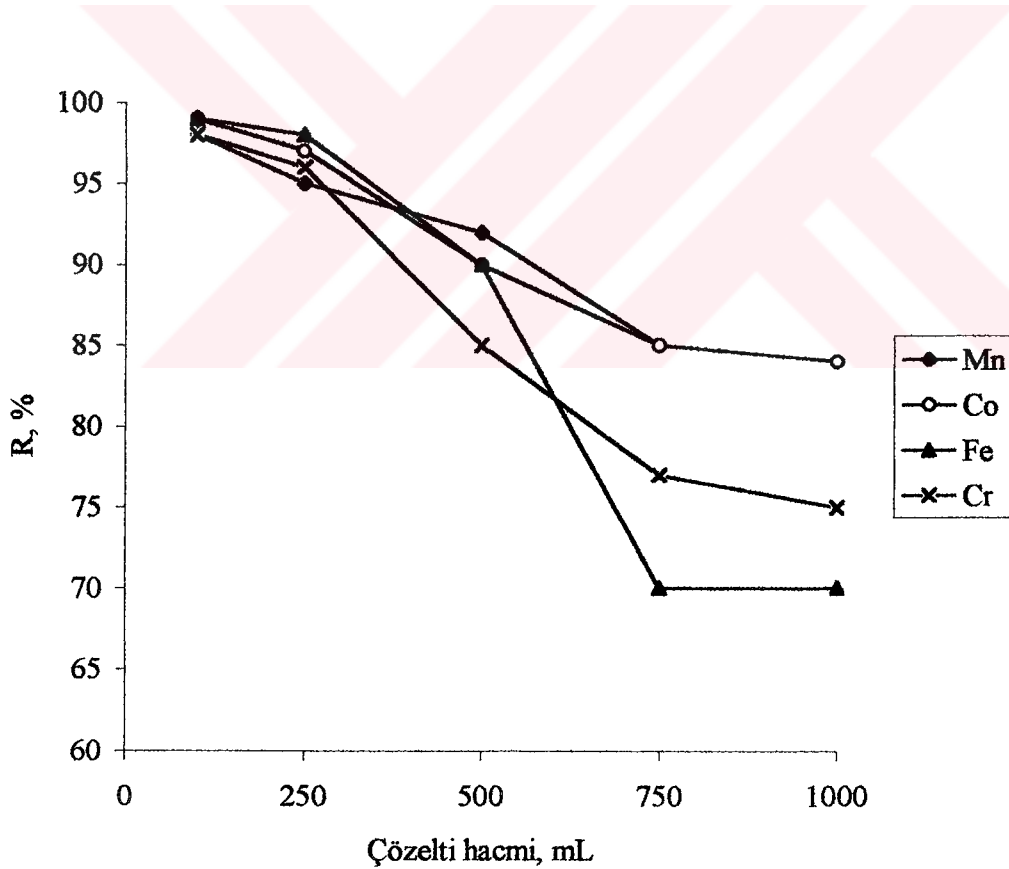
Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, örnek çözeltileri, daha önce belirtilen en uygun şartlarda mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlardan 1 - 6 mL/min hız aralığında süzüldü. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun çözeltiler ile geri alındı. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.22'de gösterilmiştir.



Şekil 5.22. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

#### 5.4.5.5. Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi

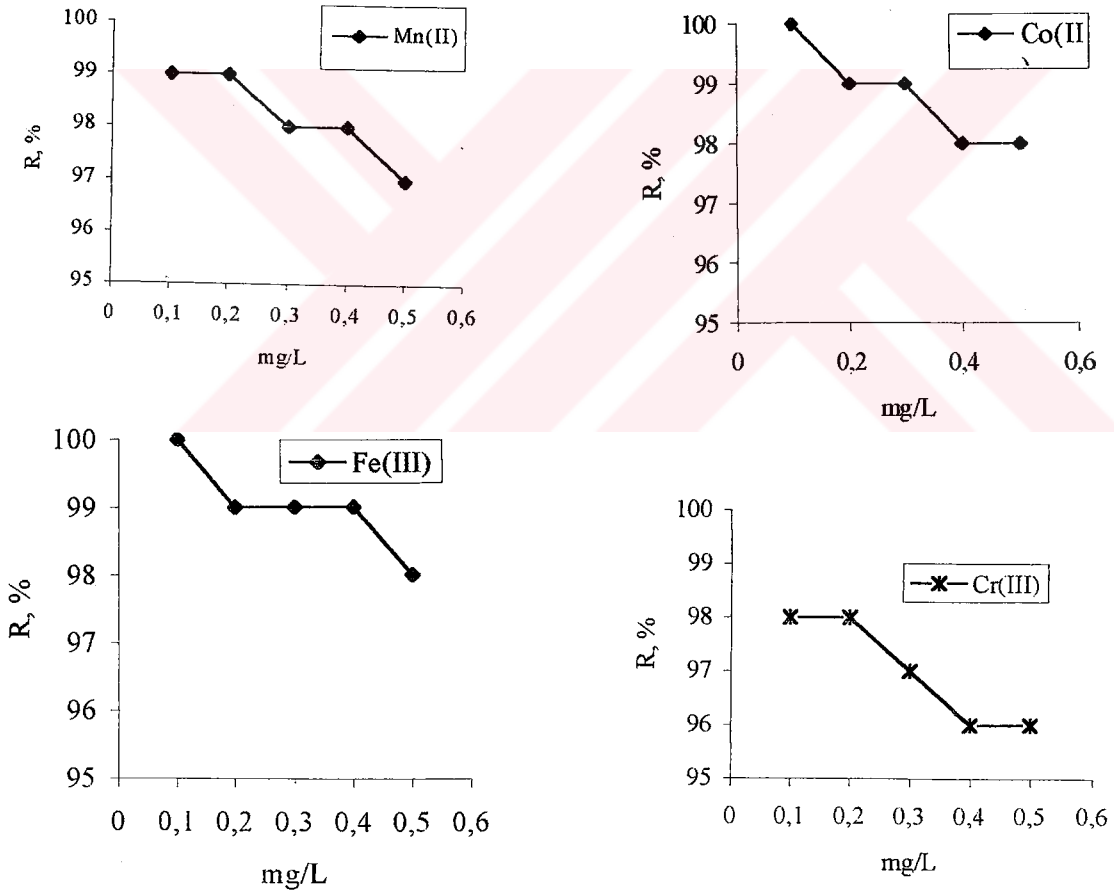
Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, 30 µg mangan, 30 µg kobalt, 50 µg demir, 20 µg krom içeren 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda ayrı ayrı süzüldü. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun geri alma çözeltileriyle geri alındı. Geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.23'de gösterilmiştir.



Şekil 5.23. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

#### 5.4.5.6. Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi

Çözelti derişiminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) elementlerinden ayrı ayrı 10, 20, 30, 40 ve 50 µg alındı ve hacimleri 100 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltiler en uygun şartlarda kolonlardan geçirildi ve uygun geri alma çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki metaller alevli AAS analiz edildi. Çözelti derişiminin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.24'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.24. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

**5.4.5.7. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi**

Alkali ve toprak alkali metal iyonları ile alaşımlarda ana bileşeni oluşturan elementlerin, çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.21'de verilmiştir.

**5.4.5.8. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar**

Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için ayrı ayrı en uygun şartlar (pH, Çözelti akış hızı, çözelti hacmi, geri alma çözeltilisinin türü, hacmi ve derişimi gibi) model çözelti ortamında araştırılmıştır. Her şart için ayrı ayrı şekil ve çizelgeler halinde verilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirilmiş ve her element için çalışma şartları belirlenmiştir. Buna göre *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun çalışma şartları Çizelge 5.22'de verilmiştir.

**5.4.5.9. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de model çözeltiler ile elde edilen yöntemin kesinliği**

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarı, geri alma çözeltilisinin türü ve hacmi, örnek çözeltilisinin hacmi, element derişimi ve çözelti akış hızı) ayrı ayrı *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de çalışılan her bir element için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı.

Bunun için, belirlenen en uygun deney şartlarında 5 ölçüm alınarak sonuçların bağıl standart sapmaları (BSS) ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.23'de gösterilmiştir

Çizelge 5.21. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi

Girişim yapan iyonlar	Derişim ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri Kazanım,			
		Fe(III)	Co(II)	Mn(II)	Cr(III)
Na <sup>+</sup>	-	99	98	98	98
	25	99	98	98	98
	50	99	98	98	97
	100	99	-	98	97
	500	98	98	90	96
	1000	95	97	85	95
	K <sup>+</sup>	-	99	98	98
20		99	-	98	97
25		-	98	-	97
30		-	98	98	97
50		99	98	98	97
100		98	98	98	96
250		-	98	95	96
500		95	-	85	95
Ca <sup>2+</sup>	-	99	98	98	98
	10	-	96	98	97
	20	95	80	83	96
	50	85	65	-	89
Mg <sup>2+</sup>	-	99	98	98	98
	0,5	99	98	98	98
	1	99	-	95	97
	2,5	95	98	80	96
	5	87	98	60	90
	10	-	-	-	-
Al <sup>3+</sup>	-	-	98	98	98
	250	-	98	97	97
	500	-	96	95	97
Fe <sup>3+</sup>	-	-	97	98	98
	15	-	96	97	-
	30	-	95	95	-
Co <sup>2+</sup>	-	99	-	98	98
	5	98	-	97	97
	10	97	-	95	95
Mn <sup>2+</sup>	-	98	99	-	98
	5	97	98	-	96
	10	95	96	-	95
Cr <sup>3+</sup>	-	99	99	98	-
	5	97	98	97	-
	10	96	97	96	-

[Cr(III); 0,2  $\mu\text{g/mL}$ , Mn(III) ve Co(II); 0,3  $\mu\text{g/mL}$  Fe(III); 0,5  $\mu\text{g/mL}$ ]

Çizelge 5.22. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4’de Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Cr(III) için en uygun şartlar

Uygun şartlar	Mn(II)	Co(II)	Fe(III)	Cr(III)
pH	8	8	6	8
<i>Escherichia coli</i> miktarı (mg/g)	150	150	150	150
Katı faz miktarı (mg)	300	200	200	300
Kolon çapı (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Çözelti akış hızı (mL/min)	2	4	4	2
Geri alma çözeltisi	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl (asetonda)
Çözelti hacmi (mL)	250	250	250	250

Çizelge 5.23. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4’ te yöntemin kesinliği

Element	$\%R \pm ts / \sqrt{N}$ %95 Güven ile	% BSS	N
Mn(II)	98±2	2	5
Co(II)	99±3	2	5
Fe(III)	99±2	2	5
Cr(III)	98±3	3	5

#### 5.4.5.10. Model çözeltilerde gözlenebilme sınırı

*Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak her bir element için gözlenebilme sınırını belirlemek için Madde 5.3.6.12’deki işlemler uygulandı.

Analiz elementleri için, hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Çizelge 5.24’de gösterilmiştir.

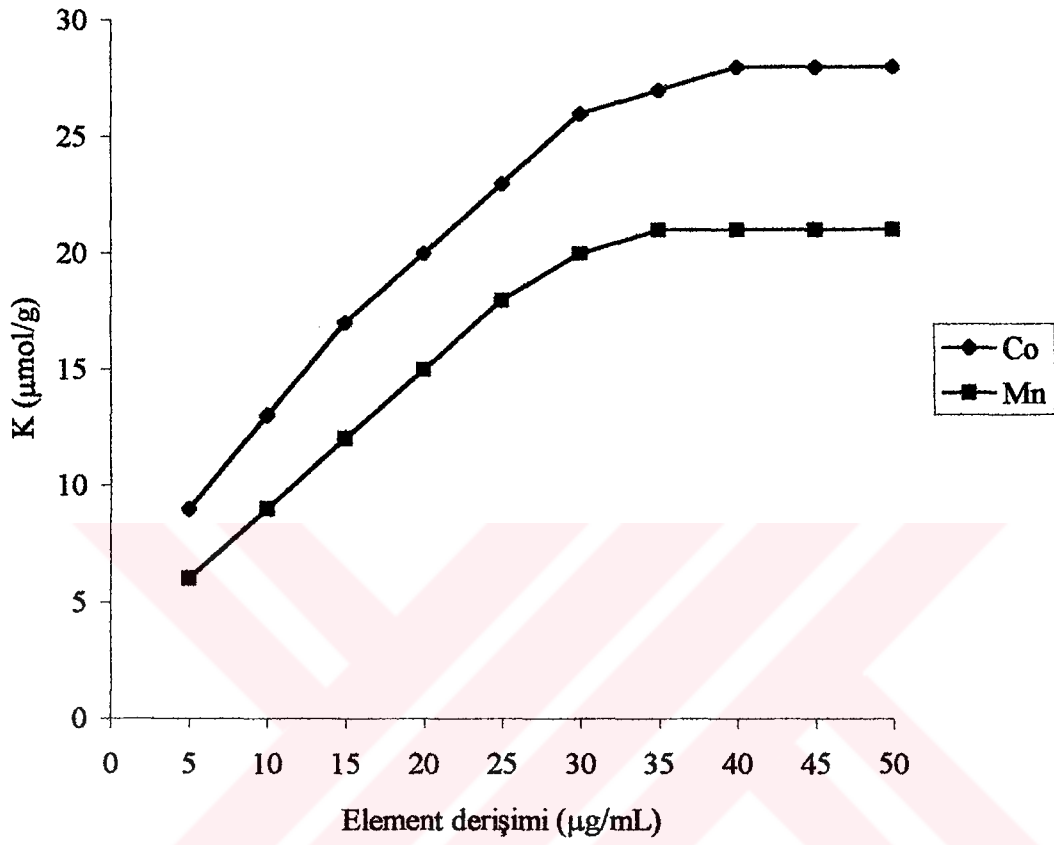
Çizelge 5.24. Analiz elementlerinin *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için gözlenebilme sınırları

Element	Gözlenebilme sınırı, µg/L
Mn(II)	1,3
Co(II)	3,8
Fe(III)	2,4
Cr(III)	1,7

#### 5.4.5.11. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

*Escherichia coli* tutturulmuş XAD-4 kullanılarak Mn(II) ve Co(II) için adsorpsiyon kapasitesi Madde 5.3.6.13'de anlatıldığı şekilde tayin edildi.

Demir (III) ve krom (III) elementleri için yüksek derişimlerde çökme olduğundan kapasite çalışması yapılamamıştır. Sonuçlar Şekil 5.25 ve Çizelge 5.25'da gösterilmiştir.



