

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ ADSORBANLAR KULLANILARAK SULU
ORTAMLARDAKİ ARSENİK GİDERİMİ**

Büşra PEHLİVAN

**Danışman
Doç. Dr. Nüket TİRTOM**



MANİSA-2019

TEZ ONAYI

Adı **SOYADI** tarafından hazırlanan "**XXXXXXXX XXXX XXXXXXXX XX XXXXXXXX XXX XXXXX XXXXXXXX XXXXXXXXXXXXXXX**"adlı tez çalışması xx/xx/xxxx tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **XXXXX XXXXXX Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Adı SOYADI
xxxxxxx Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
xxxxxxx Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
xxxxxxx Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
xxxxxxx Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
xxxxxxx Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Büşra PEHLİVAN



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
TABLO DİZİNİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Arsenik	3
2.1.1. Arseniğin Kaynakları	5
2.1.1.1. Arseniğin Doğal Kaynakları	5
2.1.1.2. Arseniğin Antropojenik Kaynakları	6
2.1.2. Arsenik Maruziyeti	6
2.1.2.1. Akut Arsenik Maruziyeti	6
2.1.2.2. Akut Arsenik Zehirlenmesi	7
2.1.2.3. Kronik Arsenik Maruziyeti	7
2.1.2.4. Kronik Arsenik Zehirlenmesi	7
2.1.3. Arseniğin Sağlığa Etkileri	8
2.1.4. Arsenik Arıtma Yöntemleri	9
2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	13
2.2.1.1. Yüzey Alanı	13
2.2.1.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı	14
2.2.1.3. pH	14
2.2.1.4. Sıcaklık	14
2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	15
2.2.2.1. Langmuir İzotermi	16
2.2.2.2. Freundlich İzotermi	18
2.3. Adsorbanlar	20
2.3.1. Ponza	20
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	21
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri	21
2.5.1. Işık Kaynakları	21
2.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları	22
2.5.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	22

2.5.1.3. Sürekli Işık Kaynakları.....	22
2.5.2. Atomlaştırıcılar	23
2.5.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	23
2.5.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	26
2.5.3. Monokromatörler	28
2.5.4. Dedektör	29
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	30
3.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	30
3.1.2.1. FeCl ₃ ile Muamele Edilmiş Ponzanın Hazırlanması	30
3.1.2.2. FeCl ₃ + NaOH ile Muamele Edilmiş Ponzanın Hazırlanması	30
3.1.2.3. Stok As(III) Çözeltisinin Hazırlanması	30
3.1.2.4. Ara Stok As(III) Çözeltilerinin Hazırlanması	31
3.1.2.5. Standart As(III) Çözeltilerinin Hazırlanması.....	31
3.1.2.6. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.1.2.6.1. CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ Tamponunun Hazırlanması	31
3.1.2.6.2. H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻ Tamponunun Hazırlanması.....	32
3.1.2.6.3. NH ₄ ⁺ / NH ₃ Tamponunun Hazırlanması.....	32
3.1.2.7. As(III) Analizi İçin Gerekli Olan Çözeltilerin Hazırlanması	32
3.1.2.7.1. %1 lik NaBH ₄ Çözeltisi	32
3.1.2.7.2. 6M HCl Çözeltisinin Hazırlanması.....	33
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	33
3.3. Deneyin Yapılışı	34
3.3.1. Adsorbanların Hazırlanması	34
3.3.2 Adsorpsiyon İşlemleri.....	34
4.1. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisi	35
4.2. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi	38
4.3. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine pH ın Etkisi	48
4.4. Arsenik(III) Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi.....	51
4.4.1. Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermlerinin Hesaplanması	54
4.4.2. FeCl ₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermlerinin Hesaplanması	57
4.4.3. NaOH ve FeCl ₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermlerinin Hesaplanması	60

4.2. Tartışma	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR	65



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C : Santigrat derece

AsB : Arsenobetain

AsC : Arsenokolin

FAAS : Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

HG-AAS : Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spectrometresi

g : Gram

GF-AAS : Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi

ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi kütle spektroskopisi

ICP-OES : İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi optik emisyon spektrometresi

mL : Mililitre

mmol : Milimol

Ppb : $\mu\text{g/L}$

Ppm : mg/L

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

USEPA : Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Arseniğin Kimyasal Yapısı	3
Şekil 2.2. Arseniğin Doğadaki Döngüsü	4
Şekil 2.3. Toksik Etki Mekanizması	8
Şekil 2.4. Dünyanın çeşitli bölgelerinde uygulanan arsenik arıtımı için örnek akım şemaları.	10
Şekil 2.5. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Eğrileri.....	13
Şekil 2.6. Ponzanın Yapısı	20
Şekil 2.7. Alevde Meydana Gelen Olayların Şematik Olarak Gösterilmesi	25
Şekil 2.8. Massmann Tipi Grafit Fırın	27
Şekil 3.1. Arsenik Analizinin Yapıldığı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ve Sürekli Akış Hidrür Sistemi.....	33
Şekil 4.1. Ponza İçin Temas Süresi Grafiği	35
Şekil 4.2. FeCl ₃ + Ponza İçin Temas Süresi Grafiği	36
Şekil 4.3. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Temas Süresi Grafiği	37
Şekil 4.4. Ponza İçin Sıcaklık Grafiği	39
Şekil 4.5. FeCl ₃ +Ponza İçin Sıcaklık Grafiği	40
Şekil 4.6. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Sıcaklık Grafiği	41
Şekil 4.7. Ponza için InK-1/T Grafiği	42
Şekil 4.8. FeCl ₃ + Ponza için InK-1/T Grafiği	44
Şekil 4.9. NaOH + FeCl ₃ + Ponza için InK-1/T Grafiği	46
Şekil 4.10. Ponza İçin pH Grafiği	48
Şekil 4.11. FeCl ₃ +Ponza İçin pH Grafiği	49
Şekil 4.12. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin pH Grafiği	50
Şekil 4.13. Ponza İçin Konsantrasyon Grafiği	52
Şekil 4.14. Ponza İçin Langmuir İzotermi	53
Şekil 4.15. Ponza İçin Freundlich İzotermi.....	53
Şekil 4.16. FeCl ₃ + Ponza İçin Konsantrasyon Grafiği.....	55
Şekil 4.17. FeCl ₃ +Ponza İçin Langmuir İzotermi	56
Şekil 4.18. FeCl ₃ +Ponza İçin Freundlich İzotermi	56
Şekil 4.19. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri	58
Şekil 4.20. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Langmuir İzotermi	59
Şekil 4.21. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Freundlich İzotermi	59

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Adsorpsiyon Elverişliliği Tablosu	18
Tablo 4.1 Ponza İçin Temas Süresi Değerleri.....	36
Tablo 4.2. FeCl ₃ + Ponza İçin Temas Süresi Değerleri	37
Tablo 4.3. NaOH + FeCl ₃ + Ponza İçin Temas Süresi Değerleri.....	38
Tablo 4.4. Ponza İçin Sıcaklık Değerleri	30
Tablo 4.5. FeCl ₃ +Ponza İçin Sıcaklık Değerleri.....	40
Tablo 4.6. NaOH+FeCl ₃ +Ponza İçin Sıcaklık Değerleri	41
Tablo 4.7. Ponza İçin 1/T, K _d ve ln K Değerleri	43
Tablo 4.8. FeCl ₃ + Ponza için 1/T, K _d ve ln K Değerleri.....	45
Tablo 4.9. NaOH + FeCl ₃ + Ponza için 1/T, K _d ve ln K Değerleri.....	47
Tablo 4.10. Ponza İçin pH Değerleri	49
Tablo 4.11. FeCl ₃ + Ponza İçin pH Değerleri	50
Tablo 4.12. NaOH + FeCl ₃ + Ponza İçin pH Değerleri	51
Tablo 4.13. Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri	52
Tablo 4.14. FeCl ₃ + Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri	55
Tablo 4.15. NaOH + FeCl ₃ + Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri	58

TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aőamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nüket Tirtom'a, yüksek lisans eğitimim sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim yol arkadaőım Canberk Altuğ'a, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Bu tez Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2016-055 nolu hızlı destek projesi tarafından desteklenmiőtir. MCBÜ ne teşekkür ederim.

Büşra PEHLİVAN
Manisa, 2019



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Sulu Ortamlardaki Arsenik Giderimi

Büşra PEHLİVAN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nüket TİRTOM

Arsenik ortamda birden fazla oksidasyon durumunda bulunabilir ancak doğal sularda genellikle As(III) ve As(V)'in inorganik formunda bulunur. Biyolojik sistemler için, As(III) As(V)'e göre daha toksiktir.

Arsenik giderimi için ana yöntemler; koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Genellikle adsorpsiyon umut vaat eden bir yöntem olarak kabul edilir. Ayrıca su kaynaklarından arseniğin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, ekonomik bir yöntem olarak gösterilmektedir.

Bu çalışmada, atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak adsorpsiyon metodu ile çeşitli adsorbanlar kullanılarak sulu ortamlardan arsenik giderimi ölçülmüştür. Arseniği gidermede daha başarılı olan adsorbanlar seçilmiştir. Bu adsorbanlar ponza taşı, FeCl₃ ile muamele edilmiş ponza taşı ve FeCl₃ + NaOH ile muamele edilmiş ponza taşıdır. Adsorpsiyon yöntemi batch olarak gerçekleştirilmiş olup daha sonra ortamda kalan arsenik iyonları hidrür oluşturma tekniği ile alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak ölçümler alınmıştır.

Bu çalışmada temas süresi, ortam pH'ı, sıcaklık ve derişim gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilip adsorpsiyon türü belirlenmiş ve kullanılan adsorbanların kapasiteleri hesaplanıp arsenik iyonları için en uygun adsorban tespit edilmiştir.

Bu çalışmaların sonucunda; optimum temas süresi, ponza için 60 dk, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için 60 dk ve NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için ise 120 dk olarak belirlenmiştir.

Optimum sıcaklık, ponza için 35 °C, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için 35 °C ve NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için ise 30 °C olarak belirlenmiştir. Ponza ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için endotermik reaksiyon verirken, NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için ekzotermik reaksiyon verir.

Optimum pH, ponza için 6.0, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için 9.0 ve NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için ise 5.0 olarak belirlenmiştir.

En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip konsantrasyon, ponza için 1500 µg/L, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için 1500 µg/L ve NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için ise 1500 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu üç adsorban da Freundlich izotermine uygunluk sağlar.

Anahtar Kelimeler: Sulu çözeltiler, arsenik, ponza, adsorpsiyon

2019, 69 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Removal Of Arsenic Ions By Using Different Adsorbents In Aqueous Solutions

Büşra PEHLİVAN

**Manisa Celal Bayar University
Institute of Science and Technology
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Dr. Nüket TİRTOM

Arsenic can be present in more than one oxidation state, but is usually found in inorganic form of As (III) and As (V) in natural waters. As for biological systems, As (III) is more toxic than As (V).

The main methods for arsenic removal; coagulation, flocculation and precipitation, membrane filtration, ion exchange and adsorption. Generally, adsorption is considered a promising method. In addition, adsorption has been shown as an economical method for the removal of arsenic from water sources.

In this study, arsenic removal from aqueous media was measured by using adsorption method by using adsorption method using atomic absorption spectrophotometer. Adsorbents which were more successful in removing arsenic were selected. These adsorbents are pumice stone, pumice stone modified with FeCl₃ and pumice stone modified with FeCl₃ and NaOH. The adsorption method was carried out in batch and then the arsenic ions in the medium were measured by hydride formation technique using flame atomic absorption spectrophotometer.

In this study, the effect of parameters such as contact time, ambient pH, temperature and concentration on adsorption was investigated. Then, adsorption isotherm graphs were drawn and the adsorption type was determined and the capacities of the adsorbents used were calculated and the most suitable adsorbent for arsenic ions was determined.

As a result of these studies; optimum contact time was 60 min for pumice, 60 min for pumice modified with FeCl₃, and 120 min for pumice modified with NaOH and FeCl₃.

The optimum temperature was 35 °C for pumice, 35 °C for pumice modified with FeCl₃ and 30 °C for pumice modified with NaOH and FeCl₃. It gives an endothermic reaction for pumice modified with pumice and FeCl₃, while it exothermic for pumice modified with NaOH and FeCl₃.

The optimum pH was 6.0 for pumice, 9.0 for pumice modified with FeCl₃, and 5.0 for pumice modified with NaOH and FeCl₃.

The concentration with the highest adsorption capacity was 1500 $\mu\text{g} / \text{L}$ for pumice, 1500 $\mu\text{g} / \text{L}$ for pumice modified with FeCl_3 and 1500 $\mu\text{g} / \text{L}$ for pumice modified with NaOH and FeCl_3 . All three adsorbents are compatible with Freundlich isotherm.

Keywords: Aqueous solution, arsenic, pumice stone, adsorption

2019, 69 pages



1. GİRİŞ

Ağır metaller, bazı metabolizma faaliyetlerini dzenleyen kimyasal maddelerdir. Yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak ikiye ayrılırlar. Bu sınıflandırma biyolojik reaksiyonlara katılma derecelerine göre yapılır. Bunlardan, yaşamsal olan ağır metallerin organizmanın yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Katıldıkları biyolojik reaksiyonlardan dolayı, bu metallerin besinler vasıtasıyla dzenli olarak alınmaları zorunludur.

Yapılan ilaçlama, gübreleme ve sulama, kaliteli ve birinci sınıf toprakların yerleşim ve çeşitli endüstri kuruluşları için kullanıma açılması, çevre kirliliğinin hızlanmasına sebep olmuştur. Toplumun yapısı değişerek, kentleşme ve endüstrileşme geliştikçe su kaynaklarının kullanımı da doğru orantılı olarak artmaktadır. Metal kirleticiler de sulara karışarak su kirliliği oluşturduğundan su kaynaklarının sulama, su ürünleri gibi çeşitli amaçlar için kullanılabilirliğini azaltmaktadır.