Şekil 5.25. Mangane (II) ve kobalt (II)'nin *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

Çizelge 5.25. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

Element	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1</sup> , µmol/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2</sup> , µmol/g
Mn(II)	1150	21	825	15
Co(II)	1655	28	1182	20
Fe(III)	-	-	-	-
Cr(III)	-	-	-	-

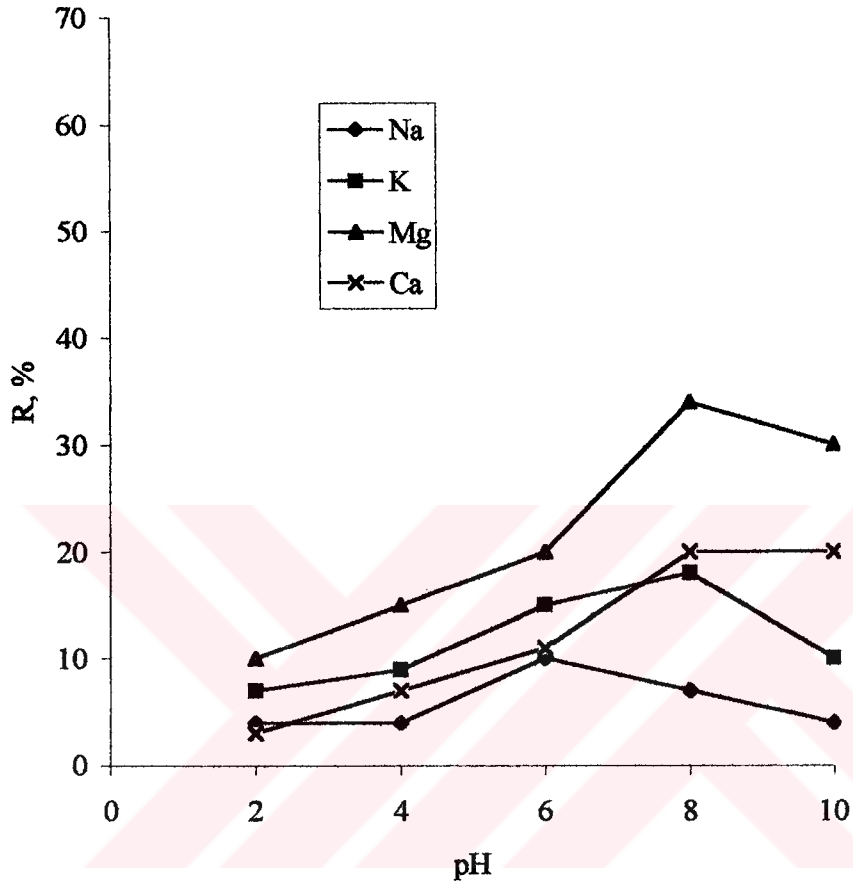
<sup>1</sup>*Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, <sup>2</sup>Amberlit XAD-4 için

#### 5.4.5.12. Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması

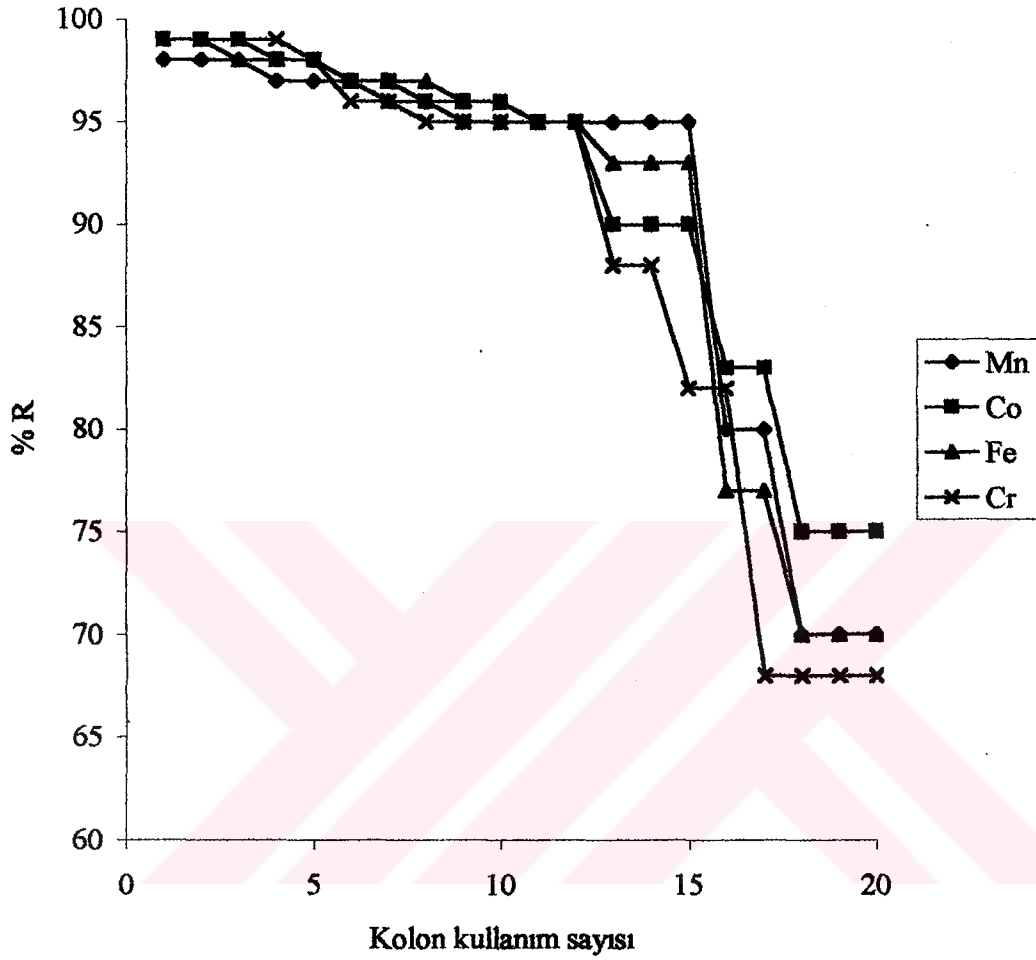
*Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimleri Madde 5.3.6.14'de belirtildiği gibi tayin edilmiş ve geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 5.26'da gösterilmiştir.

#### 5.4.5.13. Kolonların kullanım sayıları

Kolonların kullanım sayıları Madde 5.3.6.15'de belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de geri kazanma veriminin kolonların kullanım sayısı ile değişimi Şekil 5.27'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.26. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de pH'nın alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimine etkisi



Şekil 5.27. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi

#### 5.4.6. Uygulama

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, geliştirilen yöntemin uygulaması için, incelenen analiz elementleri, Ankara çeşme suyunda, Atatürk Barajı sulama suyunda, alüminyum folyoda, standart referans alüminyum alaşımında (NBS SRM 85b) ve standart referans ferrosilikon alaşımında (NBS SRM 59a) tayin edilmiştir.

#### 5.4.6.1. Su örneklerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen yöntem ile Ankara çeşme suyunda ve Atatürk Barajı sulama suyunda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini yapıldı.

Bu amaçla, Madde 5.3.7.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan su örneklerine genel zenginleştirme işlemleri uygulandı. Analiz edilen su örneklerinin sonuçları Çizelge 5.26 ve 5.27'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.26. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Ankara çeşme suyunda Fe(III), Co (II), Cr(III) ve Mn(II) tayini (çözelti hacmi; Fe için 100 mL, Co, Mn ve Cr için 250 mL)

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	-	-
	40	$39 \pm 2$	-2
Co(II)	-	$16,2 \pm 0,3$	-
	40	$55 \pm 2$	-2
Fe(III)	-	$49 \pm 1$	-
	100	$145 \pm 2$	-3
Cr(III)	-	$79 \pm 4$	-
	40	$43 \pm 2$	-2

<sup>a)</sup>% 95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.

#### 5.4.6.2. Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Madde 5.3.7.2'deki gibi hazırlanan alüminyum folyo çözeltisi en uygun şartlarda *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile doldurulmuş kolondan geçirilmiştir. Daha sonra genel zenginleştirme işlemleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.28'de verilmiştir.

Çizelge 5.27. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de ile Atatürk Barajı sulama suyunda Fe(III), Co(II), Cr(III) ve Mn(II) tayini

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$15 \pm 1$	-
	40	$52 \pm 1$	-5
Co(II)	-	$24,0 \pm 0,9$	-
	40	$63 \pm 1$	-2
Fe(III)	-	$38,0 \pm 0,7$	-
	100	$135 \pm 2$	-2
Cr(III)	-	$50 \pm 2$	-
	50	$95 \pm 3$	-5

<sup>a)</sup> %95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.

Çizelge 5.28. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/g}$ )	Bulunan <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$54,6 \pm 0,6$	-
	100	$150 \pm 1$	-3
Co(II)	-	T.E <sup>b)</sup>	-
	200	$190 \pm 4$	-5
Fe(III)	-	$5100 \pm 200$	-
	10000	$14600 \pm 500$	-3
Cr(III)	-	T.E	-
	100	$95 \pm 3$	-5

<sup>a)</sup> %95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.

<sup>b)</sup> T E: Tayin edilemedi

#### 5.4.6.3. Standart referans maddelerde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Geliştirilen yöntem ile alaşım örneklerinde çalışılan elementlerin tayini yapılmıştır. Bunun için, standart referans ferrosilikon alaşımı (NBS SRM 59a) kullanılmıştır. Çözme ve zenginleştirme işlemleri Madde 5.3.7.3'deki gibi yapılmış ve genel zenginleştirme

işlemleri uygulanmıştır. Kullanılan alaşım örneğinin bileşimi ve analiz sonuçları Çizelge 5.29'de verilmiştir.

Çizelge 5.29. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans ferrosilikon alaşımı (NBS SRM 59a)' de Mn(II), Co(II) ve Cr(III) tayini

Element	Derişim %(m/m)		Bağıl hata, %
	Verilen değer <sup>a)</sup>	Bulunan değer <sup>b)</sup>	
Mn(II)	0,75	0,74 ± 0,05	-2
Co(II)	0,322*	0,310 ± 0,040	-4
Cr(III)	0,080	0,076 ± 0,010	-5

<sup>a)</sup>Ferrosilikon alaşımındaki (NBS SRM 59a) elementlerin %(m/m) bileşimi; Al: 0,35; Mn: 0,75; Si: 48,10; Cu: 0,052; Ni: 0,033; Cr: 0,080; Fe: 50,05; C: 0,046; S: 0,002; P: 0,016; Ca: 0,042 ve B: 0,058  
<sup>b)</sup>%95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.  
 \*Eklenen kobalt

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans alüminyum örneğine uygulamak için, Madde 5.3.7.3'deki gibi çözme işlemleri yapıldı. Daha sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle genel işlemler uygulandı. NBS SRM 85b alaşımının bileşimi ve deney sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.30. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Derişim %(m/m)		Bağıl hata,%
	Verilen değer <sup>a)</sup>	Bulunan değer <sup>b)</sup>	
Mn(II)	0,61	0,58 ± 0,03	-5
Co(II)	0,50*	0,48 ± 0,02	-4
Fe(III)	0,24	0,23 ± 0,02	-4
Cr(III)	0,211	0,20 ± 0,03	-2

<sup>a)</sup>Standart alüminyum alaşımı örneğinin (NBS SRM 85) bileşimi %(m/m) Al 93.097, Mn 0.61, Si 0.18, Cu 3.99, Ni 0.084, Cr 0.211, V 0.006, Ti 0.022, Ga 0.019, Fe 0.24, Pb 0.021, Mg 1.49 ve Zn 0.030 .  
<sup>b)</sup>%95 güvenle 5 değer in ortalamasıdır.  
 \*Eklenen kobalt

## 5.5. *Agrobacterium tumefaciens* ile Yapılan Çalışmalar

### 5.5.1. *Agrobacterium tumefaciens*'m hazırlanması

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Sigma Chemical Co. ve Merck firmasından temin edilmiştir. *Agrobacterium tumefaciens* Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda patatese gen aktarımında kullanılmaktadır. *Agrobacterium tumefaciens* sözü geçen laboratuvardan alınmıştır.

#### 5.5.1.1. Katı ortam

Katı besi ortamı hazırlamak için, 5 g Nutrient Agar [%1 (m/v) et özütü, %1 (m/v) pepton, %0,5 (m/v) sodyum klorür ve %15 (m/v) agar] suda çözülerek hacim aynı su ile 200 mL'ye tamamlandı. Karışım, otoklavda sterilize edildikten sonra önceden sterilize edilen petri kaplarına döküldü ve katılaşmaya bırakıldı. Hazırlanan katı besi ortamına,

*Agrobacterium tumefaciens*, steril platin tel ile aşılandı ve mikroorganizma  $28\pm 2$  °C'luk bir ortamda büyümeye bırakıldı [120].

#### 5.5.1.2. Sıvı ortam

Sıvı besi ortamı hazırlamak için, 5 g Nutrient Broth [%1 (m/v) malt özü, %1 (m/v) pepton ve 0,5 (m/v) sodyum klorür] suda çözülerek hacim aynı su ile 200 mL'ye tamamlandı ve otoklavda sterilize edildi [120].

#### 5.5.1.3. Başlangıç kültürü

Başlangıç kültürünü oluşturmak için katı besi ortamında büyüyen *Agrobacterium tumefaciens* steril platin tel ile sıvı besi ortamına aşılandı. Sonra çalkamalı su banyosunda  $28\pm 2$  °C'da 48 saat büyümeye bırakıldı [120].

#### 5.5.1.4. Deney kültürü

Deney kültürünü hazırlamak için, aynı besi ortamından 200 mL lik bir seri sıvı besi ortamı hazırlandı. Sterilize edildikten sonra başlangıç kültüründen, her bir sıvı besi ortamına ayrı ayrı 10 mL aşılandı ve çalkamalı su banyosunda  $28\pm 2$  °C'da 48 saat büyümeye bırakıldı [120].

#### 5.5.1.5. Ölü *Agrobacterium tumefaciens*'ın hazırlanması

Deney kültürü ortamında büyümesi tamamlanan *Agrobacterium tumefaciens* Madde 5.3.1.5'deki gibi hazırlandı.

### **5.5.2. *Agrobacterium tumefaciens*' ın Amberlit XAD-4 polimerine tutturulması**

Madde 5.3.2'de hazırlanan polimerden 2 g ve Madde 5.5.1.5'de hazırlanan ölü ve kuru *Agrobacterium tumefaciens* 'dan 300 mg alınarak Madde 5.3.3'deki işlemler uygulandı.

### **5.5.3. Adsorbsiyon kolonunun hazırlanması**

Mikroorganizma olarak *Saccharomyces carlsbergensis* yerine *Agrobacterium tumefaciens* kullanılarak Madde 5.3.4'deki işlemler uygulandı.

### **5.5.4. Zenginleştirme işlemi ve hesaplama yöntemi**

Madde 5.3.5'de anlatıldığı gibi hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirildi. Kolonda tutunan mangan (II), kobalt (II) ve demir (III)'ü geri alabilmek için kolondan 10 mL 1 M HCl, krom (III) için, 10 mL 2 M HCl (asetonda) kullanıldı. Aseton içeren geri alma çözeltisi, ısıtıcı tabla üzerinde 40 °C – 50 °C'da yaklaşık 0,5 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı 10 mL'lik ölçülü balona aktarıldı ve hacmi 1 M HCl ile 10 mL'ye tamamlandı. Geri alınan çözeltilerdeki elementler, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi. Elementlerin geri kazanma verimi yüzde olarak Madde 5.3.5'deki gibi hesaplandı.

### **5.5.5. Zenginleştirme için en uygun şartların belirlenmesi**

Bu çalışmada başta, her bir element için ayrı ayrı en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar belirlendi. Sonra, *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lar ve uygun katı faz miktarı belirlendikten sonra, geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer faktörlerin araştırılmasına geçildi. Sırasıyla çözelti hacminin etkisi, geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi, element derişimin

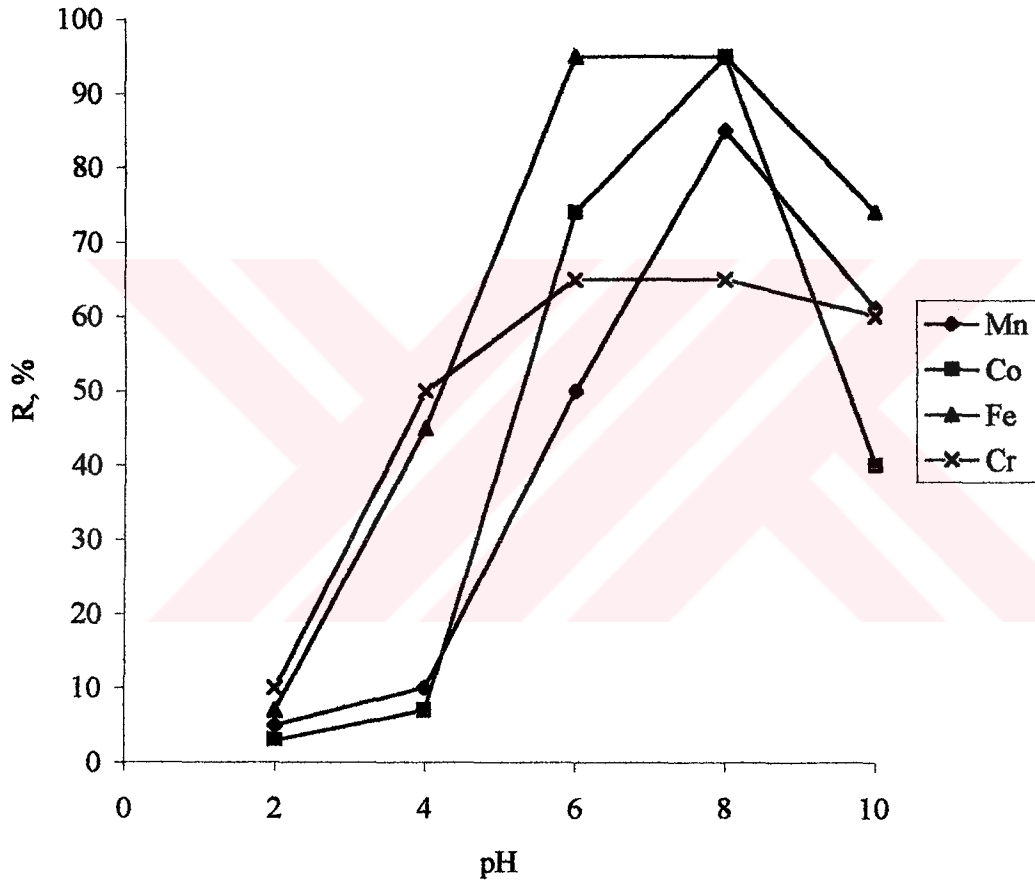
etkisi ve örnek çözeltilisinin akış hızının etkisi incelendi. Daha sonra, belirlenen en uygun şartlarda sonuçların tekrarlanabilirliği de araştırıldı.

Girişim etkisini incelemek için, Na, K, Ca, Mg gibi alkali, toprak alkali ve analiz edilen alaşımın ana bileşenlerini oluşturan Al gibi elementlerin, *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 üzerinde çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı.

Yöntemin doğruluğunu belirlenmesi amacıyla belirlenen en uygun şartlarda standart referans alaşımlarda (NBS SRM 85b ve whey powder), mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayin edildi. Ayrıca, geliştirilen yöntem, Atatürk Barajı sulama suyu, Eğirdir Gölü suyunda, alüminyum folyoda ve bebek mamasında bu elementlerin tayinine uygulandı.

#### **5.5.5.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi**

*Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 üzerinde, en fazla geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerlerinin bulunması amacıyla her bir element için bir seri örnek çözeltilisi hazırlanarak pH'ları 2-10 aralığında ayarlandı. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak çözeltileri kullanılarak pH metre yardımı ile yapıldı. Kolonda tutunan elementleri geri almak için, 1 M HCl çözeltilisi kullanıldı. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'ya bağlı olarak çalışılan elementler için, elde edilen geri kazanma verimleri sırasıyla Şekil 5.28'de gösterilmiştir.



Şekil 5.28. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde pH'nın mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

### 5.5.5.2. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi

Katı faz miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş polimerden 100, 200, 300, 400 mg tartılarak kolonlara dolduruldu. 0,3 µg/mL Mn(II), 0,3 µg/mL Co(II), 0,5 µg/mL Fe(III) ve 0,2 µg/mL Cr(III) derişiminde ayrı ayrı 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Daha sonra çözeltiler, en uygun pH (Mn(II) ve Co(II): 8, Fe(III) ve Cr(III): 6)'ya ayarlandı ve kolondan en düşük hızla geçirildi. Sonra, kolonda tutunan mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) kolondan 10 mL 1 M HCl geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS ile tayinleri yapıldı. Sonuçlar Şekil 5.29'da görüldüğü gibidir.

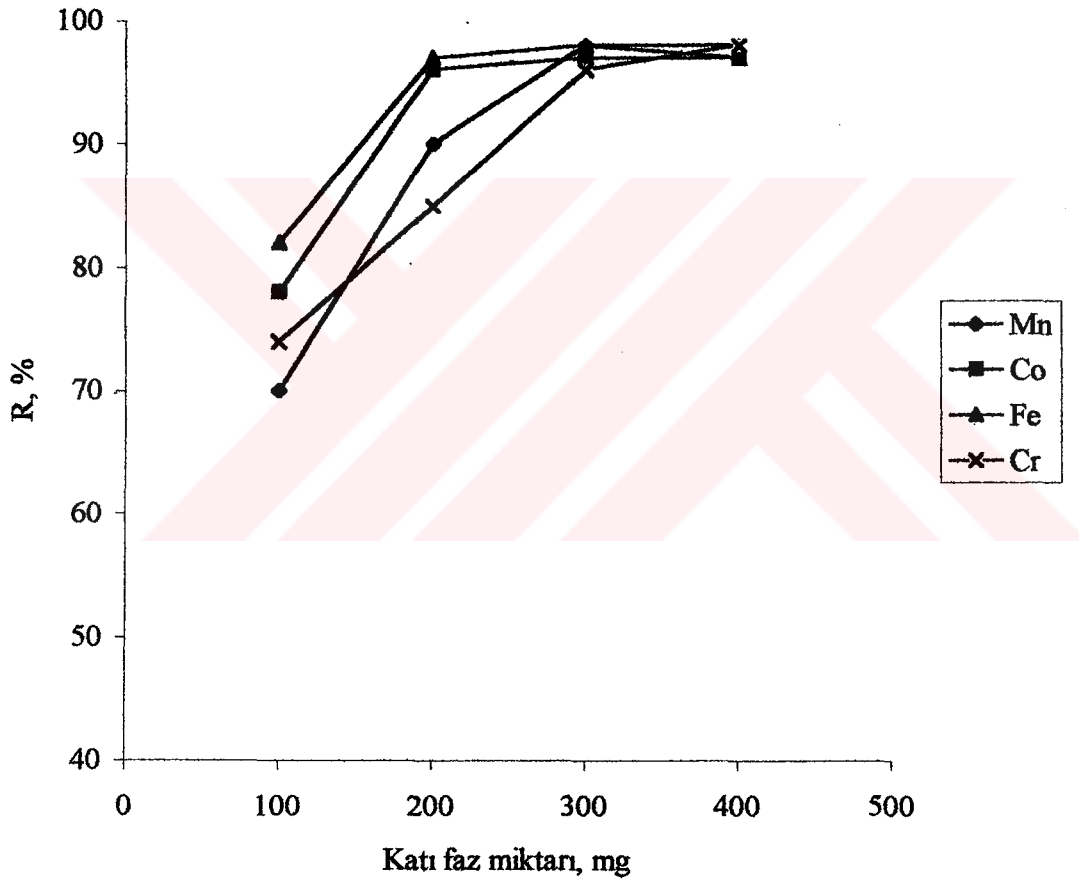
### 5.5.5.3. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi

Model çözeltiler (Madde 5.3.5) kullanılarak Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin türü ve haciminin etkisi araştırıldı. Bunun için, kolonda adsorblanan mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ü geri almak için, çeşitli çözeltiler denendi. Kullanılan çözeltilerin türleri ve derişimleri Çizelge 5.29'daki gibidir.

### 5.5.5.4. Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, örnek çözeltileri, daha önce belirtilen en uygun şartlarda (Mn(II) ve Co(II) için pH 8, Fe(III) ve Cr(III) için pH 6, Mn(II) ve Cr(III) 300 mg, Fe(III) ve Co(II) 200mg katı faz) *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlardan 1-6 mL/min hız aralığında süzüldü. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun çözeltiler

ile geri alındı. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.30'da gösterilmiştir.

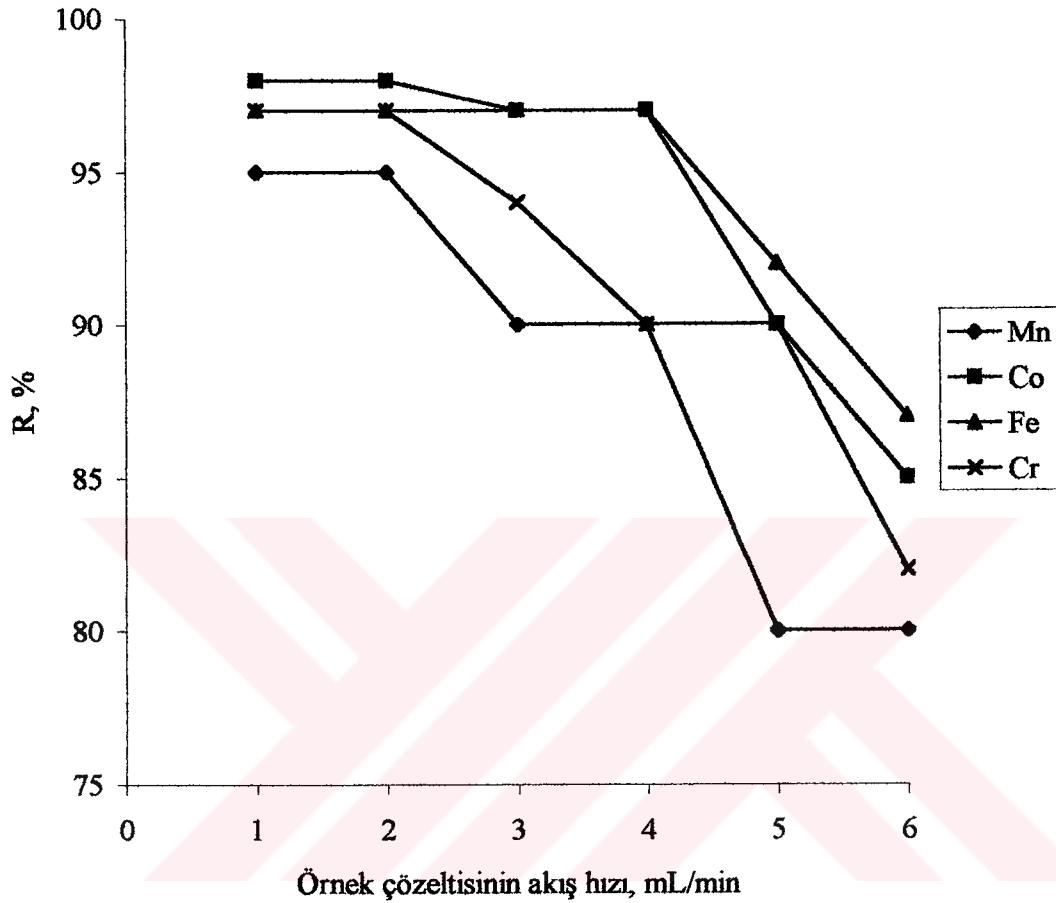


Şekil 5.29 *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimer miktarının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

Çizelge 5.31. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve hacminin etkisi

Element	Geri alma çözeltisinin türü	Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	Geri alma çözeltisinin derişimi, mol/mL	Geri kazanma verimi, (%)
Mn(II)	HCl	5	1	85
		10	1	97
	HNO <sub>3</sub>	5	1	67
		10	1	75
Co(II)	HCl	5	1	86
		10	1	98
	HNO <sub>3</sub>	5	1	75
		10	1	82
Fe(III)	HCl	5	1	82
		10	1	98
	HNO <sub>3</sub>	5	1	70
		10	1	84
Cr(III)	HCl	10	1	54
	HNO <sub>3</sub>	10	1	40
	HCl (asetonda)	10	1	75
	HNO <sub>3</sub> (asetonda)	10	1	70
	HCl (asetonda)	10	2	98

<sup>a)</sup>Sonuçlar üç değerin ortalamasıdır.