Endüstriyel atık sular da ağır metal iyonları ihtiva ederler. Bundan dolayı endüstriyel atık sular da en önemli çevre sorunlarından biridir. Sucul yaşama zarar veren bu atık sular dolayısıyla su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması halinde pahalı arıtma yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Ağır metal ihtiva eden atık sular, evsel kaynaklı sulardan oluşacak çamurun tarımsal amaçlı kullanımını da imkansız hale getirmektedir [1].

Su kaynaklarında arsenik bulunması dünyanın birçok ülkesinde var olan bir sorundur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle içme sularında izin verilen azami arsenik miktarını 50 µg/L'den 10 µg/L'e indirmiştir. Ülkemizde de, "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında içme ve kullanma sularında 50 µg/L olan arsenik limiti, 2005 yılı itibariyle 10 µg/L şeklinde değiştirilmiş ve 2008 yılından bu yana da uygulamaya konmuştur. Arsenik standardının 10 µg/L olarak uygulanmasından dolayı ülkemizdeki bazı su kaynaklarının kullanımı kısıtlanmıştır.

Özellikle batı bölgelerimizdeki Kütahya, Emet, Uşak, İzmir, Manisa gibi yerleşim yerlerinde arsenik kirliliğinin kontrolüne yönelik önlemler alınmasına ihtiyaç duyulmuştur. Gerek literatür de, gerekse laboratuvar uygulamalarında arsenik ile ilgili çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur.

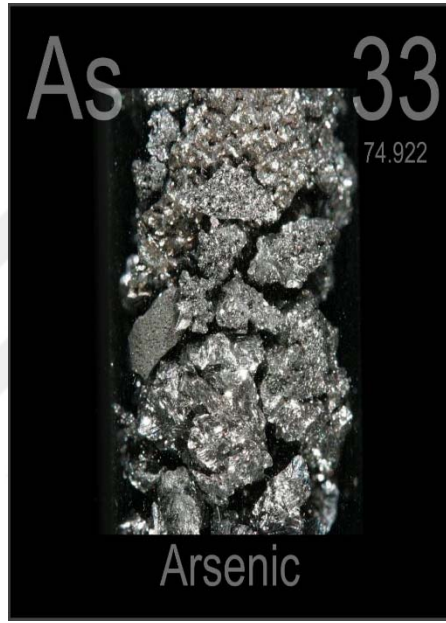
Bu çalışmanın amacı adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, çeşitli adsorbanlar ile arseniğin sulu ortamlardan arıtılmasının sağlanması olarak belirlenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Arsenik

As sembolü ile gösterilen arsenik, metal ile ametal arasında özelliğe sahip bir elementtir. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında bulunmaktadır ve bu ikisinin arasında özellikler göstermektedir. Arsenik, bileşiklerinde 5+, 3+ ve 3- değerliklerde bulunabilir.



Şekil 2.1. Arseniğin Kimyasal Yapısı

Arsenik, yeryüzünde çok az bulunur. Geniş bir yere dağılmış halde bulunan bir element olan arsenik, yeryüzünde kalay ve antimon kadar bulunmaktadır. Arsenik, işlenmemiş verimli topraklarda çok nadir (%0,0001 kadar) bulunmaktadır. Fakat buralarda da, arsenik içeren pestisitlerin birkaç yıl kullanılmalarının sonucu olarak arsenik derişimi çok fazla (birkaç yüz misli) artmaktadır. Deniz suyu, %0,001 oranında arsenik barındırmaktadır. Bazı elementel arsenik yatakları biliniyorsa da; arseniği, arsenit(AsO_2^-) ve arsenat(AsO_4^{2-}) gibi filizleri şeklinde bulunduran mineraller daha yaygındır. Arsenopirit en çok bulunan mineraldir. Arseniğin doğada bulunan diğer bileşikleri realgar($\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$), orpigmen(As_2S_3) ve arsenikli nikel sülfürdür.

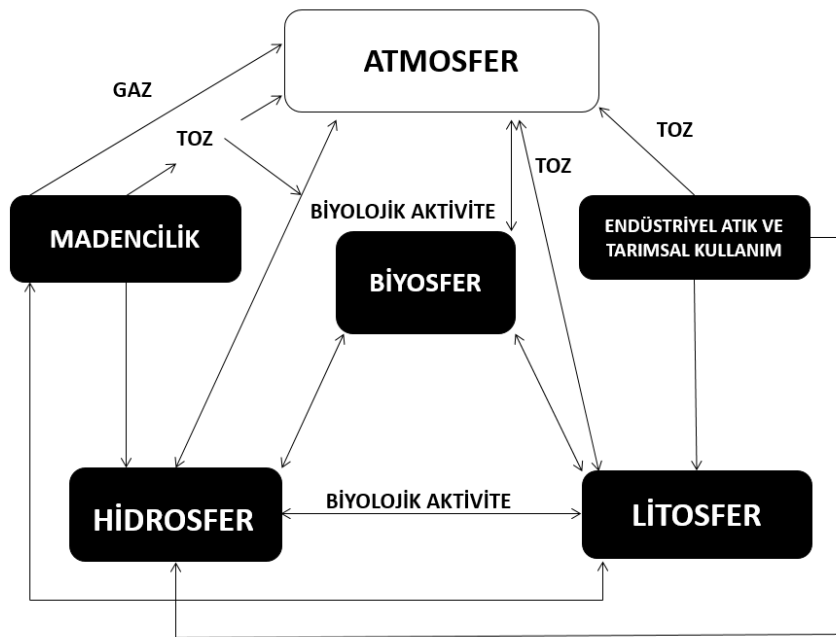
Arseniğin üç allotropu vardır. Bunlar; gri, sarı ve siyah arseniktir.

Gri arsenik metalik haldedir ve kararlıdır. Gri arseniğin yoğunluğu büyüktür.

Ametalik halde bulunan sarı arsenik, dört atomlu As_4 moleküllerinden meydana gelmektedir ve uçucudur. Bu arsenik, arsenik buharının kriyojenik soğutulması ile elde edilmektedir.

Amorf olan siyah arsenik, arsin gazının (AsH_3) ısı ile bozunmasından elde edilir. Arseniğin bu allotropu, ısıyı çok iyi iletir. Elektriği ise, bakırdan çok daha az (% 5 i kadar) iletir.

Metalik olan gri arsenik, $610\text{ }^\circ\text{C}$ de süblimleşir ve 36 atm basınç altında $814\text{ }^\circ\text{C}$ de erir. Özgül ağırlığı $5,7\text{ gr/cm}^3$ tür. Arsenik, $400\text{ }^\circ\text{C}$ nin üstünde yanar ve arsenik trioksit, As_2O_3 , verir. Kükürt, halojen ve metallerle reaksiyon verir [2].



Şekil 2.2. Arseniğin Doğadaki Döngüsü

2.1.1. Arseniğin Kaynakları

Arsenik, yer kabuğunda bulunan elementler arasında yirminci sırada yer alır. Arseniğin oluşumunda iki kaynak vardır. Bunlar;

- Doğal Kaynaklar
- Antropojenik Kaynaklardır.

2.1.1.1. Arseniğin Doğal Kaynakları

Arseniğin doğal olarak bulunduğu bazı örnekler şunlardır; toprak, bazı kaya türleri, özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerdir. Arsenik, rüzgar tarafından taşınan tozlar, yüzeysel akış ve yeraltına sızmadan ötürü havaya ve suya geçmektedir [3]. Yer kabuğunda bulunan arseniğin ortalama olarak kilogramda 6 mg olmak üzere toplam miktarının 4.01×10^6 kg olduğu tahmin edilmektedir. Deniz suyundaki arsenik derişimi 0.09-24 $\mu\text{g/L}$ arasında olup yüzeysel sularda ise bu değer 0.15 – 0.45 $\mu\text{g/L}$ arasındadır [4].

Kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeller arseniğin doğal kaynakları arasında gösterilebilir. Bunlara ek volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasında yer alır [5].

Doğal sularda arsenik oluşumu, akiferin jeokimyasal, hidrojeolojik ve jeolojik özelliklerine dayanmaktadır. Yeryüzündeki en önemli arsenik kaynağı sülfür mineralleridir. Arsenik içeren önemli mineraller arasında; As_2S_3 (orpiment), AsS (realgar), FeAsS , FeAs_2 , NiAs , CoAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ve Cu_3AsS_4 sayılabilir [6]. Arseniğin bir diğer önemli kaynağı ise arsenik ihtiva eden demir oksitlerdir [7]. Kütahya'da içme ve kullanma sularında ölçülen yüksek arsenik konsantrasyonlarının en önemli kaynaklarından birisi bölgede yer alan tersiyer çökellerdeki alünit, çört, kolemanit ve jips gibi minerallerdir. Ayrıca karbonatlı kayalar, kireçtaşı/dolomit ve travertendeki kırık zonlar boyunca oluşan realgar ve orpiment formundaki epitermal jipsler ve volkano-sedimanter istiflerdeki volkanik kayalar da önemli arsenik kaynakları arasında bulunmaktadır [8].

2.1.1.2. Arseniğin Antropojenik Kaynakları

Arseniğin antropojenik kaynakları oldukça çeşitli olup, arsenik içeren endüstriyel üretimler arasında ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri bulunmaktadır. Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasında sayılabilir [9].

Arseniğin antropojenik kaynakları arasında bazı insan aktiviteleri de vardır. Bunlar; zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının bilinçsizce kullanımı ve madencilik faaliyetleridir [10-11].

Arseniğin antropojenik kaynakları arasında pestisitler de mevcuttur. Arsenik içeren pestisitlerden kurşun arsenat ($Pb_3(AsO_4)_2$), kalsiyum arsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), magnezyum arsenat ($Mg_3(AsO_4)_2$), çinko arsenat ($Zn_3(AsO_4)_2$) ve çinko arsenit ($Zn(AsO_2)_2$) dünyada en çok kullanılanlarıdır [12]. Türkiye’de ise ruhsatı olan pestisitler arasında alüminyum fosfit ve bakır oksiklorit arsenik içeren aktif maddelere örnek olarak gösterilebilir [13].

2.1.2. Arsenik Maruziyeti

Arseniğe maruz kalma durumu;

- Akut
- Kronik olarak ikiye ayrılır.

2.1.2.1. Akut Arsenik Maruziyeti

Akut arsenik maruziyetinin belirtileri;

- Arseniğin miktarı,
- Alım zamanı
- Hastanın yaşı gibi birçok faktöre bağlıdır.

Akut arsenik maruziyeti esnasında, en fazla arsenik dağılımı karaciğer ve böbrekte olur, daha sonra ise beyindedir.

2.1.2.2. Akut Arsenik Zehirlenmesi

En önemli etkileri şunlardır;

- 70-180 mg arsenik öldürücüdür.
- Gastrointestinal bozukluklardır.
- Şiddetli karın ağrısı gözlenmektedir.
- Ağızda metalik bir tat hissedilmektedir.
- Boğazda sıkışma ve kusma gözlenmektedir.
- Düzensiz nabız gözlenmektedir.
- Solgun bir yüz, gözlerde çökme, soğuk ve ıslak bir cilt gözlenmektedir.
- Felç, koma ve ölümlerle sonuçlanabilmektedirler.
- Akut arsenik zehirlenmesinde cilt reaksiyonu çok az gözlenmektedir.

2.1.2.3. Kronik Arsenik Maruziyeti

Solunum yoluyla alınan arsenik, kronik arsenik maruziyetine neden olmaktadır. Kronik arsenik maruziyetine sebep olan bazı durumlara örnek vermek gerekirse; kömürün yakılmasıyla solunan gazın içindeki arsenik ve sigara dumanının içindeki arsenik gösterilebilir. Bunlardan daha da önemlisi yer altı ve içme sularından alınan arsenik kronik arsenik maruziyetidir.

2.1.2.4. Kronik Arsenik Zehirlenmesi

En önemli etkileri şunlardır;

- Deri, akciğer ve mesane kanseri,
- Nefeste sarımsak kokusu,
- Aşırı terleme,
- Kaslarda güç kaybı,
- Deride renk değişikliği,
- El ve ayaklarda his kaybı,
- Ayakta kangren (Blackfoot hastalığı).

Arsenik vücuda alındıktan sonra birçok farklı organı etkilemektedir [15]. Arsenik adsorblandığı zaman ilk önce karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha küçük arsenik maruziyetinde ise kas ve sinir dokusunda birikmektedir. Arsenik maruziyetinden iki veya dört hafta sonra, arsenik keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlamaktadır. Arseniğin vücuda ne kadar alındığı, nasıl alındığı ve maruz kalma sıklığı vücuttaki etkilerini belirlemektedir [16].

İçme suyunda bulunan arseniğe maruz kalmanın yan etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, kalp-damar hastalıkları, solunum hastalıkları, şeker hastalığı, ödem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük veya ölü doğum, erken doğumlar, halsizlik, zayıflama, uyuşukluk ve anemi sayılabilir [17].