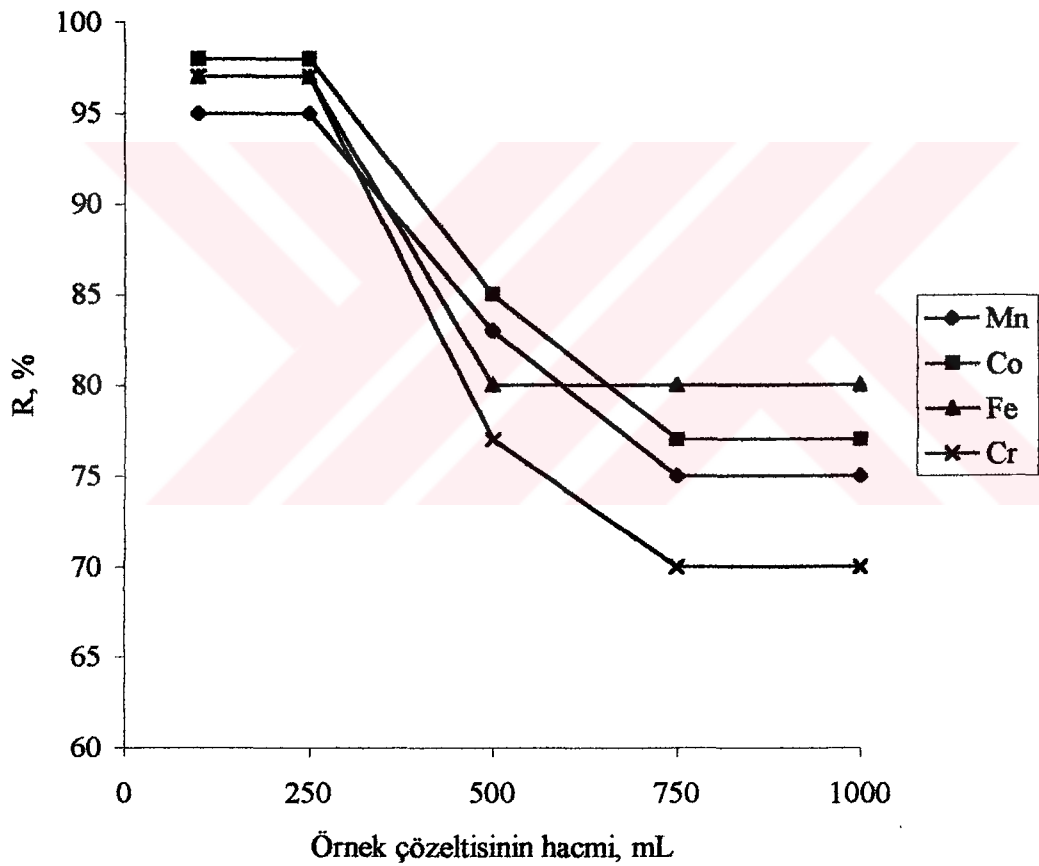


Şekil 5.30. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde akış hızının mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

#### 5.5.5.5. Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi

Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla, 30 µg mangan, 30 µg kobalt, 50 µg demir, 20 µg krom içeren 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (Mn(II) ve Co(II) için, pH: 8, Fe(III) ve Cr(III) için pH: 6, Mn(II) ve Cr(III):

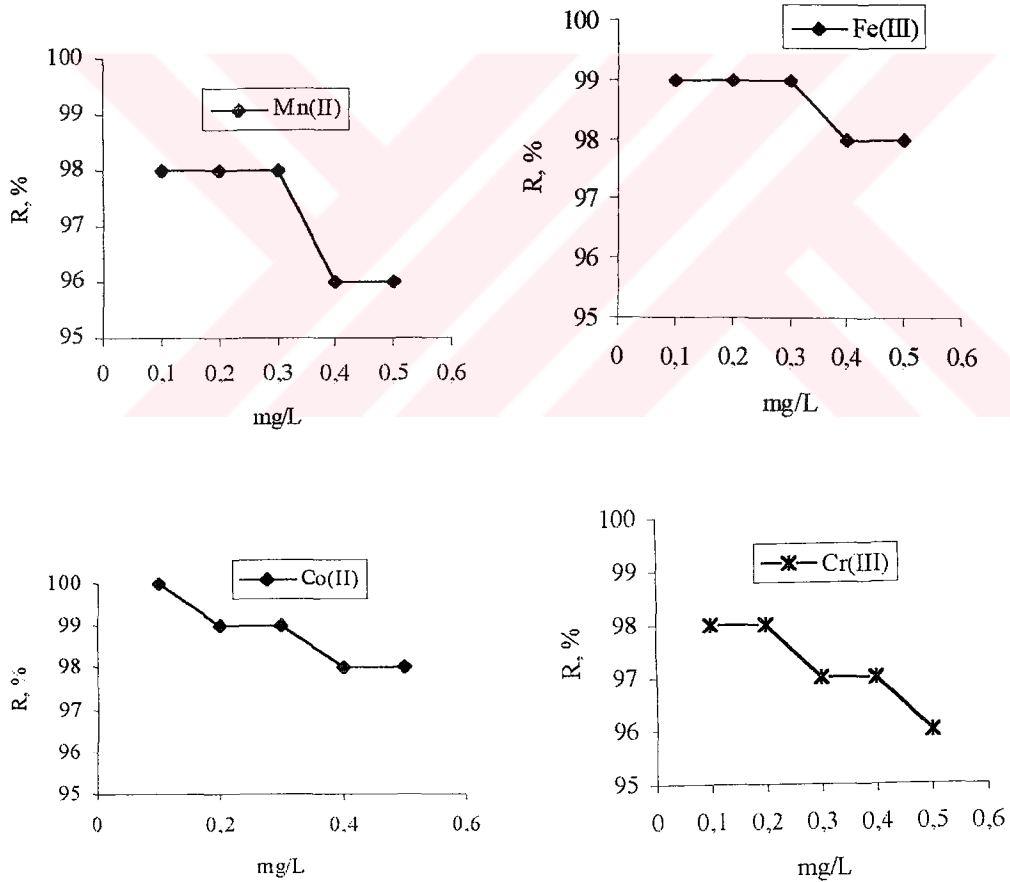
300 mg, Fe(III) ve Co(II): 200 mg katı faz) ayrı ayrı süzöldü. Kolonda tutunan elementler belirlenen uygun geri alma çözeltileriyle geri alındı. Geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.31’de gösterilmiştir.



Şekil 5.31. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti hacminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

### 5.5.5.6. Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi

Element derişiminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırdı. Bu amaçla, mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) elementlerinden ayrı ayrı 10, 20 , 30, 40 ve 50 µg alındı ve hacimleri 100 mL'ye seyreltildi. Bu özelti en uygun şartlarda kolonlardan geçirildi ve uygun bir çözelti ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki elementler alevli AAS analiz edildi. Element derişiminin geri kazanma verimine etkisi şekil 5.32'de görüldüğü gibidir.



şekil 5.32. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde çözelti derişiminin mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine etkisi

**5.5.5.7. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine, diğer iyonların etkisi**

Alkali ve toprak alkali metal iyonları ile alaşımlarda ana bileşeni oluşturan elementlerin, çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.32'da verilmiştir.

**5.5.5.8. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun şartlar**

Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için ayrı ayrı en uygun şartlar (pH, çözelti akış hızı, çözelti hacmi, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi gibi) model çözelti ortamında araştırılmıştır. Her şart için ayrı ayrı şekil ve çizelgeler halinde verilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirilmiş her element için çalışma şartları belirlenmiştir. Buna göre *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün geri kazanılmasında belirlenen en uygun çalışma şartları Çizelge 5.33'de verilmiştir.

**5.5.5.9. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de yöntemin kesinliği**

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, örnek çözeltisinin hacmi, çözelti derişimi ve çözelti akış hızı) *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de çalışılan her bir element için ayrı ayrı geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı.

Bunun için, belirlenen en uygun deney şartlarında 5 ölçüm alınarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.34'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.32. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III)'ün geri kazanma verimine diğer elementlerin etkisi

Girişim yapan iyonlar	Derişim (µg/mL)	Fe(III)	Co(II)	Mn(II)	Cr(III)
Na <sup>+</sup>	-	99	98	98	98
	50	99	98	98	97
	100	99	-	98	97
	500	98	98	90	96
	1000	95	97	85	95
K <sup>+</sup>	-	99	98	98	98
	50	99	98	98	97
	100	98	98	98	96
	250	-	98	95	96
	500	95	-	85	95
Ca <sup>2+</sup>	-	99	98	98	98
	10	-	96	98	97
	20	95	80	83	96
	50	85	65	-	89
Mg <sup>2+</sup>	-	99	98	98	98
	0,5	99	98	98	98
	1	99	-	95	97
	2,5	95	98	80	96
	5	87	98	60	90
	10	-	-	-	-
Al <sup>3+</sup>	-	99	98	98	98
	250	98	98	97	97
	500	97	96	95	97
Fe <sup>3+</sup>	-	-	99	98	98
	15	-	96	97	97
	25	-	95	95	96
Co <sup>2+</sup>	-	99	-	98	98
	2	99	-	98	98
	4	98	-	97	97
	8	97	-	95	95
Mn <sup>2+</sup>	-	98	99	-	98
	2	98	99	-	98
	4	97	98	-	96
	8	95	96	-	95
Cr <sup>3+</sup>	-	99	99	98	-
	2	99	99	98	-
	4	97	98	97	-
	8	96	97	96	-

[Cr(III); 0,2 µg/mL, Mn(II) ve Co(II); 0,3 µg/mL Fe(III); 0,5 µg/mL.]

Çizelge 5.33. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için en uygun şartlar

Uygun şartlar	Mn(II)	Co(II)	Fe(III)	Cr(III)
pH	8	8	6	6
<i>Agrobacterium tumefaciens</i> miktarı (mg/g)	150	150	150	150
Katı faz miktarı (mg)	300	200	200	300
Kolon çapı (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Çözelti akış hızı (mL/min)	2	4	4	2
Geri alma çözeltisi	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 1 M HCl	10 mL, 2 M HCl (asetonda)
Çözelti hacmi (mL)	250	250	250	250

Çizelge 5.34. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4' te yöntemin kesinliği

Element	$\%R \pm ts / \sqrt{N}$ %95 Güven ile	% BSS	N
Mn(II)	98±3	3	5
Co(II)	99±2	2	5
Fe(III)	99±3	3	5
Cr(III)	98±3	3	5

#### 5.5.5.10. Model çözeltilerde gözlenebilme sınırı

*Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak her bir element için gözlenebilme sınırını belirlemek için Madde 5.3.6.12'deki gibi işlemler uygulandı.

Analiz elementleri için, hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Çizelge 5.35'de gösterilmiştir.

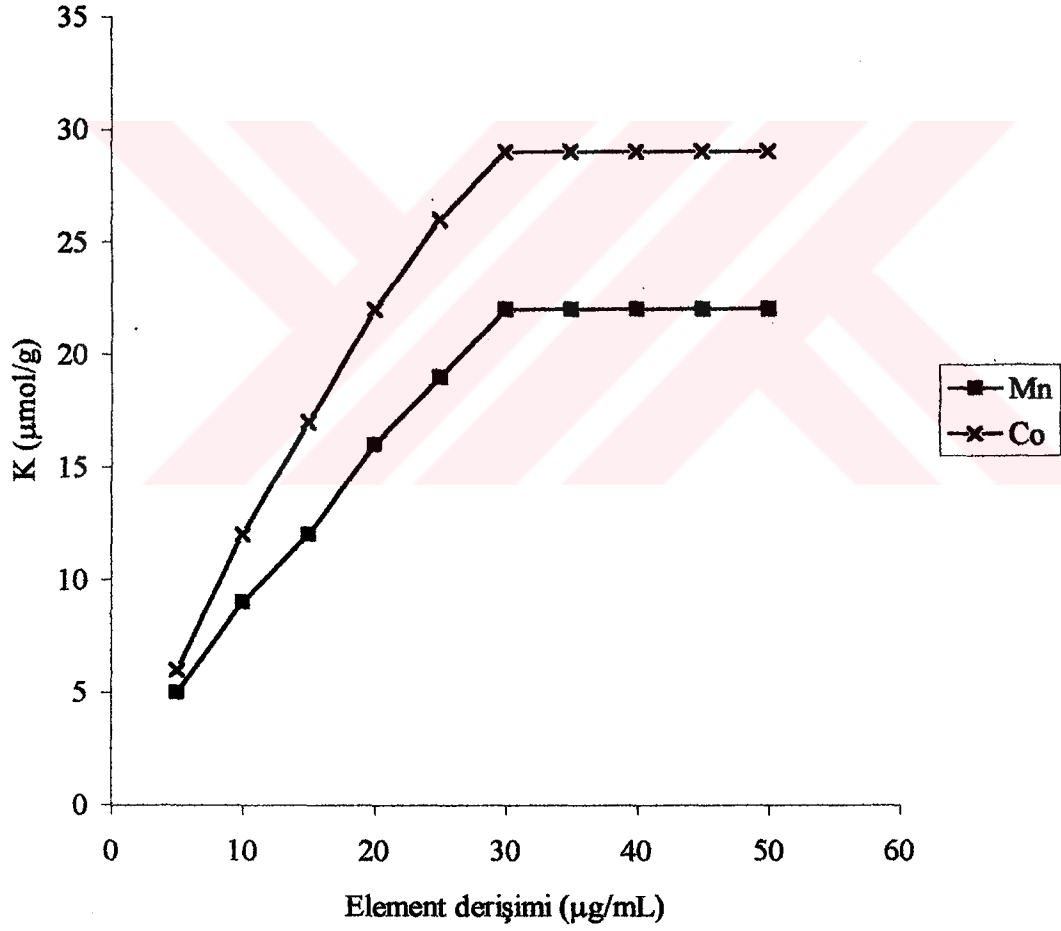
Çizelge 5.35. Analiz elementlerinin *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için gözlenebilme sınırları

Element	Gözlenebilme sınırı, µg/L
Mn(II)	2,8
Co(II)	3,0
Fe(III)	3,6
Cr(III)	3,6

#### 5.5.5.11. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

*Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak mangan (II) ve kobalt (II) elementleri için adsorpsiyon kapasitesi Madde 5.3.6.13'de anlatıldığı gibi tayin edildi.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de mangan (II) ve kobalt (II) elementleri için adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 5.33 ve Çizelge 5.36'de gösterilmiştir.



Şekil 5.33. Mangan (II) ve kobalt (II)'nin *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

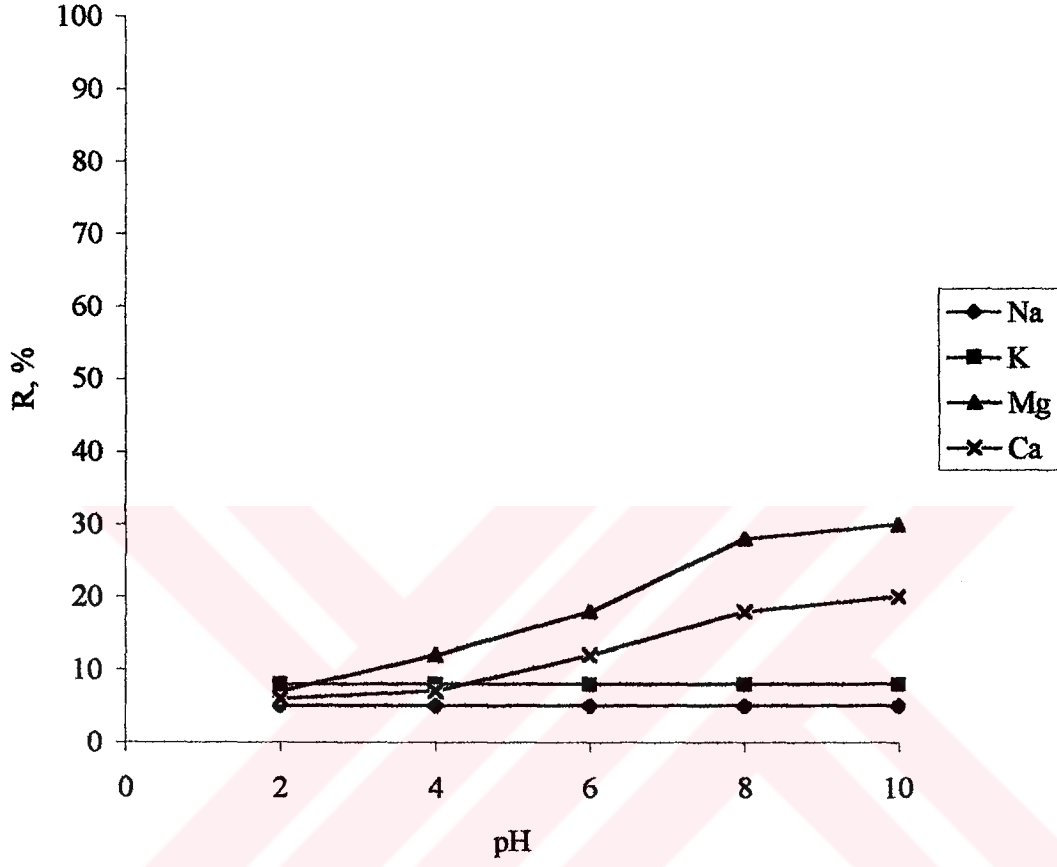
Çizelge 5.36. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için, adsorpsiyon kapasitesi

Element	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1)</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>1)</sup> , µmol/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2)</sup> , µg/g	Adsorbsiyon kapasitesi <sup>2)</sup> , µmol/g
Mn	1214	22,1	825	15
Co	1720	29,2	1182	20
Fe	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-

<sup>1)</sup>*Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için,  
<sup>2)</sup>Amberlit XAD-4 için

#### 5.5.5.12. Alkali ve toprak alkali metallerin tutunması

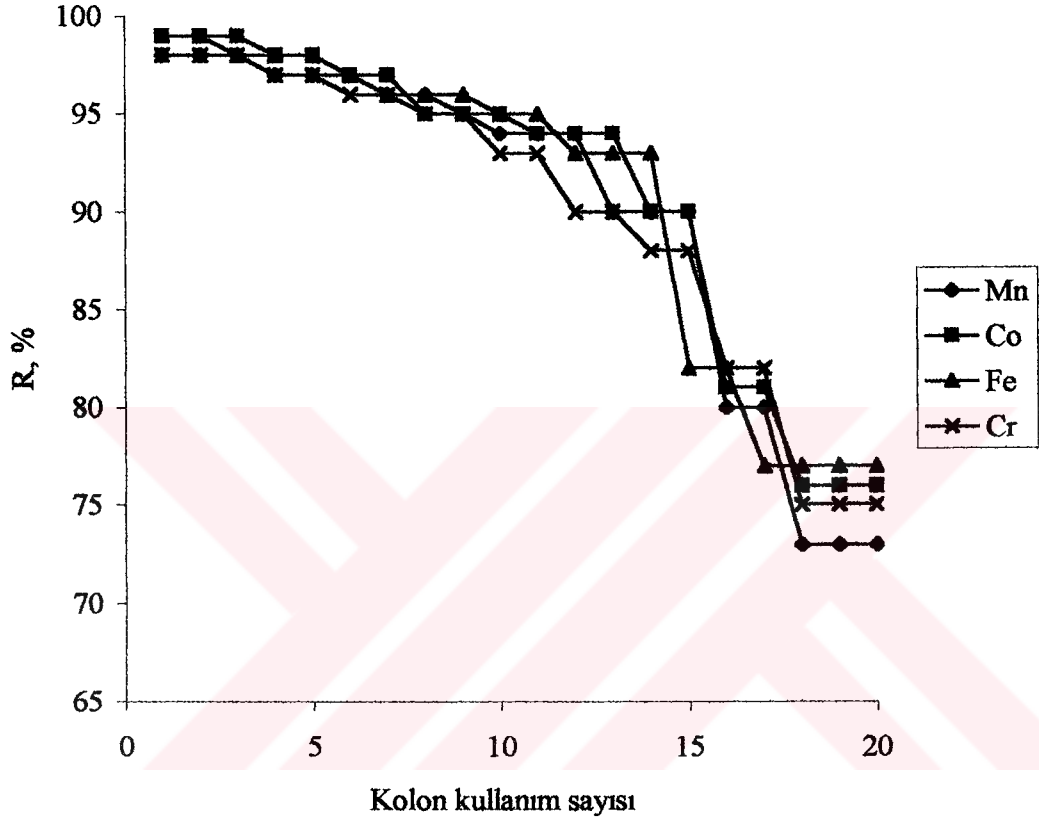
*Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimleri Madde 5.3.6.14'de belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 5.34'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.34. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de pH'nın alkali ve toprak alkali metallerin geri kazanma verimine etkisi

#### 5.5.5.13. Kolonların kullanım sayıları

Çalışmanın bu kısmında, katı faz olarak kullanılan *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de geri kazanma veriminin kolonların kullanım sayısı ile değişimi işlemleri Madde 5.3.6.15'deki gibi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.35'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.35. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4’de kolonların kullanım sayısının geri kazanma verimine etkisi

### 5.5.6. Uygulama

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, geliştirilen yöntemin uygulaması için, incelenen analiz elementleri, Atatürk Barajı sulama suyunda, Eğirdir Gölü suyunda, alüminyum folyoda ve bebek mamasında tayin edildi. Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için de çalışılan elementleri içeren standart referans alüminyum alaşımında (NBS SRM 85b) ve standart referans whey powder (IAEA-155)’a uygulandı. Alüminyum alaşımının

bileşiminde kobalt (II) olmadığı için, bileşim ortamına katıldı. Alaşım ortamına katılan kobalt (II)'nin tayini yapıldı.

#### 5.5.6.1. Su örneklerinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Madde 5.3.7.1'de hazırlanan su örnekleri, *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile doldurulmuş kolondan en uygun şartlarda geçirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.37 ve Çizelge 5.38'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.37. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Atatürk Barajı sulama suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a)</sup>	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	$15 \pm 1$	-
	40	$52 \pm 2$	-5
Co(II)	-	$24 \pm 1$	-
	40	$63 \pm 2$	-2
Fe(III)	-	$38 \pm 2$	-
	100	$133 \pm 3$	-4
Cr(III)	-	$58 \pm 2$	-
	50	$105 \pm 3$	-3

<sup>a)</sup>%95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.

#### 5.5.6.2. Alüminyum folyoda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak alüminyum folyo örneğinde çalışılan elementler için 0,25 g alüminyum folyo örneklerine Madde 5.3.7.2'deki gibi işlemler yapıldı.

Elde edilen örnek çözeltilerde, mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayinini yapmak için önerilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Çizelge 5.39'da görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.38. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4' de ile Eğirdir Gölü suyunda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklene (µg/L)	Bulunan (µg/L) <sup>a)</sup>	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	12 ± 2	-
	20	31 ± 2	-3
Co(II)	-	20 ± 2	-
	40	58 ± 2	-3
Fe(III)	-	40 ± 2	-
	50	85 ± 3	-6
Cr(III)	-	55 ± 2	-
	50	100 ± 3	-5

<sup>a)</sup>%95 güvenle 5 deneyin ortalamasıdır.

Çizelge 5.39. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile Alüminyum folyoda Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklene (µg/g)	Bulunan <sup>a)</sup> (µg/g)	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	60±2	-
	50	105±3	-5
Co(II)	-	T.E <sup>b)</sup>	-
	50	48±2	-4
Fe(III)	-	4900±230	-
	5000	9600±425	-3
Cr(III)	-	T.E	-
	50	47±2	-6

<sup>a)</sup> %95 güvenle 5 değerin ortalamasıdır.

<sup>b)</sup>T.E: Tayin edilemedi

### 5.5.6.3. Bebek mamasında mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen yöntem ile bebek maması örneğinde element tayini yapılmıştır. Bu amaçla, piyasadan alınan bebek maması örneğinden 0,5'er gram örnek 250 mL'lik behere alındı. Örnek 5 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> ile ıslatıldı. Daha sonra 5 mL derişik HNO<sub>3</sub> eklendi. Karışım ısıtıcı tabla üzerinden 2 saat kadar ısıtıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve beherin iç kenarları 0,5 M HNO<sub>3</sub> ile yıkandı. Karışım ortamına 5 mL derişik HClO<sub>4</sub> eklendi. Isıtıcı tabla üzerinden tamamen çözününceye kadar ısıtıldı. Çözünmenin tam olmadığı durumlarda yukarıdaki işlem tekrarlandı. Çözeltiler su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Çözelti haline getirilen bebek maması örneğinde demir analizi için 10 mL alınıp su ile 50 mL'ye tamamlandı ve kolondan geçirildi. Diğer elementler içinse, 100 mL'lik örnek çözeltisi doğrudan kullanıldı. Daha sonra genel zenginleştirme işlemi yapıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.40'de verilmiştir.

Çizelge 5.40. *Agobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile bebek mamasında Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Eklenen, (µg/g)	Bulunan <sup>a)</sup> (µg/g)	Bağıl hata, %
Mn(II)	-	0,30±0,05	-
	0,5	0,75±0,08	-6
Co(II)	-	T.E <sup>b)</sup>	-
	0,5	0,46±0,02	-8
Fe(III)	-	73±3	-
	50	118±5	-4
Cr(III)	-	T.E	-
	0,5	0,45±0,04	-10

<sup>a)</sup> %95 güvenle 5 değer in ortalamasıdır.

<sup>b)</sup> T.E Tayin edilemedi

#### 5.5.6.4. Standart referans peyniraltı suyu tozu (IAEA-155) örneğinde mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen yöntem ile peyniraltı suyu tozu örneğinde element tayini yapılmıştır. Bunun için, standart referans peyniraltı suyu tozu (IAEA-155) kullanılmıştır. Çözme ve zenginleştirme işlemleri Madde 5.5.6.3'deki gibi yapılmış ve genel zenginleştirme işlemleri uygulanmıştır. Kullanılan referans maddenin bileşimi ve analiz sonuçları Çizelge 5.41'de verilmiştir.

Çizelge 5.41. *Agobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans peyniraltı suyu tozu (IAEA-155) örneğinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) tayini

Element	Verilen değer <sup>a)</sup> , (µg/g)	Bulunan değer <sup>b)</sup> , (µg/g)	Bağlı hata, %
Mn(II)	9,3	8,8±0,5	-5
Co(II)	0,0427	T.E <sup>c)</sup>	-
Fe(III)	62	58±3	-6
Cr(III)	0,59	0,55±0,05	-7

<sup>a)</sup>Standart referans peyniraltı suyu tozu (IAEA-155) örneğinin bileşimi; Mg: 3,19±0,12 (mg/g); Mn: 9,3±0,52 (µg/g); Na: 15,82±0,6 (µg/g); P: 16,21±0,79 (mg/g); Br: 39,31±2,9 (µg/g); Cd: 16±3,6 (ng/g); Cl: 69,2±3,2 (mg/g); Co: 42,7±13,4 (ng/g); Cr: 0,59±0,07 (µg/g); Cs: 86±16 (ng/g); Hg: 2,6±1,2 (ng/g); Ni: 0,54±0,1 (µg/g); Pb: 104±32 (ng/g); Rb: 39,2±2,8 (µg/g); Sc: 28±6 (ng/g); Se: 64±13 (ng/g); Zn: 34,3±1,4 (µg/g); Fe: 62±12 (µg/g);  
<sup>b)</sup> % 95 güvenle 5 değer in ortalaması.  
<sup>c)</sup>T.E: Tayin edilemedi.

#### 5.5.6.5. Standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans alüminyum örneğine uygulamak için, Madde 5.3.7.2'de gibi çözme işlemleri yapıldı. Daha sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle genel işlemler uygulandı. NBS SRM 85b alaşımının bileşimi ve deney sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.42'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.42. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile standart referans alüminyum alaşımı (NBS SRM 85b)'nda mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) tayini

Element	Derişim %(m/m)		Bağıl hata,%
	Verilen değer <sup>a)</sup>	Bulunan değer <sup>b)</sup>	
Mn(II)	0,61	0,59 ± 0,03	-3
Co(II)	0,50*	0,49 ± 0,02	-2
Fe(III)	0,24	0,23 ± 0,02	-4
Cr(III)	0,211	0,20 ± 0,02	-6

<sup>a)</sup>Standart alüminyum alaşımı örneğinin (NBS SRM 85) bileşimi %(m/m) Al 93.097, Mn 0.61, Si 0.18, Cu 3.99, Ni 0.084, Cr 0.211, V 0.006, Ti 0.022, Ga 0.019, Fe 0.24, Pb 0.021, Mg 1.49 ve Zn 0.030 .  
<sup>b)</sup>%95 güvenle 5 değer in ortalaması.  
 \*Eklenen kobalt

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), eser element analizlerinde örneğin çözelti olduğu veya kolayca çözelti haline gelebildiği bir çok durumda yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Ancak bir çok örnekte bulunan eser elementler alevli AAS ile genellikle istenen hassasiyetle doğrudan tayin edilemezler. Çünkü alevli AAS'nin tayin sınırı bu elementlerin doğrudan tayini için yeterli değildir. Ayrıca, bir çok aletli analiz yöntemi gibi alevli AAS yöntemi de bağıl bir yöntemdir ve standart çözeltilerle kalibrasyon gerektirir. Standart çözeltilerle analiz örneğinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması, analizde girişime neden olur. Analizden önce girişim düzeltilmezse, sinyalde artmaya veya azalmaya, dolayısıyla analizde hataya neden olur.