2.1.4. Arsenik Arıtma Yöntemleri

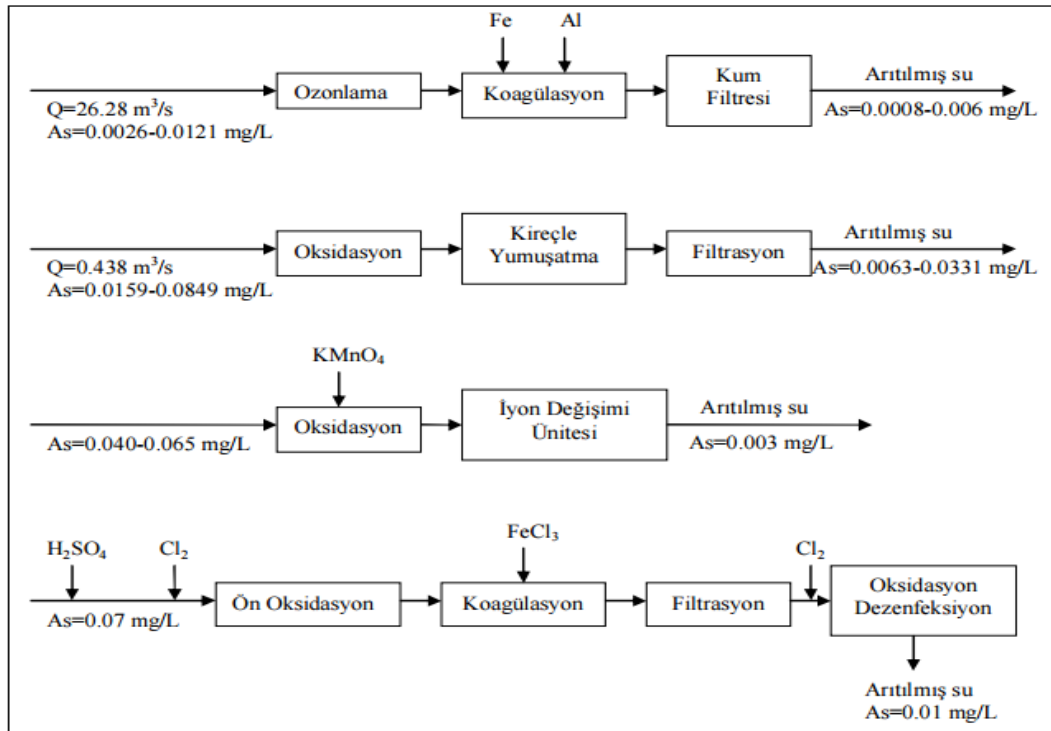
As(V), pH ı 2.2 nin üzerinde olan sulu ortamlarda negatiftir. Bu nedenle, As(V) pozitif metal hidroksitleri elektrostatik olarak çeker. Bu sebepten dolayı As(V), sudan nispeten daha kolay giderilir. As(III), pH değeri yaklaşık 9.0 a kadar olan sulu ortamlarda yüksüzdür ve As(V)'e göre daha zor giderilir. Bundan dolayı arsenik arıtımının yüksek verimli olabilmesi için bir ön arıtma prosesi kullanılmalıdır. Bu proses arsenitin arsenata oksidasyonunu sağlamaktadır. Bu yöntem potasyum permanganat(KMnO₄), sodyum hipoklorit(NaClO) ve hidrojen peroksit(H₂O₂) gibi kimyasal eklenmesi, ozonlama veya foto oksidasyon olabilir.

Sulardan arsenik giderimi için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında;

- Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme,
- Membran filtrasyon,
- Adsorpsiyon,
- İyon değiştirme,
- Geçirimli reaktif bariyer,
- Elektrokinetik, biyolojik ve bitkilerle arıtma sayılabilir [18].

Yukarıda verilen yöntemlerden; geçirimli reaktif bariyerler, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma yöntemlerinin uygulamaları hem daha düşük verim sağlar hem de uygulama açısından daha zordur. Bu sebeple, sulu ortamlardan arsenik gideriminde genellikle kullanılmazlar.

Sulu ortamlardan arsenik giderimi için en çok kullanılan yöntem koagülasyon ve flokülasyon yöntemidir. Demir ve alüminyum tuzları en çok kullanılan koagülantlardır. Arsenik giderimi için membran filtrasyon yöntemi, ters osmoz yöntemi, adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemleri de oldukça fazla olarak kullanılmaktadır [19].



Şekil 2.4. Dünyanın çeşitli bölgelerinde uygulanan arsenik arıtımı için örnek akım şemaları.

Arsenik giderimi için dünyanın çeşitli yerlerindeki farklı arıtma tesislerine ait akım şemaları Şekil 2.4 te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi farklı arıtma yöntemleri kullanılarak sulu ortamlardaki arsenik konsantrasyonu 10 µg/L'nin altına düşürülebilmektedir [9-20]. Biz bu çalışmamızda adsorpsiyon yöntemini kullanarak sulu ortamlardan arsenik giderimini inceleyeceğiz.

2.2. Adsorpsiyon

Katı veya akışkanların içinde bulunan moleküller her taraftan çekildikleri için, bu moleküllerde çekim kuvvetleri dengededir. Moleküllere etki eden bu çekim kuvvetleri, fazlar arası yüzeylerde farklılık göstermektedir. Bu nedenle maddenin konsantrasyonu ara yüzeye yakın bölgedeki bu yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın konsantrasyonundan farklıdır. Dolayısıyla, katının yüzeyine temas halinde olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş halde bulunan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulurlar. Katı maddenin yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon, bu yüzeydeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan madde, gaz veya sıvı halde olabilir.

Maddelerin konsantrasyonunun, katı yüzeyinde yığın konsantrasyonuna göre artışına “adsorpsiyon” denir. Yüzeyde tutunan maddeye “adsorplanan madde veya adsorbat” denir. Üzerinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Adsorpsiyon olayının tersi olarak adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde konsantrasyonun azalmasına “desorpsiyon” denir.

Adsorpsiyon, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre;

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim adsorpsiyonu olmak üzere üçe ayrılır.

İlk adsorpsiyon çeşidi olan fiziksel adsorpsiyonda, zayıf bağlar ve zayıf çekim kuvvetleri sonucunda etkileşim meydana gelir. Bu adsorpsiyon çeşidinde Van Der Waals kuvvetleri etkilidir.

İkinci adsorpsiyon çeşidi olan kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorbat ile adsorbent arasında oluşan kimyasal reaksiyon ve elektron alışverişi sonucunda meydana gelir.

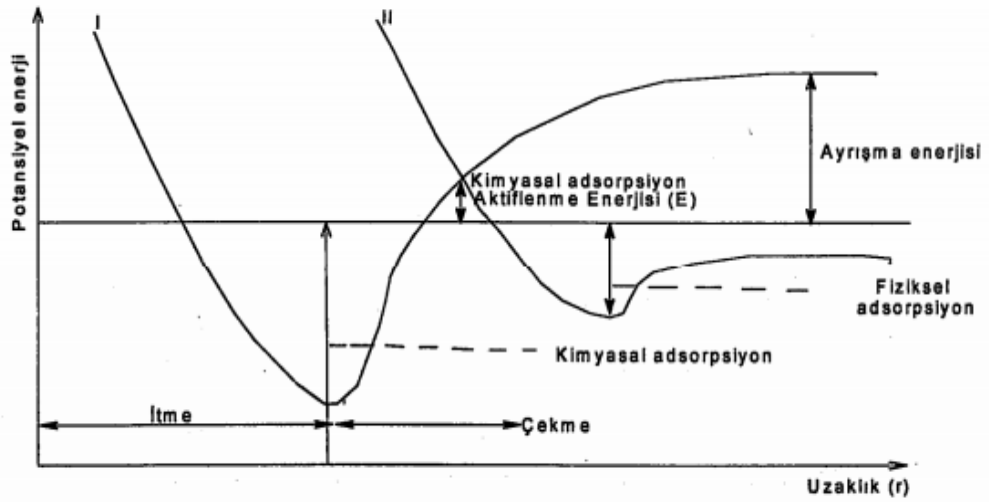
Fiziksel adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyondan farklı olarak bağ kuvvetleri moleküller arasındadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bağ kuvvetleri moleküller içindedir. Fiziksel adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük avantajı tersinir olmasıdır. Bu şu anlama gelir; fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken, kimyasal adsorbentin rejenere edilebilirliği ise etkileşimde olduğu adsorbata bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlıdır fakat fiziksel adsorpsiyonda etkileşim çok hızlı gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon enerjisinin düşük olmasının nedeni budur. Fiziksel adsorpsiyonda enerji hem tek tabakalı hem de çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonun ise enerjisi yüksek ve tek tabakalıdır.

Fiziksel adsorpsiyon, önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturur. Çünkü özellikle düşük konsantrasyon aralıklarında ayırmanın gerektiği durumlarda fiziksel adsorpsiyon tercih edilir. Belirli katıların karışım içerisindeki bazı maddeleri spesifik olarak adsorbe edebilme özelliği, ayırma işleminin temel prensibidir.

Endüstriyel uygulamalar arasında yer alan örnekler şunlardır;

- Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi,
- Gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması,
- Şeker çözeltisinin renginin giderilmesi,
- Organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması.

Bilhassa katı katalizör uygulamalarında, kimyasal adsorpsiyon oldukça önemli bir yere sahiptir.



Şekil 2.5. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Eğrileri

Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında olan çekime dayanan adsorpsiyon çeşidi değişim (Exchange) adsorpsiyonudur. Bu adsorpsiyon türünde, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile yüzeyin birbirlerini çekmesi önemlidir. Çapı küçük ve elektrik yükü büyük olan iyonların daha iyi adsorbe oldukları kabul edilir.

2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonda;

- Adsorbentin özellikleri,
- Yüzey etkileşimleri,
- Adsorbat ve çözücünün özellikleri
- Sistemin özellikleri
- Sıcaklık,
- pH
- Temas süresi en önemli etkenlerdir.

2.2.1.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon olayı, yüzey olayıdır. Adsorpsiyon derecesi ise spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Adsorplamada kullanılan alanın, toplam yüzey alanına oranına “spesifik yüzey alanı” denir.

Adsorbanın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı katı maddenin porozitesi ile orantılı olarak artar. Aktif alan, yüzey alanının parçacık şekline bağlı olarak değişmektedir [21].

2.2.1.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı

Adsorplama ani bir olaydır. Ayrıca adsorplama dengesi, büyük oranda çözünen maddenin çözünürlüğü tarafından kontrol edilir. Adsorpsiyonda, çözünen maddenin adsorplama derecesi ile çözünen maddenin çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır.

Çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların, adsorpsiyon olayı meydana gelmeden önce kırılması gerekmektedir. Adsorplama derecesi, çözünürlük derecesi ve çözünen-çözücü arasındaki bağ kuvvetlerinin artması ile düşer. Lundelius kuralı, birçok adsorplama olayının yarı kantitatif durumlarında uygulanır. Böyle durumlarda sadece Lundelius kuralı uygulanır.

2.2.1.3. pH

Adsorplama hızını etkileyen parametrelerden biri de çözeltinin pH ıdır. Çözeltinin pH ı birkaç durumda adsorpsiyonu etkiler. Kuvvetli bir şekilde adsorplanan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarından dolayı bu çözeltinin pH ı, daha zayıf adsorplanan diğer iyonların adsorplama prosesini engeller [22].

2.2.1.4. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları egzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle ters orantılı bir şekilde adsorplama dereceleri artar. Adsorplama olayındaki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının egzotermik bir reaksiyon olmasından kaynaklanabildiği gibi kristallenme reaksiyonlarından da kaynaklanabilmektedir. Bu sebepten ötürü sıcaklıkta gerçekleşen ufak değişiklikler, adsorpsiyonda önemli değişikliklere neden olmazlar.

Aktivasyon enerjisi (E_a), adsorplama hızının sıcaklığa bağıllığı olarak tanımlanabilir. Arrhenius eşitliğine göre, aktivasyon enerjisinin değerine bakılarak adsorpsiyon tipi belirlenebilir. Ayrıca enerji parametreleri yani ΔE_a , ΔH ve ΔS , su ve atık su arıtma sistemlerindeki adsorplama reaksiyonunu etkileyen önemli parametrelerdir. Bu parametrelerinde göz önünde bulundurulması gerekir [22].

2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerini oluşturan bağıntılar, adsorpsiyon dengesi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın birim kütlesindeki adsorbe olan kimyasal madde miktarı ile denge halindeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade eder. Buradan yola çıkarak, sabit sıcaklıkta çözeltinin denge basıncı veya konsantrasyonu ile adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkiden oluşan bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir.

Adsorbanın yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge kurulur. Bu denge kuruluncaya kadar adsorpsiyon olayı devam eder. Adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda artık bir değişiklik olmaması adsorpsiyon dengesinin kurulduğunu gösterir.

Çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu arttıkça veya azaldıkça adsorpsiyon izotermi fonksiyonları da orantılı olarak değişir. Adsorpsiyon modellerinin oluşturulması ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması için denge izotermilerinden yararlanılır. Denge izotermi burada önemli rol oynar.

Genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Çünkü bazısı bir modele uyarken diğerine uymayabilir. Günümüzde, genellikle belirlenmiş modeller kullanılır. Çalışmalar, çözültide adsorban veya adsorbatın değiştirilmesi üzerine kurularak bu belirlenen modeller yardımıyla gerçekleştirilir. En fazla kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir [21; 23].

Adsorpsiyon kapasitesi aşağıda verilen eşitlikle hesaplanabilir.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Burada;

C_0 ve C_e : Başlangıç ve denge konsantrasyonları (mg/L)

V: Deney hacmi (L)

m: Adsorbent miktarı (g) dir.

Adsorpsiyon izotermi, miktarı bilinen bir adsorbent ile değişik konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltilerinin denge hali olarak tanımlanabilir. Sıcaklık her zaman sabittir ve çözeltilerin optimum olduğu sıcaklıkta çalışılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbe olan maddenin konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbe olan maddeye olan konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyon ile artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir.