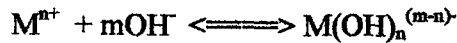
Alevli AAS ile kimyasal, fiziksel ve spektral girişim olmaksızın daha düşük derişimlerin tayini için genellikle bir zenginleştirme ve/veya ayırma yöntemi kullanılır. Ayırma sonucu analiz elementi büyük oranda örnek matrisinden de kurtulduğu için zemin girişimleri de azalmış olur. Bir çok durumda zemin düzeltilmesine bile gerek kalmayabilir.

Bu çalışmada ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak katı faz özütleme tekniği kullanılmıştır. Katı faz olarak ayrı ayrı *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri kullanılmıştır. Çalışmada özellikle Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) gibi eser elementlerinin ve bunların yanında sodyum ve potasyum gibi alkali metaller ile magnezyum, kalsiyum gibi toprak alkali metallerin zenginleştirilme şartları araştırılmıştır. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşitli su örneklerine, alüminyum folyoya, bebek mamasına, standart referans alüminyum alaşımına (NBS SRM 85b), standart ferrosilikon alaşımına (NBS SRM 59a) ve peyniraltı suyu tozuna (IAEA-155) uygulanarak söz konusu elementlerin analizleri yapılmıştır.

### 6.1. pH'nın Etkisi

Örnek çözeltilisinin pH değerinin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.20 ve 5.28'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde; *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerleri Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) için 8; *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerleri Fe(III) için 6, Mn(II), Co(II) ve Cr(III) için 8; *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerleri Fe(III) ve Cr(III) için 6-8, Mn(II) ve Co(II) için 8'dir.

Mikroorganizmalarda bir çok ortak fonksiyonel grup vardır. Bunlardan bazıları amin, amid, imidazol, hidroksil, karboksil, fosfat, tiol ve tiyoeterdir [108,120]. Metal iyonları bu fonksiyonel gruplara genellikle nötrale yakın pH'larda (6-8 pH aralığında) daha fazla adsorplanır [121]. Bu çalışmada bulunan değerler de literatüre uygun olarak 6-8 arasındadır. Daha düşük ve daha yüksek pH'larda geri kazanım azalmaktadır. Düşük pH'larda adsorpsiyonun az olmasının nedeni, mikroorganizma yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlar tarafından doldurulmasıdır [95]. Metaller mikroorganizma yüzeyine, fonksiyonel gruplardaki protonlarla yer değiştirerek bağlanır. Karboksil ve sülfat gruplarına da eşlenmemiş elektronlarla elektrostatik olarak bağlanır. Geri kazanma veriminin yüksek pH değerlerinde düşük olmasının nedeni, iyonik olmayan hidroksit komplekslerinin oluşması ve ayrıca metal iyonlarının,



tepkimesine göre hidroksil iyonlarına bağlanması olarak açıklanabilir [90].

## 6.2. Katı Faz Miktarının Etkisi

Mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.8, 5.9, 10, 5.11, 5.21 ve 5.29'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, genellikle demir (III) ve kobalt (II) elementi için 200 mg, mangan (II) ve krom (III) elementi için ise 300 mg katı fazın uygun olduğu belirlenmiştir. Katı fazın miktarı artırıldığında, geri kazanma veriminin arttığı, ancak belli miktarlardan sonra geri kazanma veriminin çok az değiştiği gözlemlendi. Kolon çapı sabitken katı faz miktarının artması demek, yatak yüksekliğinin artması demektir. Bu durumda tutunma da artmaktadır. Fakat, yatak yüksekliği arttıkça hem süzme hızı azalmakta, hem de gerekli geri alma çözeltilisinin hacmi artmaktadır. Bu durumda, son hacim büyük olduğu için zenginleştirme faktörü azalacak, akış hızı da azaldığı için deney süresi uzayacaktır. Bu nedenle, bu çalışmada bütün elementler için yeterli geri kazanmanın ve akış hızının elde edildiği 300 mg mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4, en uygun miktar olarak belirlendi.

## 6.3. Geri Alma Çözeltisinin Etkisi

Örnek çözeltilerinin pH değerleri, en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH'lara ayarlanıp, 300 mg katı faz içeren kolonlardan geçirilmiş ve geri kazanma verimini %95'in üzerine çıkarmak amacıyla kolonlarda tutunan elementleri geri almak için kullanılan geri alma çözeltilisinin türü, hacmi ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.4, 5.5, 5.20 ve 5.31'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre geri alma çözeltisi olarak, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de demir ve kobalt için 10 mL 1 M HCl çözeltisi, mangan için 10 mL 1 M HCl (asetonda), krom için ise 10 mL 2 M HCl (asetonda) en uygun çözeltiler olarak bulunmuştur. *Escherichia coli* tutturulmuş AmberlitXAD-4'te ise mangan, kobalt ve demirin geri alınması için 10 mL 1 M HCl, krom için ise 10 mL 1 M HCl (asetonda) uygun bulunmuştur. *Agrobacterium*

*tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te mangan, kobalt ve demirin geri alınması için 10 mL 1 M HCl, krom için 10 mL 2 M HCl (asetonda) uygun bulunmuştur.

Geri alma çözeltisinin hacminin az olması halinde geri kazanma veriminin de azaldığı görülmüştür. Ancak aseton içeren geri alma çözeltileri durumunda, asetonun buharlaştırıldıktan sonra çözelti 5 veya 10 mL'ye kadar tamalanmaktadır. Çözelti kalıntısı 5 mL'ye tamamlanırsa, zenginleştirme katsayısı 2 kat daha artırılmış olur.

#### 6.4. Çözelti Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Kolonlardan örnek çözeltilerinin akış hızı, elementlerin mikroorganizmaya tutunmalarını etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Çünkü çözelti akış hızı, metal iyonlarının mikroorganizmanın bağlanma uçlarına kütle aktarımını etkilemektedir. Analizlerde akış hızı için istenilen özellik, geri kazanmada önemli bir azalma olmadan akış hızının mümkün olduğu kadar yüksek olmasıdır. Ancak bu durumda analiz süresi kısalmır ve çok büyük hacimli örneklerden zenginleştirme de kısa sürede tamamlanabilir. Bu çalışmada çözelti akış hızı, 1-6 mL/min hız aralığında incelendi. Çözelti akış hızı, yerçekimi etkisi ile kullanılan kolonlardaki musluklar açılıp kapatılarak ayarlandı. Genellikle 3-4 mL/min akış hızından sonra verimin düştüğü görülmektedir (Şekil 5.13, 5.22 ve 5.30). incelendiğinde daha iyi anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlar; *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için Şekil 5.13'de, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için Şekil 5.22'de ve *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 için ise Şekil 5.30'da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de en yüksek akış hızı mangan (II) için 2 mL/min, demir (III) ve kobalt (II) için 4 mL/min, krom (III) için 2 mL/min dir. *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te en yüksek akış hızı mangan (II) için 2 mL/min, demir (III) ve kobalt (II) için 4 mL/min, krom (III) için 2 mL/min dir. *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-

4'te en yüksek akış hızı mangan (II) için 2 mL/min, demir (III) ve kobalt (II) için 4 mL/min, krom (III) için 2 mL/min'dir.

Çözelti akış hızı analiz süresi açısından önemlidir. Daha kısa zamanda yapılan bir analiz elbette diğer duruma göre daha üstündür. Ancak, yüksek hızlarda element ile katı faz arasındaki etkileşme süresi kısa olduğu için kütle aktarımını azalmakta, bu da geri kazanma verimini düşürmektedir.

### 6.5.Örnek Çözeltisi Hacminin veya Derişimin Etkisi

Örnek çözeltisi hacminin veya çözeltideki element derişiminin geri kazanma verimine etkisi, element miktarları sabit olan farklı hacimlerdeki örnek çözeltilerinin en uygun şartlarda zenginleştirilmesiyle incelenmiştir. *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'de mangan (II), kobalt (II) ve demir (III) için 250 mL'ye kadar, krom (III) için 100 mL'ye kadar; *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te çalışılan her dört element için de 250 mL'ye kadar nicel geri kazanma verimlerine ulaşılmış, bu hacimlerin üzerinde ise geri kazanma verimlerine ulaşılmış görülmüştür. Bu durum Şekil 5.14, 5.23, ve 5.31 de görülmektedir.

Bu sonuçlara göre 100 mL ve 250 mL'lik örnek çözeltiler süzüldüğünde ve 10 mL geri alma çözeltisi ile geri alındığında zenginleştirme teorik olarak sırasıyla 10 ve 25 kat olmuştur. Eğer aseton içeren geri alma çözeltisi 5 mL'ye tamamlanırsa, zenginleştirme faktörü 50 olmaktadır.

Sonuç olarak, *Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens*'nin ayrı ayrı Amberlit XAD-4 tutturulmasıyla oluşturulan katı fazların hem eser element analizlerinde hem de çevre örneklerindeki metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılması mümkündür. Çözeltilerdeki element miktarları aynı olduğundan, çözelti hacmi artıka element derişimi de değişmektedir. 250 mL çözeltide

0,12 µg/mL mangan (II) ve kobalt (II), 0,08 µg/mL krom (III) ve 0,2 µg/mL demir (III) bulunmaktadır. Normal olarak bu derişimler alevli AAS'nin tayin sınırı altındadır. Ancak teorik olarak yapılan 25 kat deriştirme ile mangan (II) ve kobalt (II) 3 µg/mL'ye krom (III) 2 µg/mL'ye ve demir (III) 5 µg/mL'ye yükselmektedir. Bu sonuçlara göre, alevli AAS ile tayin edilemeyecek derişimde metal içeren bir su örneğinin, geliştirilen yöntemle zenginleştirildikten sonra analiz edilebileceği söylenebilir.

### 6.6. Tekrarlanabilirlik

pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, örnek çözeltisi hacmi, element derişimi gibi daha önce belirlenen en uygun şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği, yani geliştirilen yöntemin kesinliği araştırılmıştır. Üç farklı mikroorganizma (*Saccharomyces carlsbergensis*, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens*) ile elde edilen sonuçlar (Çizelge 5.9, Çizelge 5.23 ve Çizelge 5.34) incelendiğinde her bir element için tekrarlanabilirliğin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Geri kazanma veriminin bağıl standart sapması ~ %3 mertebesindedir.

### 6.7. Kalibrasyon Grafikleri ve Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Tayin elementlerinin standart çözeltilerinden (Madde 5.2.6) alınarak hazırlanan kalibrasyon çözeltilerin derişimlerine karşı okunan absorbansları grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin doğrusal olduğu aralık, tayinin yapılabildiği derişim aralığını belirtmesi açısından önemlidir. Yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma olacağı için doğrusallığın sağlandığı derişim aralığının tespit edilmesi gerekir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kalibrasyon grafiklerinin mangan (II) ve kobalt (II) ve krom (III) için, 5 µg/mL'ye kadar, demir (III) için 8 µg/mL'ye kadar doğrusal olduğu görülmüştür. Çalışma aralığının alt sınırı ise gözlenebilme sınırının 3-5 katına karşılık gelen tayin sınırı değerleridir.

Geliştirilen yöntemin analitik performansı ile ilgili olarak analiz elementlerinin gözlenebilme sınırları de tayin edilmiştir. Model çözeltilerle elde edilen gözlenebilme sınırları Çizelge 5.11, Çizelge 5.24 ve Çizelge 5.35’de gösterilmiştir. Model çözelti ile elde edilen bu değerlerin gerçek örnek tanığı ile elde edilene göre daha düşük olması beklenir. Çünkü gerçek örnek tanığı, model örneğe göre daha fazla çözücü ve madde içerir ve zemin değer sinyali daha yüksektir. Tayinde zenginleştirme yapıldığı için gözlenebilme sınırı değerlerinin zenginleştirme faktörü kadar daha düşük olması beklenen bir durumdur. Bu nedenle, belirlenen gözlenebilme sınırları, her element için elde edilen en yüksek zenginleştirme faktörüne bölünmüştür. Bu şekilde elde edilen gözlenebilme sınır değerleri en çok 4 µg/L mertebesinde olup oldukça küçüktür ve hemen hemen elektrotermel atomlaştırıcı AAS’nin tayin sınırları mertebesindedir. 4 µg/L’lik bir LOD için tayin sınırı  $4 \mu\text{g/L} \times 3 = 12 \mu\text{g/L}$  olup, 50 kat zenginleştirme ile  $600 \mu\text{g/L}$ ’lik = 0,6 µg/mL’lik derişime karşılık gelmektedir. Yani, LOD değeri 4 µg/L olan bir iyon için tayin aralığının alt sınırı yaklaşık olarak 0,6 µg/L mertebesindedir.

### 6.8. Kapasite Çalışmaları

Kullanılan katı fazın adsorpsiyon kapasitesinin tespit edilmesi, özellikle yöntemin çevre örneklerinin ağır metal kirliliğinden arındırılması amacıyla kullanılması halinde önemlidir. Deneylede kapasite çalışmaları, bir gram katı fazın tuttuğu en yüksek metal miktarı belirlenerek yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre (Çizelge 5.12, Çizelge 5.25 ve Çizelge 5.36 ) mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4’in adsorpsiyon kapasitesinin, mikroorganizma tutturulmamış Amberlit XAD-4’e göre kısmen yüksek olduğu ancak, literatürdeki verilere göre bir miktar düşük olduğu bulunmuştur [107].