2.2.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterminde, adsorbe olan maddenin başlangıçtaki konsantrasyonu ile adsorpsiyon doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasına ulaşıldığında, çözeltilerin yüzeyi tek tabaka ile kaplanır ve adsorbat miktarı sabit kalır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur.

Adsorbe olan maddenin konsantrasyonu ve çözeltilerin yüzeyi üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Yüzeydeki adsorplanan molekül sayısı ile ise desorpsiyon hızı doğru orantılıdır.

Langmuir eşitliği aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$$

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$$

Langmuir eşitliğini doğrusal şekilde yazacak olursak;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

Q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu tam olarak açıklayamaz. Homojen bir adsorpsiyon olan Langmuir izoterminde her molekülün aktivasyon enerjisi eşittir.

Düşük konsantrasyonlarda, Henry yasasının uygulandığı durumlarda C_e çok küçüktür. O yüzden;

$$q_e = K_L \cdot C_e$$

şeklinde olur.

Adsorpsiyonun elverişliliğini ölçmek için boyutsuz dağılma sabiti (R_L) hesaplanır. Dağılma sabitinin 0 ile 1 arasında bir değer alması, adsorpsiyonun elverişli olduğunu belirtir [23; 24; 25; 26].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

b (a_L) : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltildeki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 2.1 de dağılma sabiti değerlerine karşılık adsorpsiyonun elverişliliği sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.1. Adsorpsiyon Elverişliliği Tablosu

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Langmuir izoterminde;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon olayı aynı mekanizma üzerinden yürür ve her adsorbe edilen yapının aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz [27].

2.2.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon olayını ifade eden deneysel bir denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre, bir adsorban yüzeyi, üzerinde bulunan farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur [28].

Bu izoterm de Langmuir izoterminden yola çıkmıştır. Langmuir izotermi üzerinden bazı geliştirmeler yapılarak Freundlich eşitliği elde edilmiştir.

Bu eşitliğin Langmuir eşitliğine göre en büyük dezavantajları şunlardır;

- Henry kanunu, düşük konsantrasyonlarda uygulanamaz
- Denge haline geldikten sonra sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

Çözeltilerin adsorpsiyonunun açıklanabilmesi için Freundlich aşağıdaki eşitliği geliştirmiştir [29];

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır ve eşitlik doğrusal hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğinin çizilmesiyle K_F ve n sabitleri hesaplanır. Grafikte eğilim çizgisinin y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve bu çizginin eğimi de $1/n$ 'i verir. n değerinin 1 den büyük olması, adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu gösterir [30].

Hangi izotermin söz konusu adsorpsiyonu daha iyi açıkladığını bulmak için deneysel olarak elde edilen bütün veriler, tüm izoterm denklemlerine uygulanılarak grafik çizilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bunun yanında bazı durumlarda ise adsorpsiyon bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir.

2.3. Adsorbanlar

2.3.1. Ponza

- Ponza, volkanik bir cam yapısındadır.
- Genelde açık renkli olurlar. Beyaz, krem, mavi ve griye kadar çeşitli renklerde olurlar. Doğada bu renklerin yanı sıra yeşil, kahverengi ve siyah olarak da bulunabilirler
- Volkanik faaliyetler sonucu oluşurlar.
- Gözenekli bünyelerinde kristal suyu içermezler ve genellikle riyolit kompozisyonu ihtiva eden kayalardır.
- Kimyasal bileşimi; %60 -70 SiO₂, %13 – 15 Al₂O₃, %1 – 4 Fe₂O₃, %1 – 2 CaO, %1 – 2 MgO, %2 – 5 Na₂O, %3 -4 K₂O olup eser miktarda TiO₂, SO₃ ve Cl içerir [31].



Şekil 2.6. Ponzanın Yapısı

- Beyaz ve kirli beyaz renkte olanlar asidik olanlardır ve bazik ponzaya göre daha yaygın bulunurlar. Asidik ponzanın yoğunluğu 0.5-1 gr/cm³ arasında değer alır.
- Bazik ponza ise Türkçede bazaltik ponza olarak bilinen kahverengi, siyahımsı renkte ponza türüdür. Yabancılar bu ponza türüne ‘Scoria’ derler. Bazik ponzanın özgül ağırlığı 1-2 gr/cm³ dür.
- Ponza çok gözenekli bir yapıda olduğundan dolayı ısı ve ses geçirgenliğini düşürür. Ponzanın bu özelliği inşaat sektöründe yaygın olarak kullanımını sağlar. Türkiye’de üretilen ponzanın %90 kadarı inşaat sektöründe kullanılır.

- Aşındırıcı sanayiide ponza oldukça yaygın şekilde kullanılır. Hafif aşındırıcı olarak sınıflandırılan ponza, gerek doğal gerekse yapay madeni eşyaları ve gümüş gibi yumuşak metalleri cilalamakta kullanılır.
- Ponzanın kimyasal ve fiziksel özellikleri, tekstil sanayiinde büyük önem taşır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına “spektroskopi” denir. Sözüünü ettiğimiz bu madde; çekirdek, atom veya molekül olabilir.

Bir madde, üzerine düşürülen UV ışınlarından radyo dalgalarına kadar olan çok çeşitli dalga boylarındaki ışınların hepsini absorplayamaz ancak bazılarını absorplayabilir. Atomlar ışını absorplayarak, temel enerji seviyesinden kararsız enerji seviyesine geçerler. Temel haldeki atom sayısı, absorpsiyon miktarını belirler. Maddelerin yapısını, konsantrasyonunu ve diğer özelliklerini tayin edebilmek için maddenin bu özelliğinden yararlanırız. Element miktarının saptanması için atomik absorpsiyon spektroskopisi yaygın olarak kullanılır. AAS ile 70 kadar elementin tayini yapılabilmektedir [32].

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

2.5.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlara “ışık kaynakları” denir. Atomun absorpsiyon hatlarının, AAS de kullanılan ışık kaynaklarının emisyon hatlarına eşit veya daha geniş olması gerekir. Yani bu cihazda kullanılan ışık kaynaklarının emisyon hatlarının daha dar olması istenmektedir. Emisyon hattı genişledikçe absorbans değerleri azalacağından dolayı geniş emisyon hattına sahip bir ışık kaynağı kullanılması önerilmez.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan başlıca ışık kaynakları;

- Çok ve tek elementli oyuk katot lambaları,
- Yüksek ışımalı oyuk katot lambaları,
- Buhar boşalım lambaları,
- Elektrotsuz boşalım lambaları,
- Alev ve sürekli değişim kaynakları sayılabilir.

Bu ışık kaynaklarından en genel kullanılanları oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır[33].

2.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, alçak basınç altında neon(Ne) veya argon(Ar) gibi asal bir gazla doldurulmuş ve silindir biçiminde olan ışık kaynaklarıdır. Bu lambada kullanılan katot, oyuk ve silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır. Lamba içindeki asal gaz atomları, katot ile anot arasında 100 ile 400 V arasında bir gerilim uygulanırsa iyonlaşır ve bu sayede ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Oluşan iyon ve elektronlar, katoda çarparlar. Daha sonra bu iyon ve elektronlar maddenin yüzeyindeki metal atomlarını koparır ve bu atomları uyarırlar. Uyarılan metal atomları temel hale döner ve bu esnada katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık kaynakları arasında, oyuk katot lambaları en yaygın kullanılan kaynaklarıdır. Çalışılan her bir element için o elemente ait oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

2.5.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, uçucu ve 200 nm den küçük ya da 200 nm ye eşit dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Oyuk katot lambalarına göre ışık şiddetleri birkaç kat daha fazladır.

2.5.1.3. Sürekli Işık Kaynakları

Sürekli ışık kaynakları arasında;

- Hidrojen veya döteryum lambaları,
- Yüksek basınçlı ksenon lambaları gösterilebilir.

Bu lambalar çok iyi kararlılık gösterirler. Ayrıca ışıma yaptıkları dalga boyu aralığı çok geniş olduğundan dolayı, analizi yapılacak her bir element için o elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambası kullanılmasına gerek kalmaz. Fakat atomların absorpsiyon yaptıkları frekans aralığı çok dardır. Sürekli ışık kaynağının ise yaydığı ışımının dalga boyu aralığı oldukça geniştir. Bu ışık kaynağı tarafından yayılan ışımının, atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçük olduğundan dolayı sürekli ışık kaynakları atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok fazla kullanılamazlar [34].

2.5.2. Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon olayındaki en kritik işlem, aynı zamanda atomlaştırıcıların en önemli görevi olan, örnekteki molekül veya iyonların temel enerji seviyesindeki element atomlarını oluşturmasıdır. Eğer atomlaşma etkinliği başarılıysa o absorpsiyon olayına da başarılı diyebiliriz. Ayrıca çalışılan elementin tayin duyarlılığı ne kadar yüksekse, atomlaşma derecesi de o kadar yüksektir [34].

Atomlaştırıcılar, alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.5.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar da, örnek bir alev yardımıyla element atomlarına ayrılır. Bu atomlaştırıcı çeşidinde alev, çok çeşitli yanıcı ve yakıcı olan gazların yakılmasıyla elde edilir. Bu atomlaştırıcılarda uygun alev başlıkları kullanılır. Yaygın olarak, hava, N₂O ve O₂ gibi gazlar yakıcı gaz olarak, doğalgaz, bütan gazı, H₂ ve C₂H₂ gibi gazlar da yanıcı gaz olarak kullanılırlar.

Tablo 2.2 de bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları verilmiştir.

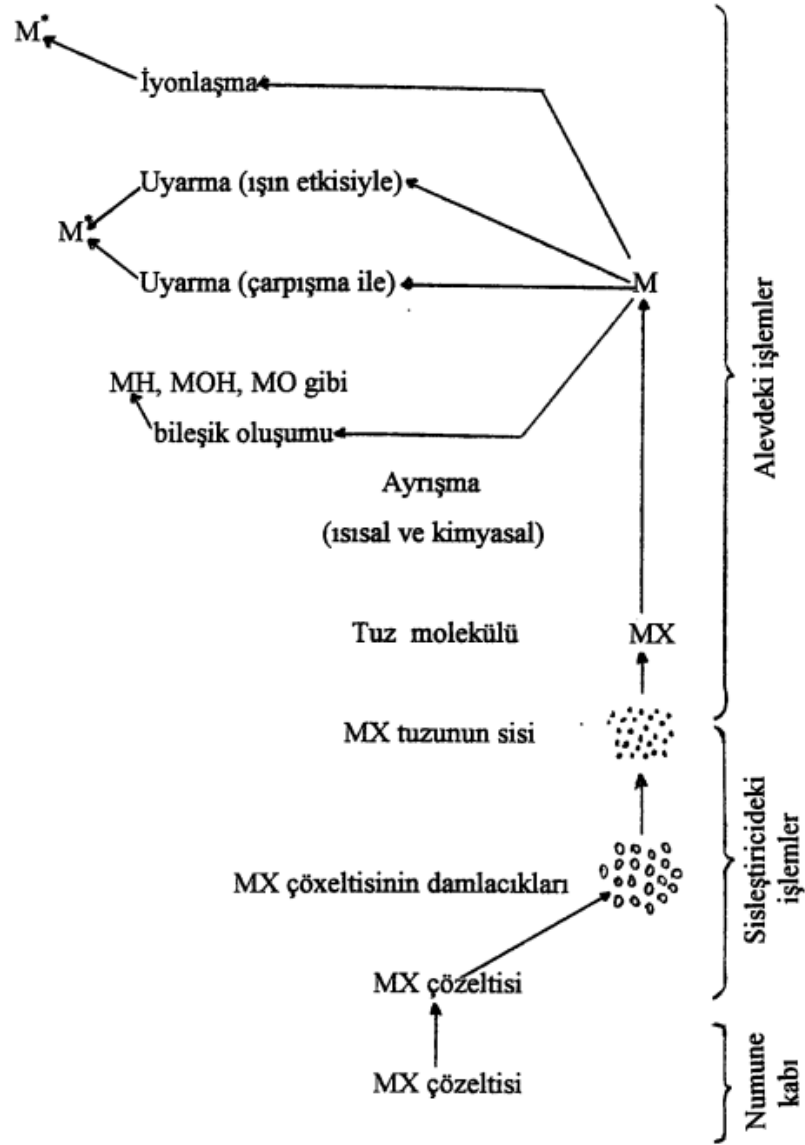
Tablo 2.2. Bazı Alev Türlerinin Sıcaklıkları Ve Yanma Hızları

Gaz Karışımı		Yanma Hızı (cm/s)	Alev Sıcaklığı (°C)
Yakıcı	Yanıcı		
Hava	Doğalgaz	55	1840
Hava	Metan	70	1875
Hava	Propan	80	1930
Hava	Hidrojen	440	2045
Hava	Asetilen	160	2300
N ₂ O ₂	Asetilen	180	2750
Oksijen	Hidrojen	1150	2660
Oksijen	Siyanojen	140	4500
Oksijen	Asetilen	2480	3100

Alevli atomlaştırıcılarda, aleve havalı bir sisleştirci ile püskürtülen çözeltinin aleve ulaşmasıyla beraber atomlaşma olayı başlar. İlk olarak çözücü buharlaştıktan sonra çözelti damlacıkları kurur ve bu sayede katı tanecikler oluşur. Burada kuruyan çözelti damlacıklarının büyüklüğü ve çözücünün türü buharlaşma hızını etkileyen iki faktördür [35].

Katı tanecikler, bazı değişikliklere uğrarlar. Bu değişiklikler alevin sıcaklığına bağlıdır. Alevli atomlaştırıcılar da, anorganik maddeler ya birbirleriyle ya da alevin içindeki gazlar ile reaksiyona girerler. Organik maddeler ise yanarlar. Çözeltideki tanecikler buharlaştıktan sonra, ortamda oluşan gaz molekülleri sıcaklığın da etkisiyle atomlarına ayrılırlar. Bu ayrışma olayı bir denge reaksiyonudur ve bu reaksiyona paralel olarak yürüyen birçok farklı reaksiyon söz konusu olduğundan dolayı alevdeki olaylar çok komplekstir.

Şekil 2.7 de alevde meydana gelen olaylar verilmiştir.



Şekil 2.7. Alevde Meydana Gelen Olayların Şematik Olarak Gösterilmesi

Alevli atomlaştırıcılarda, farklı gaz karışımları ve bu gazlara uygun alev başlıkları kullanılır. Buradaki amaç, gazların akış hızına nazaran alev başlığı içindeki alevin yayılma hızının daha hızlı olmasını sağlamaktır [34].

AAS' de en çok kullanılan alev, hava/C₂H₂ alevidir. Bu alev hem uygun ortamı sağlar hem de atomlaşma için yeterli sıcaklığı sağlar. Bazen iyonlaşmalar ortaya çıkar. Bu iyonlaşmalara çok dikkat edilmedilir. Bu alevin, geniş bir spektral aralıkta geçirgen olduğu ve absorpsiyon yaptığı dalga boyunun 230 nm' nin altında olduğu görülmektedir. Ayrıca bu alevin emisyonu da çok düşüktür. Bundan dolayı birçok element için uygundur.

Yaklaşık 30 kadar element çok kararlı oksit oluşturmaları sebebiyle hava/C₂H₂ alevi kullanılarak tayin edilemez. Kontrolü zor olan çok sayıda girişimin ortaya çıktığı yakıtça zengin hava/C₂H₂ alevinde Molibden (Mo), kalay (Sn) ve özellikle krom (Cr) un tayini çok zordur.

Alevli atomlaştırıcılardaki en büyük gelişme, N₂O/C₂H₂ alevinin Willis tarafından bulunuşu sayılabilir. Bu sıcak alev, hava/C₂H₂ alevinde tayin edilemeyen bütün metaller için istenilen kimyasal, termal ve optik çevreyi sağlamaktadır. Bu alevin girişimsiz olduğu, birçok araştırmacının yaptığı çalışmalar sonucunda bulunmuştur. N₂O/C₂H₂ alevi iki dezavantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, pek çok element bu sıcak alevde iyonlaşırlar. Bu sebepten ötürü, bu elementler indirgen özellik gösterirler. İkincisi ise alev bağıl olarak kuvvetli emisyonla sahiptir. İyonlaşma girişimi halledilebilir bir girişimdir fakat emisyon ara sırada olsa, gerçek zorlukların ortaya çıkmasına sebep olabilir. Tüm bu dezavantajlara rağmen, kararlı oksit oluşturan elementlerin analizinde N₂O/C₂H₂ alevinin üstünlüğü kesindir[34].

2.5.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, numunenin atomlaştırılmasında çoğunlukla alev kullanılır. Fakat alevli atomlaştırıcılarda, numunelerin ekonomik olarak kullanılma zorluğu ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamalar gibi bazı dezavantajlar vardır. Bu yüzden alev yerine elektrotermal yani alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcıların, duyarlılık ve gözlenebilme sınırları daha iyidir.

Elektrotermal atomlaştırıcılar,

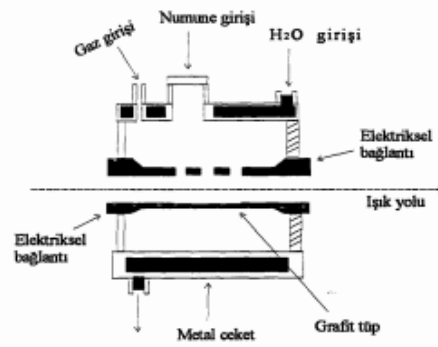
- Isıtılan grafit fırınlar ve flamanlar,
- Numune kayıkçıları ve metal flamanları şeklindeki atomlaştırıcılardır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı, aleve nazaran daha zor ve pahalıdır.

En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar, numunenin konulacağı küçük bir deliğin bulunduğu 20–30 mm uzunluğunda ve 5–10 mm çapında karbon veya grafitten yapılmış tüplerdir. Bunlara grafit fırınlar denir ve uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (birkaç yüz amper) çok hızlı bir şekilde ısıtılırlar. Bu sayede atomlaşma için gerekli sıcaklık sağlanmış olur.

İlk kez bir Rus bilim adamı olan B.V.L. 'un tarafından geliştirilen ve uygulanan grafit fırın, ortası delik grafit bir silindirden oluşan bir tüptür. Bu tüpün içi tantalyum ile kaplıdır. Numune, ayrı bir grafit elektrot üzerine yerleştirilip kurutulduktan sonra elektrotla birlikte fırının deliğine getirilir ve fırının iki ucundan güç uygulanarak numunenin atomlaştırılması sağlanır.

Daha sonra bu tasarım birçok kimse tarafından da geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kullanılanı Massmann tipi grafit fırınlardır. En önemli farkı, numunenin bir mikropipet vasıtasıyla fırının içerisine konulmasıdır.



Şekil 2.8. Massmann Tipi Grafit Fırın

Grafit fırınlarda, yüzeyden sürekli inert bir gaz geçirilir. Bunun amacı oksidasyonu önlemek ya da en aza indirmektir. Genelde bu işlem için, argon ve azot gazları kullanılır. Argon gazı, reaksiyon vermemesi ve UV ışınını absorplamaması nedeniyle daha çok tercih edilir. Burada kısmen kapalı bir ortam olmasından dolayı, atomların daha uzun süre ortamda kalmaları alevsiz atomlaştırıcıların en önemli özelliğidir. Bu sayede hassasiyet de artmış olur.

Elektrotermal atomlaştırıcıların duyarlılığı, alevli atomlaştırıcılara göre 104-105 kat daha fazladır. Elektrotermal atomlaştırıcılarda;

- Çok az numune kullanılır
- Aleve püskürtülmesi zor olan yoğun sıvılar kolayca analiz edilebilir
- Sinyal/gürültü oranı büyüktür
- Atomik buharın analitik hacim içindeki alıkonma süresi büyüktür

Elektrotermal atomlaştırıcıların da bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- Pahalı olmaları,
- Aleve göre kesinliğin iyi olmaması. Yani tekrarlanan analizlerde aynı sonucun elde edilmemesi,
- Girişimlerin daha fazla olmasıdır.

Her seferinde atomlaştırıcıya aynı miktarda numune vermek zordur. Bu sebeple burada kesinlik iyi değildir. Kesinliğin iyi olmamasının bir diğer sebebi ise örnek miktarının az ve sıcaklığın sabit olmamasıdır. Elektrotermal atomlaştırıcı elektrikle çalıştığı için de optimizasyonu zordur.

2.5.3. Monokromatörler

Spektrofotometrelerde, örneğe gelen veya örnekten geçen ışığın spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlara “monokromatörler” denir. Tüm aletlerde monokromatörlerin görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörün temel görevi, çalışılan elementin analiz hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Yapılan deneyler 0,2 nm' lik bant genişliğinin pratikte bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır.

2.5.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar;

- Işığa duyarlı bir katot (fotokatot),
- Ard arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot (emisyon katodu)
- En sonda da bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

Katot, Cs-Sb alaşımı gibi kolay iyonlaşan bir materyal ile kaplanmıştır. Monokromatörden gelen bir foton, fotokatot yüzeyine çarptığında bir elektron koparır. Daha sonra bu elektron birinci dinoda doğru çekilir ve uygulanan gerilimle orantılı bir kinetik enerji ile ona çarpar. Bunun sonucunda ise birinci dinot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarptıklarında çok daha fazla sayıda elektron fırlatırlar ve bu işlem böylece sürer gider. Bütün bu işlemler 5 ns civarında gerçekleşir ve sonunda 1 mA lik bir akım oluşur. Dedektöre yazıcı bağlanabildiği gibi bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişimde okunabilir[36].

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Araştırma materyali olarak ponza ve modifiye edilmiş ponza kullanıldı. Ponza taşı FeCl_3 ve $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ ile modifiye edildi.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Stok As(III) çözeltisi Sigma marka As_2O_3 ve Merck marka NaOH ve HCl kullanılarak hazırlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan tamponlar ise Merck marka CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 ve NH_3 ile hazırlanmıştır.

Adsorban olarak kullanılan ponza piyasadan temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.2.1. FeCl_3 ile Muamele Edilmiş Ponzanın Hazırlanması

Öncelikle 0.5M FeCl_3 çözeltisi hazırlanmıştır. 0.5M FeCl_3 çözeltisi hazırlamak için; 33.7875 ± 0.0002 gram $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 250 mL lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır. 100 mL 0.5M FeCl_3 + 10 gram elenmiş ponza 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

3.1.2.2. FeCl_3 + NaOH ile Muamele Edilmiş Ponzanın Hazırlanması

Öncelikle yukarıda belirtildiği şekilde 0.5M lık FeCl_3 çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL 0.5M FeCl_3 + 50 mL 0.2M NaOH + 10 gram ponza ile 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

3.1.2.3. Stok As(III) Çözeltisinin Hazırlanması

1000 mg/L stok As(III) çözeltisinin hazırlanması için $0,3301 \pm 0,0002$ g As_2O_3 tartılmıştır. As_2O_3 çözüne kadar %10'luk NaOH ilave edildikten sonra derişik HCl çözeltisi ile asitlendirilmiştir. Daha sonra 250 mL'lik balon jöjeye alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

3.1.2.4. Ara Stok As(III) Çözeltilerinin Hazırlanması

- 100 mg/L As(III) ara stok çözeltisini hazırlamak için As(III) stok çözeltisinden 5 mL alınmış ve saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir.
- 10 mg/L As(III) ara stok çözeltisini hazırlamak için 100 mg/L As(III) ara stok çözeltisinden 5 mL alınmış ve saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir.
- 1 mg/L As(III) ara stok çözeltisini hazırlamak için 10 mg/L As(III) ara stok çözeltisinden 5 mL alınmış ve saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir.
- 0,1 mg/L As(III) ara stok çözeltisini hazırlamak için 10 mg/L As(III) ara stok çözeltisinden 5 mL alınmış ve saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir.

3.1.2.5. Standart As(III) Çözeltilerinin Hazırlanması

1, 5, 10, 15, 20 µg/L'lik standart As(III) çözeltilerini hazırlamak için, 0,1 mg/L'lik As(III) ara stok çözeltisinden 0,5, 2,5, 5, 7,5 ve 10 mL alınmış ve 50'şer mL'ye seyreltilmiştir.

3.1.2.6. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.2.6.1. CH₃COOH / CH₃COO⁻ Tamponunun Hazırlanması

İyonik şiddeti 0,1M olacak şekilde teorik olarak pH ı 4.0 olan asetat tamponu hazırlamak için 149 mL 0,1M sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O) ve 851 mL 0,1M asetik asit (CH₃COOH) karıştırılmıştır. Hazırlanan tamponun pH ı pH metre ile kontrol edilerek, asetik asit veya sodyum asetat çözeltileri yardımıyla 4.0 a ayarlanmıştır.

- 0,1M asetik asit (CH₃COOH) çözeltisinin hazırlanması; %99,5' lik CH₃COOH (d= 1,05 g/mL) çözeltisinden 5,75 mL alınarak 1 L'lik balon jøjeye alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.
- 0,1M sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O) çözeltisinin hazırlanması; 13,6080 ± 0,0002 g NaCH₃COO.3H₂O bir miktar saf suda ile çözüldükten sonra 1 L'lik balon jøjeye alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

3.1.2.6.2. $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ Tamponunun Hazırlanması

İyonik şiddeti 0,1M olacak şekilde teorik olarak pH ı 7.0 olan fosfat tamponu hazırlamak için 612 mL 0,1M potasyum dihidrojenfosfat (KH_2PO_4) ve 388 mL 0,1M potasyum monohidrojen fosfat (K_2HPO_4) alınarak karıştırılmıştır. Hazırlanan tamponun pH ı pH metre ile kontrol edilerek, KH_2PO_4 veya K_2HPO_4 çözeltileri ilave edilerek pH ayarlanmıştır.

- 0,1M potasyum dihidrojenfosfat (KH_2PO_4) çözeltisinin hazırlanması; 13,6085 g \pm 0,0002 g KH_2PO_4 bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'lik balon jøjeye alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.
- 0,1M K_2HPO_4 çözeltisinin hazırlanması; 8,7088 g \pm 0,0002 g K_2HPO_4 bir miktar saf suda çözüldükten sonra 500 mL'lik balon jøjeye alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

3.1.2.6.3. $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ Tamponunun Hazırlanması

pH ı 9.0 olan $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponu hazırlamak için 500 mL 0,2M NH_3 çözeltisi 0,5M HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sırasında çözelti pH ı pH metre ile kontrol edilerek 9.0 a ayarlanmış ve üzeri saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde iyonik şiddeti 0,1M ve pH ı 9.0 olan $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponu hazırlanmış olmuştur.

- 0,2M NH_3 çözeltisinin hazırlanması; derişik NH_3 (d=0,91 g/mL, %26 (a/a)'lık)'den 7,2 mL alınmış ve balon jøjede 500 mL'ye tamamlanmıştır.
- 0,5M HCl çözeltisinin hazırlanması; derişik HCl (d=1,19 g/mL, %37 (a/a)'lık)'den 10,4 mL alınmış ve balon jøjede 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.1.2.7. As(III) Analizi İçin Gerekli Olan Çözeltilerin Hazırlanması

3.1.2.7.1. %1 lik NaBH_4 Çözeltisi

1 g NaBH_4 % 0,5'lik NaOH çözeltisinde çözümlenerek, aynı çözeltiyle 100 mL'lik hacme tamamlanmıştır. Bu çözelti her analiz için taze olarak hazırlanmıştır.