### 6.9. Elementlerin Geri Kazanma Verimlerine Diğer İyonların Etkisi

Yabancı elementler, eser element analizlerinde girişim yaparak yöntemin doğruluğuna etki edebilirler. Bu nedenle, kullanılan katı fazın ortamda bulunan diğer elementlerin

etkisini azaltması veya yok etmesi istenir. Mikroorganizmalar elementleri seçici olarak adsorplayarak yabancı iyon etkisini yok ederler. Şöyle ki, ortamda bulunan her bir element mikroorganizmanın farklı bağlanma uçlarına farklı şartlarda (pH gibi) tutunur. Bu elementlerin geri alınma şartları da farklı olduğu için, uygun şartlar sağlanarak seçimlilik sağlanabilmektedir. Ayrıca mikroorganizmalardaki metal bağlanma uçlarının metalleri tutma kapasitesi de sınırlıdır. Her ne kadar yabancı iyon derişimi oldukça fazla da olsa, bunların hepsi mikroorganizma tarafından tutulmamaktadır. Bunun yanında, mikroorganizmaya tutunan metallerin tamamının geri alınması için gereken geri alma çözeltisinin hacminin de fazla olması gerekir. Oysa, deneylerde kullanılan geri alma çözeltisinin hacmi az ve deneysel şartlar eser türlere uygun olduğu için, tutunan yabancı iyon türlerinin ancak belli bir kısmı geri alınmakta, eser türlerin ise tamamına yakın bir kısmı geri alınmaktadır. Böylece geri alma çözeltisine, yabancı iyon türlerinden sınırlı bir kısmı geçmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 5.15, Çizelge 5.16, Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.32'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, diğer elementlerin derişimi, tayin elementinin derişimine göre çok yüksek olmasına rağmen, tayin elementinin geri kazanma verimlerine etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Buradan, geliştirilen yöntemin su örnekleri, alaşımlar ve bebek maması gibi karmaşık yapıllı gerçek örneklerle uygulanabilir olduğu sonucu çıkarılabilir.

#### **6.10. Kolonların Tekrar Kullanılabilirliği**

Kolonla yapılan zenginleştirme ve ayırma çalışmalarında kullanılan katı fazın defalarca tekrar tekrar kullanılabilir özellikte olması, kolaylık ve ucuzluk açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, kolonların tekrar kullanılabilirliği de araştırıldı. Elde edilen sonuçlar (Şekil 5.19, Şekil 5.27 ve Şekil 5.35) incelendiğinde, her ne kadar kullanım sayısı artıka geri kazanma veriminde azalma olduysa da, *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonda 12 kullanıma kadar geri

kazanma veriminin % 90'ın üzerinde, *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlarda ise 15 kullanıma kadar geri kazanma veriminin % 90'ın üzerinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, katı fazların tekrar kullanılabilirliği oldukça iyidir. Yaklaşık olarak arka arkaya yapılan 15 zenginleştirme işleminden sonra kolonun yenilenmesi gerekmektedir. Kolonda çok az miktarda (~ 300 mg) katı faz kullanıldığı için bir gramlık bir katı faz hemen hemen 50 işleme yeterli olmaktadır.

### 6.11. Alkali ve Toprak Alkali Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Deniz suyunda fazla miktarda bulunan bazı alkali ve toprak alkali metallerin çalışılan elementlerin tayinine ne gibi etkilerinin olabileceğini araştırmak amacıyla, bu elementlerin de mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4'te tutunup tutunmadığı araştırılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde, analiz elementlerinin zenginleştirildiği en uygun şartlarda sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum elementlerinin yeteri kadar tutunmadığı anlaşılmıştır. En yüksek tutunma *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4'te % 50 ile Mg'da olmuştur (Çizelge 5.15, Çizelge 5.16, Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.32). Bulunan sonuçlardan, deniz suyu gibi tuzlu doğal ortamlarda analiz elementlerinin mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolonlarda diğer elementlerden ayrılması ve tayinlerinin yapılması zor görünmektedir.

### 6.12. Elementlerin Karışım Halinde Bulunmalarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) elementlerinin bir arada bulunmaları halinde birbirlerinin tutunmalarını etkileyip etkilemeyeceği de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4, Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.32' görüldüğü gibidir. Bu sonuçlara bakıldığı zaman çalışılan elementleri bir arada bulunmalarının birbirlerinin

tutunmalarını hemen hemen etkilemediği görülmektedir. Bu durum, bu çalışılan elementleri içeren örneklerde elementlerin aynı anda tayin edilebileceğini gösterir.

### 6.13. Uygulama

Bu çalışmada *Saccharomyces carlsbergensis* ve *Escherichia coli* ve *Agrobacterium tumefaciens* olmak üzere 3 farklı mikroorganizma Amberlit XAD-4'e tutturulmuş ve mangan (II), kobalt (II), demir (III) ve krom (III) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Bu elementlerin zenginleştirilmesi ve tayini için en uygun şartlar (pH, mikroorganizma, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin derişimi ve hacmi vb.) araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem, belirlenen en uygun şartlarda gerçek örneklere (alüminyum alaşımı, ferrosilikon alaşımı, peyniraltı suyu tozu, bebek maması, Ankara çeşme suyu, Atatürk Barajı sulama suyu, Eğirdir Gölü suyu) uygulanmıştır. Sonuçlar, Çizelge 5.14, Çizelge 5.15, Çizelge 5.16, Çizelge 5.17, Çizelge 5.18, Çizelge 5.19, Çizelge 5.26, Çizelge 5.27, Çizelge 5.28, Çizelge 5.29, Çizelge 5.30, Çizelge 5.37, Çizelge 5.38, Çizelge 5.39, Çizelge 5.40, Çizelge 5.41 ve Çizelge 5.42'de verilmiştir. Bulunan sonuçlardan geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulandığında doğru ve güvenilir sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Analiz edilen bütün gerçek örneklerdeki iyonlar *Saccharomyces carlsbergensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile en fazla %7 bağıl hatayla, *Escherichia coli* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile, en fazla %5 bağıl hatayla ve *Agrobacterium tumefaciens* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile en fazla %10 bağıl hata ile tayin edilmiştir. Bu değerler gerçek örnek analizleri için kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Sonuç olarak, mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimeri, alaşım, bebek maması ve çeşitli su örnekleri gibi karmaşık yapıdaki ortamlardaki tayin elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılabilir. Ayırma ile yabancı iyonların etkisi azaltılarak çalışılan elementler %10 ve daha küçük bağıl hata ile tayin edilebilmektedir.

Sonucun doğruluğu yanında kesinliği de tatminkar olup, bağıl standart sapma değerleri %5'ten küçüktür.

#### 6.14. Sonuçların Özetlenmesi

Bu çalışma sonucu aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinde Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonları nötrale yakın ortamda zenginleştirilebilmekte ve derişimleri alevli AAS ile tayin edilebilecek seviyeye getirilebilmektedir.
- ✓ İyonlar yaklaşık 10-50 kat zenginleştirilebilmektedir.
- ✓ İyonların geri kazanma verimleri % 95'in üzerindedir.
- ✓ Standart referans maddeler kullanılarak belirlenen doğruluk oldukça iyi olup, bağıl hata % 7'nin altındadır.
- ✓ Geliştirilen yöntemin kesinliği oldukça iyidir. Model çözeltilerde, çalışılan iyonlar için bulunan geri kazanma veriminin bağıl standart sapması yaklaşık % 5'tir.
- ✓ Geliştirilen yöntemle su, alüminyum folyo ve bebek maması örneklerinde çalışılan iyonlar iyi bir doğruluk ile tayin edilebilmektedir.
- ✓ Çalışılan iyonlar için gözlenebilme sınırları, 1,2 µg/L - 3,9 µg/L arasında bulunmuş olup, bu değerler elektrotermal AAS ile bulunan değerlere yakındır.
- ✓ Mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 polimerinin yaklaşık 1 gramı ile 50-75 defa deney yapılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Schworz, K., 1972, IAEA Symp., Nuclear activation techniques in the life sciences., 3 Bled, April, IAEA, Austria.
2. Tuttle, R. F., Vogt, J.R. and Ponkinson, T.F., 1970, IAEA Symp., The use of nuclear techniques in the measurement and control of environmental pollution, Salzburg, Austria, Act., 26-30, IAEA, Austria.
3. Somer, Ş.N., İlim, M. ve Kılıç, Z., 1984, Ankara hava kirliliği karakteri ve buna bağlı epidemiyolojik araştırma (Ankara havasında toplam parçacıklar, büyüklük dağılımları ve eser elementler). TÜBİTAK. Çevre Araştırma Gurubu. Proje No: ÇAG/38/G.
4. Holynska, B., Ostachwicz, B., Wegrzynek, D., 1996, Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection x-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta*, B 51 769-773.
5. Kara, D., Alkan, M., 2001, Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N, N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane, *Talanta*, 55(2), 415-421.
6. Kojima, I., Katsuzaki, M., 1997, Selective extraction and "one-drop" flame atomic absorption spectrometric determination of silver in biological standard reference materials, *Anal. Sci.* 13, 1021-1023.
7. Hasdemir, E., 1997, Preconcentration of copper, zinc, cadmium and manganese with precipitate flotation, *Gazi Univ. J. Inst. Sci. Technol.*, 10, 579.
8. Kagaya, S., Saiki, M., Malek, Z.A., Araki, Y., Hasegama, K., 2001, Coprecipitation with lanthanum phosphate as a technique for separation and preconcentration of iron (III) and lead, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 391-393.
9. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., 1998, Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, *Talanta* 47, 1237 - 1243.
10. Ritschel, A., Wobrauschek, P., Chinea, E., Grass, F., and Fabjan, Ch., 1999, An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, 54, 1449 - 1454.

11. Tao, G.H., Fang, Z.L., 1998, Dual stage preconcentration system for flame atomic absorption spectrometry using flow injection on-line ion-exchange followed by solvent extraction, **Fresenius J. Anal. Chem.** 360, 156-161.
12. Cespon-Romero, R.M., Yebra-Biurun, M.C., Bermejo-Barrera, M.P., 1996, Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system, **Anal. Chim. Acta**, 327, 37-42.
13. Cuesta, A.J., Todoli, L., Canals, A., 1996, Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta** 51 B, 1791-1780.
14. Bağ, H., Türker, A.R., Coşkun, R., Saçak, M., Yiğitoğlu, M. 2000, Determination of zinc, cadmium, cobalt and nickel by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by poly(ethylene terephthalate) fibers grafted with methacrylic acid, **Spectrochimica acta**, B, 55, 1101-1108.
15. Ohta, K., Tanahasi, H., Suzuki, T., Kaneco, S., 2001, Preconcentration of trace copper with yeast for river water analysis, **Talanta**, 53, 715-720.
16. Tokalioğlu, Ş., Kartal, Ş., and Elçi, L., 2000, Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure, **Anal. Chim. Acta**, 413, 33-40.
17. Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., and Ghiorse, W.C., 2000, Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extraction: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, **Water Research**, 34, 427-436.
18. Marques, M.J., Morales- Rubio, A., Salvador, A., Guardina, M., 2001, Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 53(6), 1229-1239.
19. Saraçoğlu, S., Elçi, L., 2002, Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, 452, 77-83.
20. Mahmoud, M.E. and Al Saadi, M.S.M., 2001, Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silica gel chemically immobilized purpurogallin, **Anal. Chim. Acta**, 450:1-2:239-246.

21. Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2000, Determination of trace metal ions by AAS in natural samples after preconcentration of pyrocatecholiolet complexes on activated carbon column, **Talanta**, 52, 1041-1046
22. Bağ, H., Türker, A.R., Lale, M., and Tunçeli, A., 2000, Separation and speciation of Cr(III) and Cr(VI) with *Saccharomyces cerevisia* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS, **Talanta**, 51, 895-902.
23. Al-Biaty, I.A., Fritz, J.S., 1983, Concentration of metal ions by complexing with N-methylfurohydroxamic acid and sorption on XAD-4 resin, **Anal. Chim. Acta**, 146, 194-200.
24. Kendüzler, E., Türker, A.R., 2002, Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonic acid on Amborsorb 572, **Anal Chim Acta**, 480, 259-266.
25. Kumar, M., Rathore, D.P.S. and Singh, A.K., 2001, Pyrogallol immobilized Amberlite XAD-2: A newly designed collector for enrichment of metal ions prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry, **Microchim. Acta**, 137, 127-134.
26. Ramesh, A., Mohan, K.R., Seshaiyah, K., 2002, Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy in saline matrices, **Talanta**, 57, 243-252.
27. Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K., Hancock, I.C., 2002, Sorptive flotation for metal ions recovery, **Int. J. Miner. Process.**, 1616, 1-10.
28. Perez-Corona, T., Madrid-Albarran, Y., Camara, C., 2001, Free and immobilized yeast for chromium trace preconcentration and wastewater clean up (remediation), **Quim. Anal.**, 20: 29-36.
29. Mahan, C.A., Holcombe, J.A., 1992, Immobilization of alga cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration, **Anal. Chem.**, 64, 1933-1940.
30. Bağ, H., Türker, A.R., Lale, M., Tunçeli, A., 2001, Determination of Fe(II) and Fe(III) in water by flame atomic absorption spectrophotometry after their separation with *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite, **Anal. Sci.**, 17, 901-904.

31. Yalçinkaya, Y.M., Arıca, Y., Soysal, L., Denizli, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 2002, Cadmium and mercury uptake by immobilized *Pleurotus sapidus*, **Turk J. Chem**, 26, 441 - 452.
32. Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z., 2000, Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*, **Biotechnology**, 87,273-277.
33. Robles, L.C., Garcia-Olalla, C., and Aller, A.J., 1993, Determination of gold by slurry electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by *Escherichia coli* and *Pseudomonas putida*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 8, 1015-1020
34. Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R., 1982, Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, **Ellis Horwood**, New York.
35. Sienko, M. J., Plane, R. A., 1983, Temal Kimya, Gündüz, T. (Çev. Ed.), **Savaş Kitap ve Yayınevi**, Ankara.
36. Weast, R.C., 1976, Handbook of Chemistry and Physics, 57<sup>th</sup> Ed., **CRC Press**, Ohio.
37. Akdeniz, M. 2000, Tiroid Hastalıklarının Serumlarında Çinko, Bakır, Magnezyum ve Mangan Düzeylerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir.
38. Kendüzler, E., 2003, Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS Yöntemle Tayini, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
39. Berndt, H., Harms, U., Sonneborn, M., Multielement-spurenanreicherung aus wasser an aktivkohle zur probenvorbereitung für die atomspektroskopie, 1985, **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 322, 329-333.
40. Abollino, I.C., 1990, Immobilized 8-oxine Units on different solid sorbends for the uptake of metal trace, **Anal. Chem.**, 26, 21-26
41. Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, N.S., Desaulniers, J.A.H., 1981, Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline, **Anal. Chem.**, 53, 2337-2340
42. Wan, C.C., Chiang, S., Corsini, A., 1985, Two-column method for preconcentration of trace metals in naturel waters on acrylate resin, **Anal. Chem.**, 57, 719-723.