3.1.2.7.2. 6M HCl Çözeltisinin Hazırlanması

50 mL saf su üzerine 50 mL derişik HCl ($d=1,19$ g/mL, %37'(a/a) lik) ilave edilerek yaklaşık 100 mL çözelti elde edilmiştir.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Varian SpektraAA FS 220 model atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı ve hidrür oluşturma sistemi olarak Varian VGA 77 model sürekli akış analiz sistemi kullanılmıştır. Arsenik analizinde kullanılan, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve sürekli akış hidrür sistemi Şekil 3.1.'de görülmektedir.

Tüm çözelti pH'ları Hana Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan saf su Milipore Elix 5 cihazından elde edilmiştir.



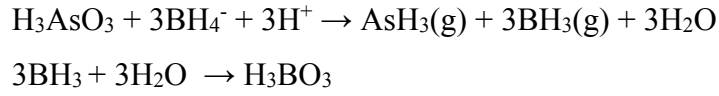
Şekil 3.1. Arsenik Analizinin Yapıldığı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ve Sürekli Akış Hidrür Sistemi

3.2. Yöntem

Aşağıda bahsedeceğimiz adsorpsiyon denemeleri batch yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Arsenik tayininde hidrür oluşturmali atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu yöntemde, As(III) direkt olarak NaBH₄ ile asidik ortamda Arsin gazına (AsH₃) dönüştürülmüştür. Daha sonra inert bir taşıyıcı gaz olan N₂ yardımıyla kuvars tüp atomlaştırıcıya gönderilmiştir ve asetilen-hava alevinde 193,7 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür.

Arsenik (III) tayininde hidrür oluşumuna ait reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir;



3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Adsorbanların Hazırlanması

Piyasadan satın alınan ponza taşı 100 meshlik elekten geçirilerek boyutlandırılmıştır. Daha sonra yapısındaki yabancı maddelerin giderilmesi amacıyla saf su ile yıkanmış ve bir doğrudan kullanılmak üzere kurutulmuştur. Geri kalan kısmı ise FeCl₃ ve NaOH+FeCl₃ ile iki ayrı şekilde modifiye edilerek kullanılmıştır.

3.3.2 Adsorpsiyon İşlemleri

Çalışmamızda, adsorpsiyon denemeleri batch sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 100 mL'lik beherlere, hazırlanan adsorbanların her birinden 0,5000 ± 0,0002 g alınıp üzerine 50 mL hacimde 50 mg/L'lik As³⁺ çözeltileri eklenip manyetik karıştırıcı yardımıyla belirli sürelerde karıştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve As(III) konsantrasyonu gibi parametreler sırasıyla denenmiştir. Çıkan sonuçlara göre şartlar optimize edilmiştir.

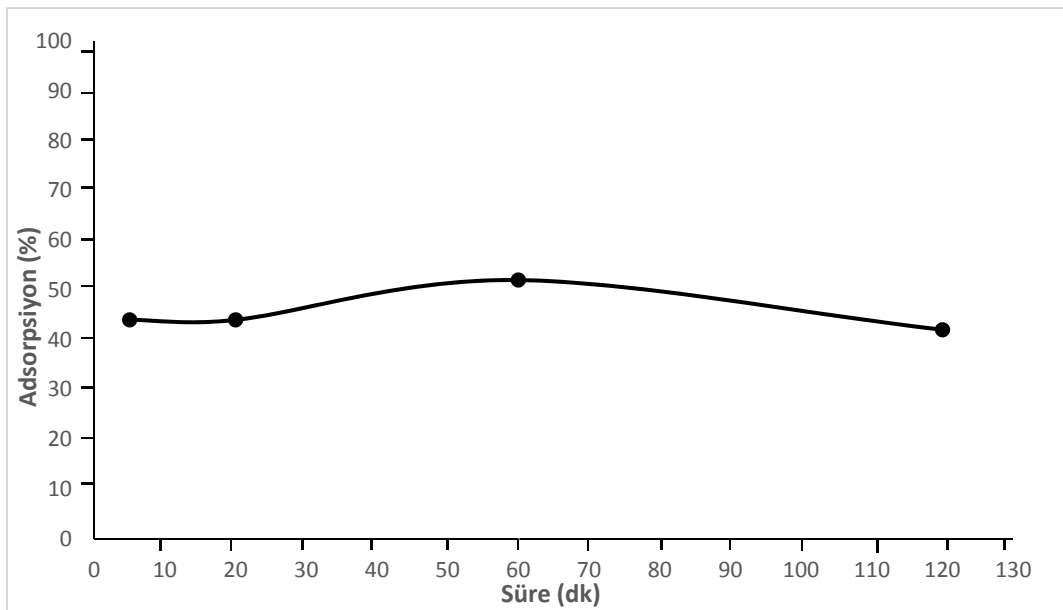
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında, modifiye edilmemiş ponza ve FeCl_3 ve $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ ile modifiye edilmiş ponza kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sulardan arsenik giderimi amaçlanmıştır [37]. Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden; temas süresi, sıcaklık, pH ve konsantrasyon parametrelerine göre denemeler yapılmıştır. Aşağıda bütün denemelerin ayrı ayrı değerleri ve grafikleri verilmiş hesaplamaları yapılmıştır.

4.1. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi çalışmaları için 5, 10, 20, 30, 60 ve 120 dk lık süreler belirlenmiştir. 0,5'er g adsorban (ponza, FeCl_3 + ponza, FeCl_3 + NaOH + ponza) üzerine 50 mg/L lik As^{3+} çözeltisinden 50'şer mL eklenerek verilen sürelerde karıştırma yapıp çözeltiler süzölmüştür. Hazırlanan çözelti $\mu\text{g/L}$ düzeyine seyreltilmiştir. Daha sonra 1, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g/L}$ lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Şekil 4.1 de modifiye edilmemiş ponza için zamana bağlı %Ads. değişim eğrisi verilmiştir.



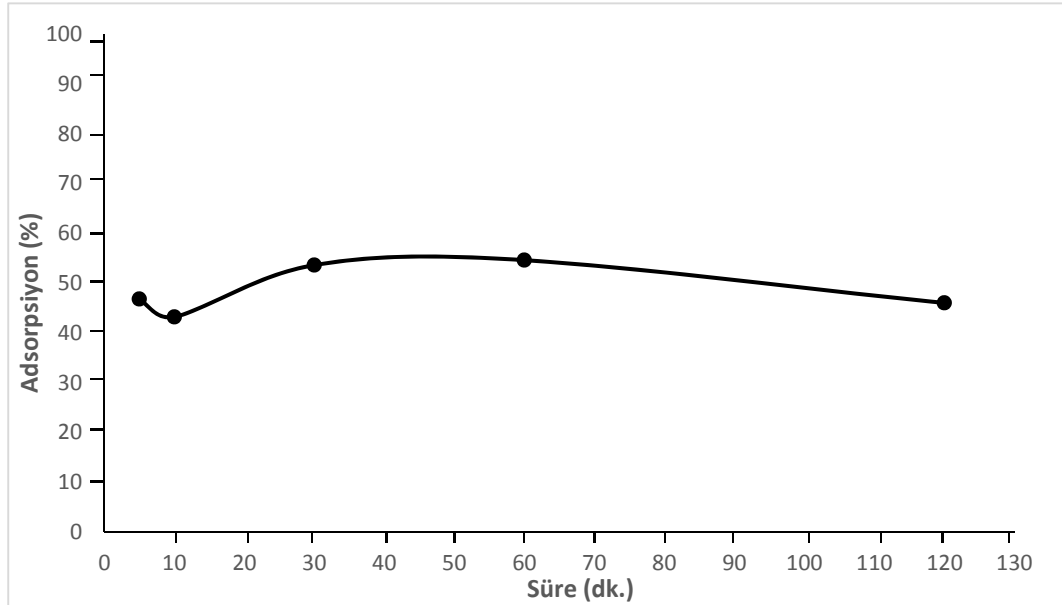
Şekil 4.1. Ponza İçin Temas Süresi Grafiği

Tablo 4.1 de modifiye edilmemiş ponza için zamana bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, modifiye edilmemiş ponza için optimum temas süresi “60 dk” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Ponza İçin Temas Süresi Değerleri

Süre (dk)	C_e (mg/L)	q_e (mg As^{+3} /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
5	1,27	2,21	44,0
10	-	-	-
20	1,27	2,16	44,0
30	-	-	-
60	1,20	2,59	52,0
120	1,45	2,09	42,0

Şekil 4.2 de $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş ponza için zamana bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



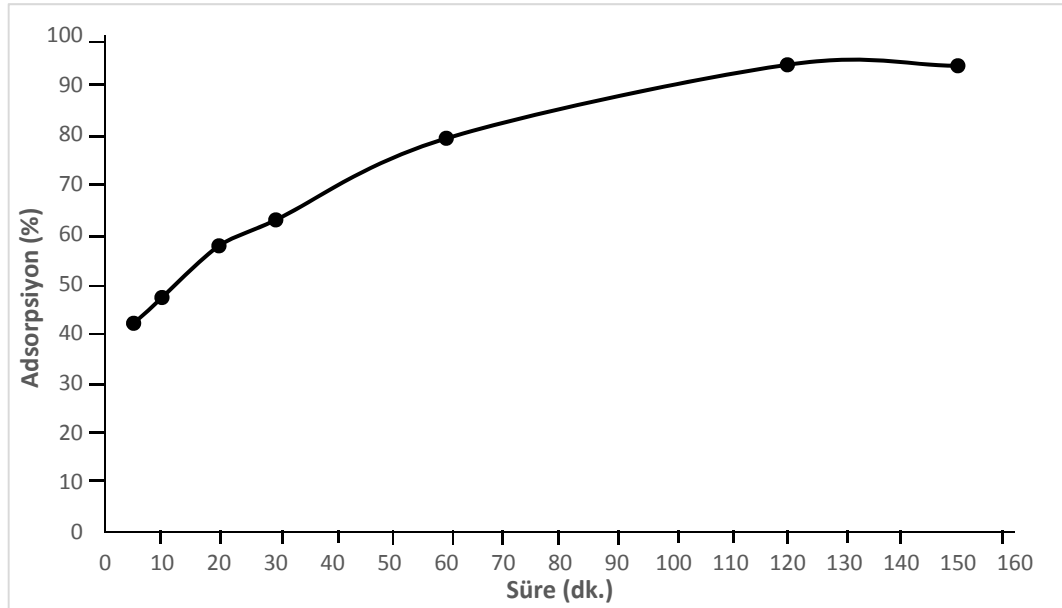
Şekil 4.2. $FeCl_3$ + Ponza İçin Temas Süresi Grafiği

Tablo 4.2 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için zamana bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum temas süresi “60 dk” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. FeCl₃ + Ponza İçin Temas Süresi Değerleri

Süre (dk)	C _e (mg/L)	q _e (mg As ⁺³ /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
5	1,33	2,35	46,8
10	1,42	2,16	43,2
20	-	-	-
30	1,16	2,68	53,6
60	1,14	2,73	54,6
120	1,35	2,31	46,0

Şekil 4.3 te NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için zamana bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.3. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Temas Süresi Grafiği

Tablo 4.3 te NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için zamana bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum temas süresi “120 dk” olarak belirlenmiştir.

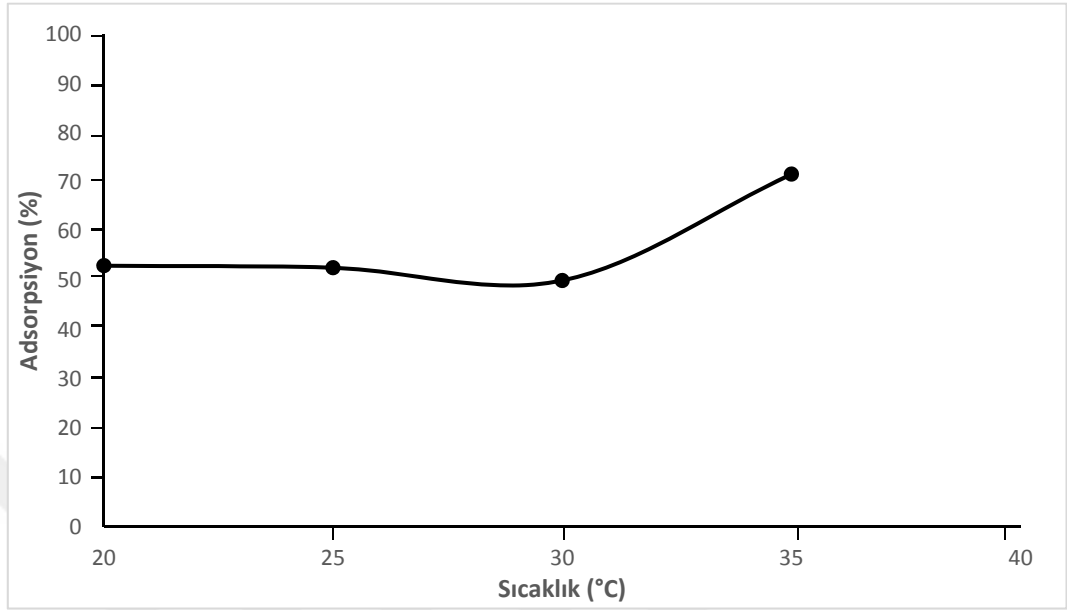
Tablo 4.3. NaOH + FeCl₃ + Ponza İçin Temas Süresi Değerleri

t (dk)	C _e (mg/L)	q _e (mg As ⁺³ /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
5	1,45	2,10	42,0
10	1,32	2,36	47,2
20	1,06	2,88	57,6
30	0,93	3,14	62,8
60	0,52	3,96	79,2
120	0,15	4,70	94,0
150	0,16	4,69	93,8

4.2. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık denemesi için 20, 25, 30, 35 ve 40 °C ler belirlenmiştir. 0,5'er gram adsorban (ponza, FeCl₃ + ponza ve NaOH + FeCl₃ + ponza) üzerine 50 mg/L lik As³⁺ çözeltisinden 50 şer ml eklenerek verilen sıcaklıklarda belirlenen sürede karıştırma yapıp süzölmüştür. Hazırlanan çözelti µg/L düzeyine seyreltilmiştir. Sonra 1, 5, 10, 15 ve 20 µg/L lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Şekil 4.4 te modifiye edilmemiş ponza için sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



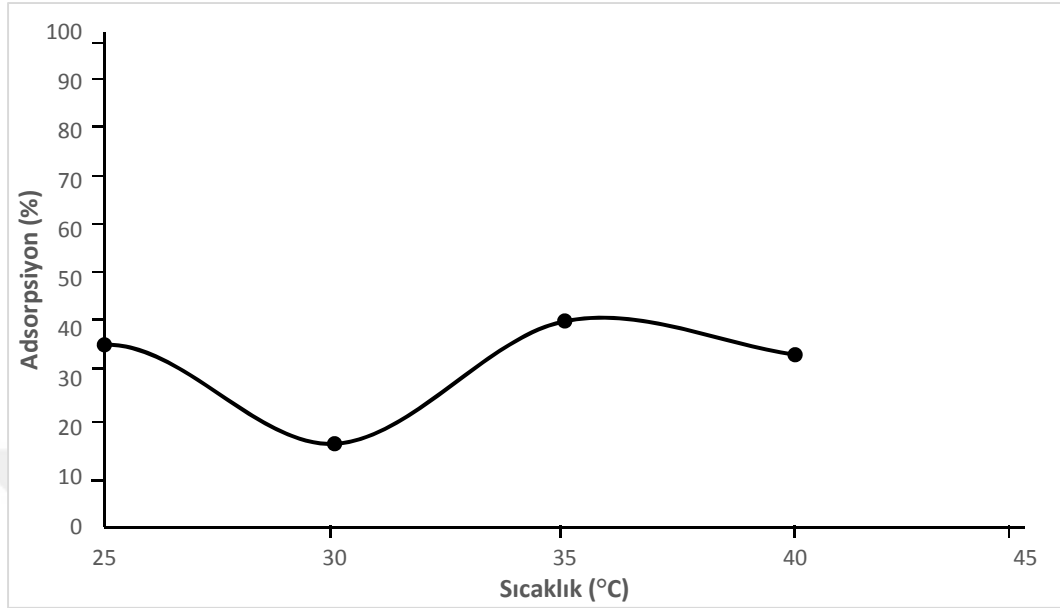
Şekil 4.4. Ponza İçin Sıcaklık Grafiği

Tablo 4.4 te modifiye edilmemiş ponza için sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, modifiye edilmemiş ponza için optimum sıcaklık “35 °C” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4. Ponza İçin Sıcaklık Değerleri

Sıcaklık (°C)	C_e (mg/L)	q_e (mg As^{+3} /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
20	1,18	2,7	53,0
25	1,19	2,6	52,6
30	1,25	2,5	50,0
35	0,71	3,6	71,6
40	-	-	-

Şekil 4.5 te FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponzanın sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



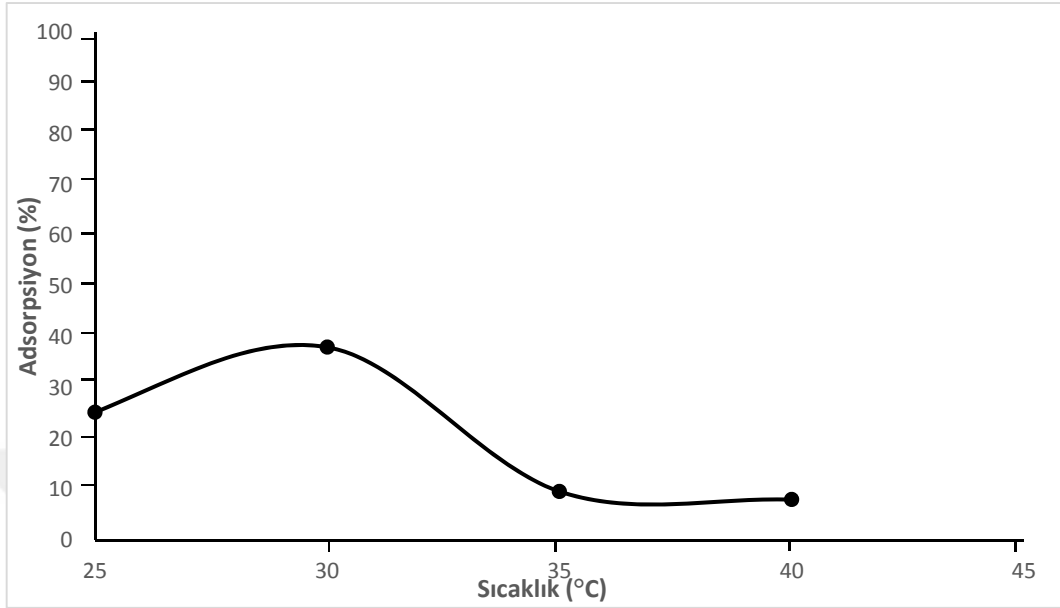
Şekil 4.5. FeCl₃+Ponza İçin Sıcaklık Grafiği

Tablo 4.5 te FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum sıcaklık “35 °C” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. FeCl₃+Ponza İçin Sıcaklık Değerleri

Sıcaklık (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg As ⁺³ /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
20	-	-	-
25	1,58	1,8	36,8
30	2,08	0,8	16,8
35	1,46	2,1	41,6
40	1,63	1,8	34,8

Şekil 4.6 da NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponzanın sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.6. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Sıcaklık Grafiği

Tablo 4.6 da NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponzanın sıcaklığa bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum sıcaklık “30 °C” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.6. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Sıcaklık Değerleri

Sıcaklık (°C)	Ce (mg/L)	q _e (mg As ⁺³ /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
20	-	-	-
25	1,82	1,3	25,2
30	1,55	1,9	38,0
35	2,26	0,5	9,6
40	2,30	0,4	8,0

4.2.1. Modifiye Edilmemiş Ponza İçin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

$\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse grafiğin eğiminden ΔS ve ΔH bulunabilir. Bulunan değerler $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde yerine konursa buradan da ΔG adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

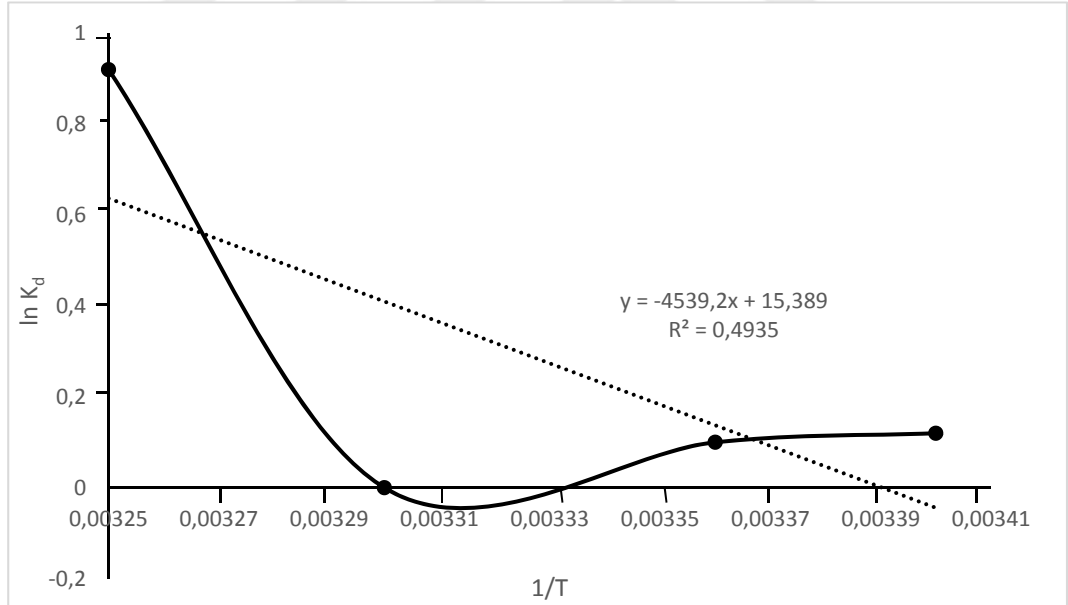
$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e}$$

K_d : Adsorpsiyon dağılma katsayısı (mL/g)

C_i : Adsorpsiyona giren As(III) konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan As(III) konsantrasyonu (mg/L)

Şekil 4.7 de modifiye edilmemiş ponzanın As(III) Adsorpsiyonu için $1/T$ ye karşı $\ln K$ değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.7. Ponza için $\ln K_d$ - $1/T$ Grafiği

Tablo 4.7 de modifiye edilmemiş ponza için sıcaklık değişimine bağlı 1/T, Kd ve ln K değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7. Ponza İçin 1/T, Kd ve ln K Değerleri

Sıcaklık (°C)	1/T (K)	Kd	lnK
20	0,0034	1,13	0,12
25	0,00336	1,10	0,10
30	0,0033	1,00	0
35	0,00325	2,52	0,92
40	-	-	-

Modifiye edilmemiş ponza için As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$y = mx + n \Rightarrow y = -4539,2x + 15,389$$

$$\ln Kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \Rightarrow -4539,2 = -\frac{\Delta H}{R(8,314)}$$

$$\Delta H = 37738,91 \text{ J mol}^{-1} = 37,739 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Modifiye edilmemiş ponza için As(III) adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$\frac{\Delta S}{R(8,314)} = 15,389$$

$$\Delta S = 127,944 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Modifiye edilmemiş ponza için As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

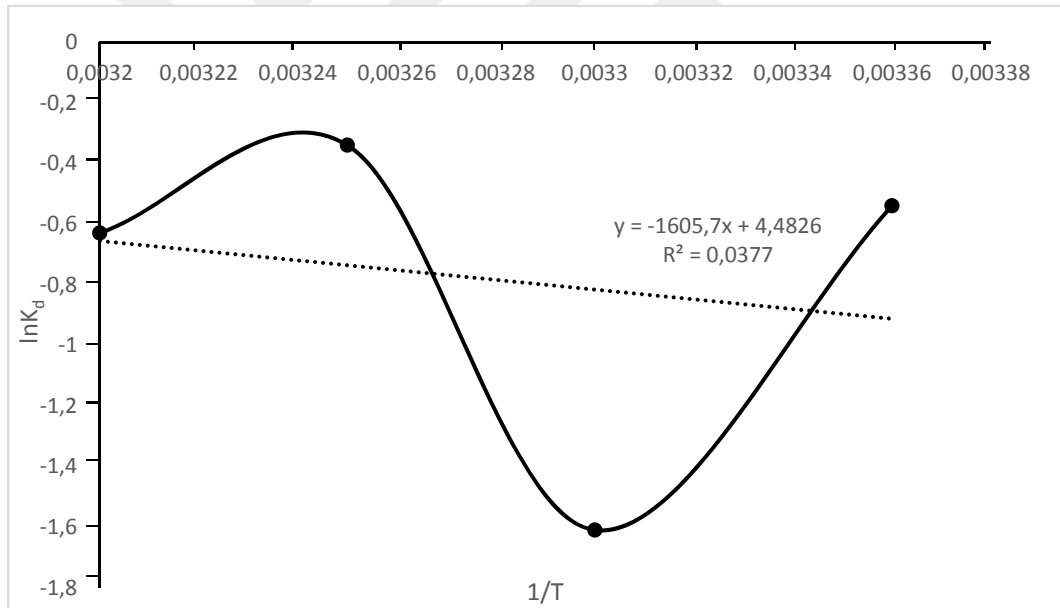
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 37738,91 - (308 \cdot 127,944)$$

$$\Delta G = -1667,887 \text{ J mol}^{-1} = -1,668 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.2.2. FeCl₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Şekil 4.8 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponzanın As(III) Adsorpsiyonu için 1/T ye karşı lnK değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.8. FeCl₃ + Ponza için lnK-1/T Grafiği

Tablo 4.8 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için sıcaklık değişimine bağlı 1/T, Kd ve ln K değerleri verilmiştir.