43. Isshiki, K., Tsuji, F., Kuwamoto, T., 1987, Preconcentration of trace from seawater with 7-dodeceny-8-quinolinol impregnated macroporous resin, **Anal. Chem.**, 59, 2941-2945.
44. Dökmeci, İ., Toksikoloji, 1988, **Nobel Tıp Kitabevi**, İstanbul.
45. Bone, K.M., Hibbert, W.D., 1979, Solvent extraction with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate and 2,6-Dimethyl-4-heptanone for the determination of trace metals in effluents and natural waters, **Anal. Chim. Acta**, 107, 219-229.
46. Devi, P.R., Naidu, G.R.K., 1990, Enrichment of trace metals in water on activated carbon, **Analyst**, 115, 1469-1471
47. Stella, R., Valentini, M.T.G., Maggi, L., 1985, Cobalt preconcentration on a nitroso-r salt functional resin and elution with titanium(III), **Anal. Chem.**, 57,1941-1943.
48. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 1997, Determination of trace amounts of cobalt in natural water samples as 4-(2-thiazolylazo)resorcinol complex after adsorptive preconcentration, **Anal. Lett.**, 30, 623-631.
49. Chikuma, M., Aoki, H., Tanaka, H., 1991, Determination of metal ions in environmental waters by flameless atomic absorption spectrometry combined with preconcentration using a sulfonated dithizone-loaded resin, **Anal. Sci.**, 7, 1131-1134.
50. Berman, E., 1980, Toxic metals and their analysis, **Hyden and Sons Ltd.**, London.
51. Chwastowska, J., Mozer, E., 1985, Preparation and analytical characterization of a chelating resin coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, **Talanta**, 32, 574-576.
52. Elçi, L., Soylak, M., Doğan, M., 1997, Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 342, 175-178.
53. Hiraide, M., Ueda, T., Mizuike, A., 1989, Humic and other negatively charged colloids of iron and copper in river water, **Anal. Chim. Acta**, 227, 243-249.
54. Hoshi, S. Yamada, M., Inoue, S., Matsubara, M., 1989, Simple and rapid spectrophotometric determination of iron after preconcentration as its 1,10-phenantroline complex on the natural polymer "chitin", **Talanta**, 36, 606-608.

55. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 1993, Determination of some trace metals in dialysis solutions by atomic absorption spectrometry after preconcentration, **Anal. Lett.**, 26, 1997-2007.
56. Soylak, M., Elçi, L., 1993, Preconcentration and separation of trace metal ions from sea water samples by sorption on Amberlite XAD-16 after complexation with sodium diethyldithiocarbamate, **Intern. Environ. Anal. Chem.**, 66, 51-59.
57. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 1993, Determinations some trace metal impurities in refined and unrefined salts after preconcentration onto activated carbon, **Fresenius Envir. Bull.**, 5, 148-155.
58. Güley, M., Vural, N., 1978, Toksikoloji, A.Ü., **Eczacılık Fak. Yayınları** No: 48, Ankara.
59. Nriagu, J.O., Niebor, E., 1988, Chromium in the natural and human environments, **Wiley**, New York.
60. Osaki, S., Osaki, T., Takashima, Y., 1983, Determination of chromium(VI) in natural waters by the sorption of chromium diphenylcarbazone with Amberlit XAD-2 Resin, **Talanta**, 30, 683-686.
61. Isshiki, K., Sohrin, Yoshiki, S., Karatini, H., Nakayama, E., 1989, Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin, **Analytica Chimica Acta**, 224, 55-64.
62. Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986, Fizikokimya, İ.Ü. **Yayınları**, İstanbul.
63. Elçi, L., 1983, Bazı eser elementlerin aktif karbonda zenginleştirdikten sonra AAS ile tayini” Bilim Uzmanlığı Tezi, **H.Ü.Mühendislik Fakültesi**, Beytepe , Ankara.
64. Yang, X.G. und Jackwerth, E., 1987, Undershugenzur adsorptiven anreichherung von elementspuren an adsorberharzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 327, 179-185
65. Yang, X.G. und Jackwerth, E., 1988, Undershugenzur adsorptiven anreichherung von elementspuren an adsorberharzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 311, 588-593
66. Jackwerth, E., Yang, X.G. und Xu, C., 1989, Undershugenzur adsorptiven anreichherung von elementspuren an adsorberharzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 334, 514-519

67. Lee, D. W., Eum, C.H., Lee, I.H. et.al., 1988, Adsorption behaviour of 8-hydroxyquinoline and its derivatives on Amberlite resins and adsorption of metal ions by using chelating agent impregnated resins, **Anal. Sci.**, 4, 505-509.
68. Koshima, H., 1989, Adsorption of iron(III), gold(III), gallium(III), thallium(III) and antimony(V) Amberlite XAD and chelex 100 resins from hydrochloric acid solutions, **Anal. Sci.**, 2, 255-259.
69. Fritz, J.S. and King, J.N., 1985, Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxyethyl) dithiocarbamate and sorption on Amberlite XAD-4 resin, **Anal. Sci.**, 57, 1016-1020.
70. Arık, N., Türker, A.R., 1991, Investigation on the preconcentration of trace elements on polacrylonitrile, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 339, 874-877.
71. Elçi, L., Soylak, M. and Doğan, M., 1992, Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 342, 175-178.
72. Cespon-Romero, R.M., Yebra-Biurrun, M.C., Bermejo-Barrera, M.P., 1996, Preconcentration and speciation of chromium by determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system, **Anal. Chim. Acta**, 327, 37-45.
73. Saraçoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L., 2003, Separation/ preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 59, 287-293.
74. Türker, A.R. and Tunçeli, A., 1983, Investigation on the preconcentration conditions of some trace elements on Amberlite XAD-16 and their determination by flame atomic absorption spectroscopy, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 345, 755-761.
75. King, N.J. and Fritz, J.S., 1985, Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin, **Anal. Chem.**, 57, 1016-1020.
76. Türker, A.R. Bağ, H., and Erdoğan, B., 1997, Determination of iron and lead by flame atomic absorption spectroscopy after preconcentration with sepiolite, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 357, 351-362.

77. Tunçeli, A., and Türker, A.R. 1997, Determination of gold in geological samples and anode slimes by flame atomic absorption spectroscopy after preconcentration with Amberlite XAD-16 resin, **Analyst**, 122, 239-243.
78. Tunçeli, A., 1998, altın, gümüş ve palladyumun amberlit xad-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli AAS ile tayini, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.
79. Soylak, M., Divrikli, Ü., Elçi, L. and Doğan, M., 1998, Column chromatographic preconcentration and enrichment of copper, nickel and iron in ammonium salt by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Kuwait J. Sci and Eng.**, 25, 389-396.
80. Dev, K., Pathak, R., Rao, G.N., 1999, Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands, **Talanta**, 48, 579-584.
81. Tunçeli, A., Türker, A.R. 2000, Flame atomic absorption spectroscopy determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution, **Talanta**, 51, 889-894.
82. Tunçeli, A. and Türker, A.R. 2000, Determination of palladium in alloy by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of its iodide complex on Amberlite XAD-16, **Anal Sci.**, 16, 81-85.
83. Ferreira., S.L.C., Ferreira., J.R., Dantas, A.F., Lemos, V.A., Araujo, N.M.L., Costa, A.C.S., 2000, Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite, **Talanta**, 50, 1253-1259.
84. Qian, A.X.S., He, G.H.F and Han, X., 2001 Separation and preconcentration of Mn(VII)/Mn(II) speciation on crosslinked chitosan and determination by flame atomic absorption spectrometry, **Analyst**, 126, 239-241.
85. Uzun, A., Soylak, M., Elçi, L., 2001, Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectroscopy **Talanta**, 54, 197-202.
86. Tunçeli, A., Türker, A.R., 2002, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS., **Talanta**, 57, 1199-1204.

87. Yingxue, Y., Ali, A., Yin, X., 2002, Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol, *Talanta*, 57(5), 945-951.
88. Kendüzler, E., Türker, A.R., 2002, Determination of iron, manganese and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with solid-phase extraction onto Amborsorb 572, *Anal. Sci.*, 8, 917-921.
89. Robles, L.C., and Aller, A.J., 1994, Preconcentration of berilium on the outer membrane of *Escherichia coli* and *Pseudomonas putida* prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 871-880.
90. Maquieira, A., Elmahadi, H.A.M., and Puchades, R., 1994, Use of *Saccharomyces cerevisia* in flow injection atomic absorption spectrometry for trace metal preconcentration, *Anal. Chem.*, 66, 1462-1470.
91. Maquieira, A., Elmahadi, H.A.M., and Puchades, R., 1994, Immobilized cyanobacteria for on-line trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 66, 3632-3640.
92. Maquieira, A., Elmahadi, H., Puchades, R., 1996, Preconcentration and determination of some lanthanide elements with immobilized bacteria by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. spectrom.*, 11, 99-105.
93. Maquieira, A., Elmahadi, H.A.M., and Puchades, R., 1996, Technique and support for microorganism immobilization. Application to trace metals enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 121, 1633-1640.
94. Elmahadi, H.A.M., and Greenway, G.M., 1994, Speciation and preconcentration of trace elements with immobilized algae for atomic absorption spectrometric detection, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 547-554.
95. Pérez- Corona, T., Madrid, Y., and Camara, C., 1997, Evaluation of selective uptake of selenium (Se(IV) and Se(VI)) and antimony (Sb(III) and Sb(V)) species by baker's yeast cells (*Saccharomyces cerevisia*), *Anal. Chim. Acta*, 345, 249-256.
96. Martin-Esteban, A., Fernandez, P., and Camara, C., 1997, Baker's yeast biomass (*Saccharomyces cerevisia*) for selective on-line trace enrichment and liquid chromatography of polar pesticides in water, *Anal. Chem.*, 69, 3267-3274.

97. Aller, A.J. and Robble, C.,1998, Determination of selenocystamine by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry after a selective preconcentration by living *Pseudomonas putida*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 13, 469-477.
98. Bağ, H., Lale, M. Türker, A.R., 1998, Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisia* immobilized sepiolite, **Talanta**, 47, 689-696.
99. Bağ, H., Lale, M. Türker, A.R., 1999, Determination of Cu, Zn and Cd in water by FAAS after preconcentration by baker's yeast (*Saccharomyces cerevisia*) immobilized on sepiolite, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 363, 224-230.
100. Bağ, H., Türker, A.R, and Lale, M., 1999, Determination of trace metals in geological samples by atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite, **Anal. Sci.**, 15, 1251-1256.
101. 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.
102. Tsekova, K., Hieva, S., 2001, Copper removal from aqueous solution using *Aspergillus niger* mycelia in free and polyurethane-bound form, **Appl. Microbiol. Biotechnol**, 55, 636-637.
103. Akan, E., 1992, Genel Mikrobiyoloji ve İmmünoloji, Ç. Ü. Tıp Fak. Yayınları, No: 16, Güney Matbaası, Adana
104. Paymir, M.H., 1985, Fermentasyon Mikrobiyolojisi, A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, Yayın No:936, A.Ü. Basımevi, Ankara.
105. Bilgehan, H., 1983, Genel Mikrobiyoloji ve Bağışıklık Bilimi, **Bilgehan Basımevi**, İzmir.
106. Unat, E. K., 1997, Temel Mikrobiyoloji, İ. Ü. Cerrahpaşa Tıp Fak. Yayınları, Yayın No: 207, İ. Ü. Basımevi, İstanbul.
107. Bağ, H., 1998, Bazı Eser Elementlerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayinleri, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.

108. Crist, R.H., Oberhaser, K., Shank, N., Nguyen, M., 1981, Nature of binding between metallic ions and algal cell walls, **Environ. Sci. Technol.**, 15, 1212.
109. Khummongkol, D., Canterford, G.S., and Fryer, C., 1982, Accumulation of heavy metals in unicellular algae, **Biotechnol. Bioeng.**, 24, 2643.
110. Slavin, M., 1978, Atomic absorption spectroscopy, 2nd. ed., Elving, P.J., Winefordner J. D., **John Wiley and Sons**, New York.
111. Metcalfe, E., 1978, Atomic Absorption and emission Spectroscopy, Prichard, F. E., **Acol**, London.
112. Mavrodineanu, R. and Boiteux, H., 1965, Flame Spectroscopy, **Wiley**, New York.
113. Welz, B., 1985, Atomic Absorption spectrometry, **Verlag Chemie**, p.14-15, 194, 208-220, Weinheim.
114. Knisely, R. N., 1969, Flame Emission and Atomic Absorption Spectroscopy, Vol. 1, **Dekker**, New York.
115. Marunouhi, C. K., 1983, **Instruction manuel for polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometry**, Part No. 180-6087, 1983, Tokyo, Japan.
116. Ebdon, L., 1982, An introduction to atomic absorption spectroscopy, **Heyden**, London.
117. Skoog, West, Holler, 2002, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (Çev. Ed.), **Enstrümental Analiz Kitabı, Bilim Yayınları**, Ankara.
118. Yang, X.G., 1989, Untersuchugen zur adsorptiven anreicherung von spurenverbindungen, **Dissertation**, Ruhr Üniversitesi, Bochum.
119. Sayam, A.C., 2002, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in potable waters by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination, **Anal. Bioanal. Chem.**, 372, 840-842.
120. Özcan, S., Gürel, E. ve Babaoğlu, M., Bitki Biyoteknolojisi (II) Genetik Mühendisliği ve Uygulamaları, 2001, **S.Ü. Vakfı Yayınları**, Konya.
121. Madrid, Y., and Camara, C., 1997, Biological substrates for metal preconcentration and speciation, **Trends in Anal. Chem.**, 16, 36.

122. Drake, L.R., and Rayson. G.D., 1996, Plant-derived materials for metal ion-selective binding and preconcentration, **Anal. Chem.**, 68,22A



## ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Şanlıurfa İli, Hilvan İlçesi, Saluca Köyünde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Hilvan'da tamamladı. 1988 yılında Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndan mezun oldu ve aynı yıl Öğretmenlik Yeterlilik Sınavı'nda kendi bölümünde Türkiye Birincisi oldu. 1990 yılında askerliğini kısa dönem olarak tamamladı. 1993 yılında Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı. 1994 yılında Şanlıurfa Lisesi'nde öğretmelik ve idarecilik yaparken, Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Analitik Kimya Anabilim Dalı'da araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1995 yılında yüksek lisansını tamamladı. 1996 yılında Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Doktora programına başladı. 1999 yılında 35. Maddeye göre kadro naklini Gazi Üniversitesine yaptı. Halen Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.