Tablo 4.8. FeCl₃ + Ponza İçin 1/T, Kd ve ln K Değerleri

Sıcaklık (°C)	1/T (K)	Kd	ln K
20	-	-	-
25	0,00336	0,58	-0,54
30	0,0033	0,20	-1,61
35	0,00325	0,71	-0,34
40	0,0032	0,53	-0,63

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$y = mx + n \Rightarrow y = -1605,7x + 4,4826$$

$$\ln Kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \Rightarrow -1605,7 = -\frac{\Delta H}{R(8,314)}$$

$$\Delta H = 13349,79 \text{ J mol}^{-1} = 13,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$\frac{\Delta S}{R(8,314)} = 4,4826$$

$$\Delta S = 37,268 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

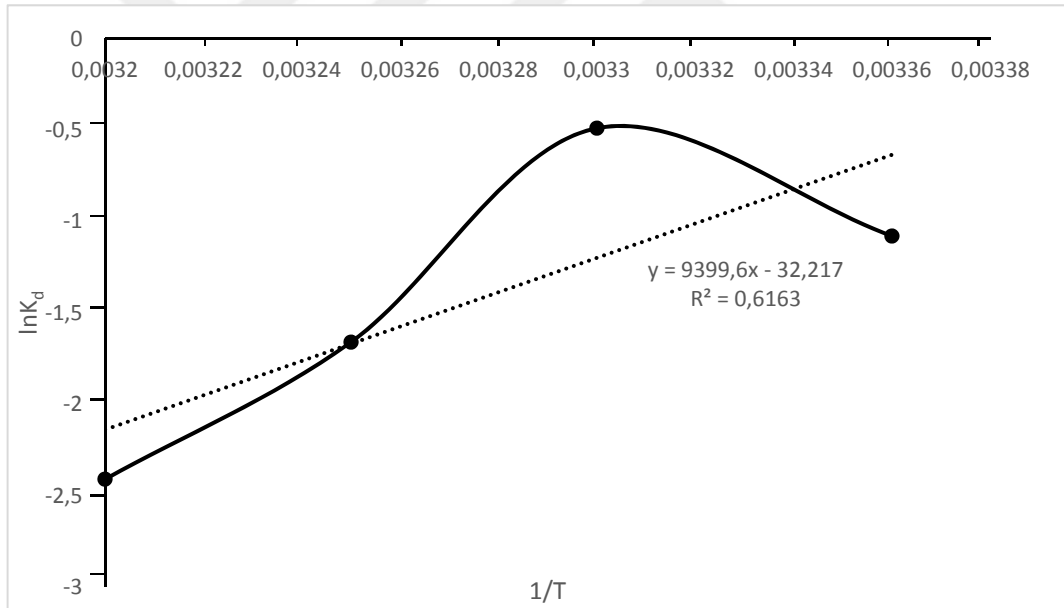
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 13349,79 - (308 \cdot 37,268)$$

$$\Delta G = 1871,246 \text{ J mol}^{-1} = 1,871 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.2.3. NaOH ve FeCl₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Şekil 4.9 da NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponzanın As(III) Adsorpsiyonu için 1/T ye karşı ln K değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.9. NaOH + FeCl₃ + Ponza için lnK-1/T Grafiği

Tablo 4.9 da NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için sıcaklık değişimine bağlı 1/T, K_d ve ln K değerleri verilmiştir.

Tablo 4.9. NaOH + FeCl₃ + Ponza İçin 1/T, K_d ve ln K Değerleri

Sıcaklık (°C)	1/T (K)	K _d	lnK
20	-	-	-
25	0,00336	0,34	-1,08
30	0,0033	0,61	-0,49
35	0,00325	0,19	-1,66
40	0,0032	0,09	-2,41

NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$y = mx + n \Rightarrow y = 9399,6x - 32,217$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \Rightarrow 9399,6 = -\frac{\Delta H}{R(8,314)}$$

$$\Delta H = -78148,27 \text{ J mol}^{-1} = -78,148 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

$$\frac{\Delta S}{R(8,314)} = -32,217$$

$$\Delta S = -267,85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir;

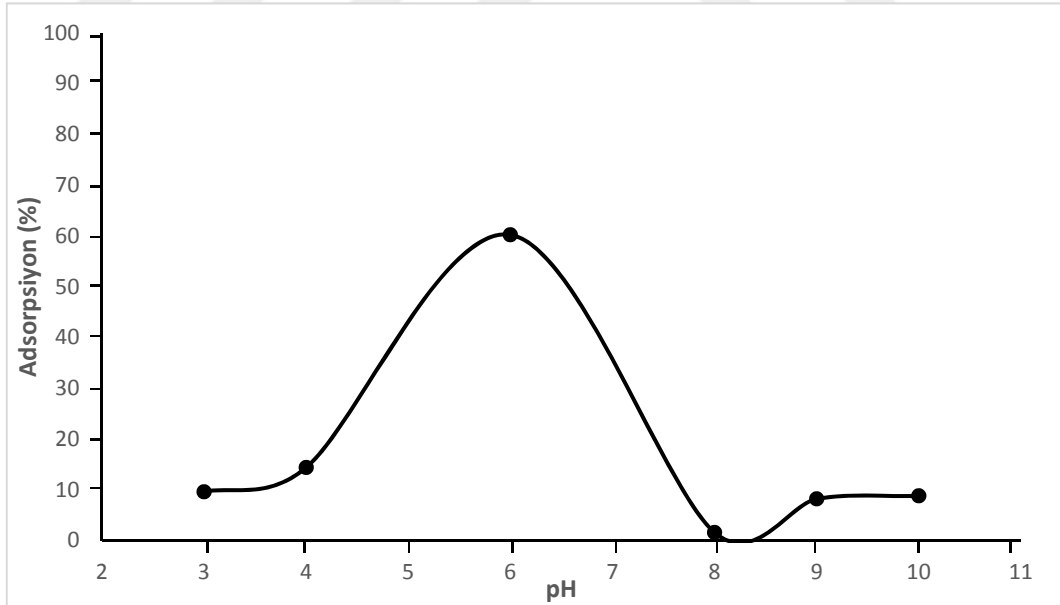
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -78148,27 - (303 \cdot -267,85) \Rightarrow \Delta G = 3010,28 \text{ J mol}^{-1} = 3,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.3. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine pH in Etkisi

pH çalışmaları için 3, 4, 5, 6, 7, 8,9 ve 10 değerleri belirlenmiştir. 0,5'er g adsorban üzerine 1000 mg/L lik As³⁺ çözeltisinden 2 şer ml ve 23ml pH çözeltisinden eklenerek belirlenen sürede karıştırma yapıp süzölmüştür. Hazırlanan çözelti $\mu\text{g/L}$ düzeyine seyreltilmiştir. Sonra 1, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g/L}$ lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Şekil 4.10 da modifiye edilmemiş ponza için pH değişimine bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



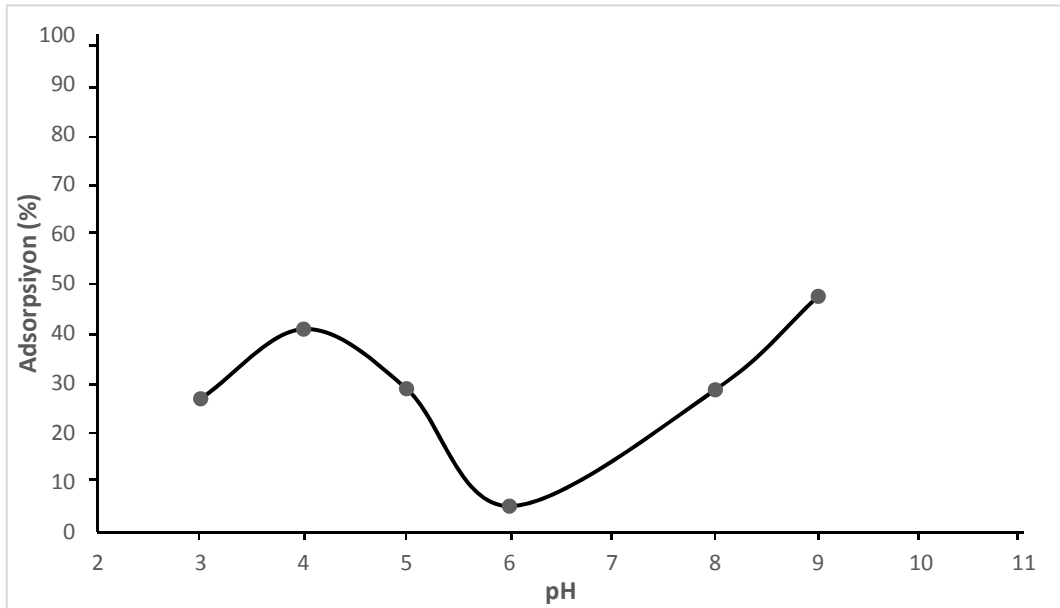
Şekil 4.10. Ponza İçin pH Grafiği

Tablo 4.10 da modifiye edilmemiş ponza için pH a bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, modifiye edilmemiş ponza için optimum pH “6.0” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.10. Ponza İçin pH Değerleri

pH	C_e (mg/L)	q_e (mg As^{+3} /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
3	2,26	0,5	9,6
4	2,14	0,7	14,4
5	-	-	-
6	1,00	3,0	60,2
7	-	-	-
8	2,46	0,1	1,6
9	2,30	0,4	8,2
10	2,28	0,4	8,8

Şekil 4.11 de $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş ponza için pH a bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



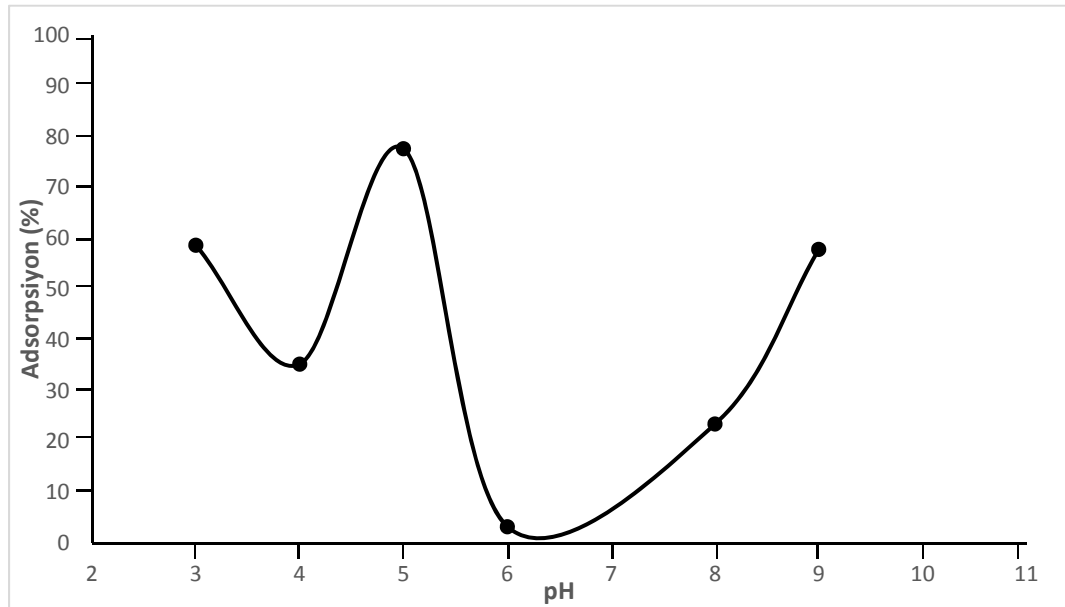
Şekil 4.11. $FeCl_3$ +Ponza İçin pH Grafiği

Tablo 4.11 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için pH a bağlı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum pH “9.0” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.11. FeCl₃+Ponza İçin pH Değerleri

pH	C _e (mg/L)	q _e (mg As ³⁺ /g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
3	1,83	1,3	26,8
4	1,48	2,0	40,8
5	1,78	1,4	28,8
6	2,37	0,3	5,2
7	-	-	-
8	1,79	1,4	28,6
9	1,32	2,4	47,4
10	-	-	-

Şekil 4.12 de NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için pH a bağlı %Adsorpsiyon değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.12. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin pH Grafığı

Tablo 4.12 de NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilen ponza için pH'a bağı %Adsorpsiyon ve q_e değerleri verilmiştir. Tabloya göre, NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum pH “5.0” olarak belirlenmiştir.

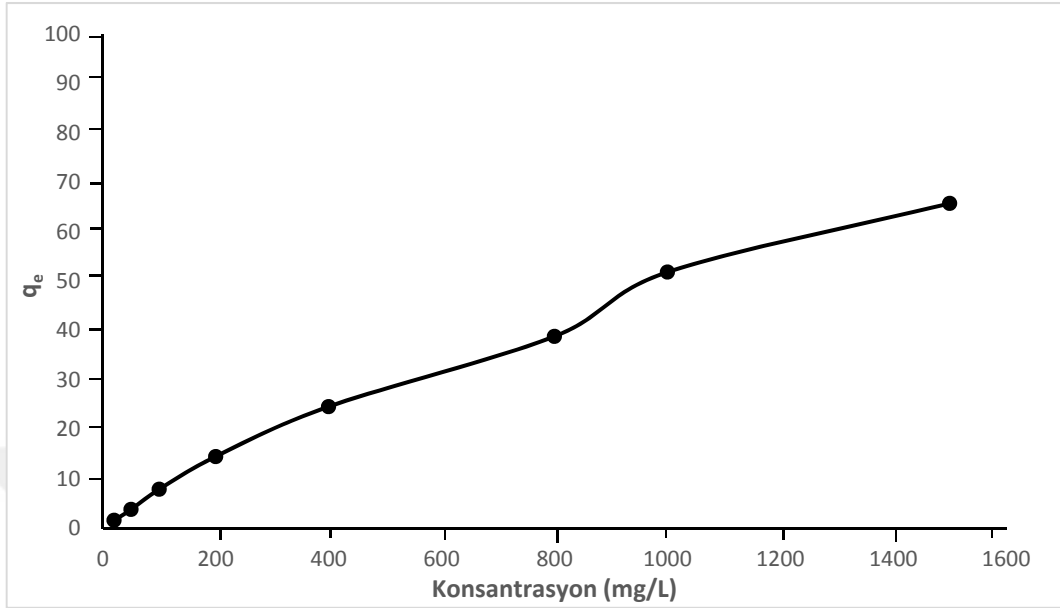
Tablo 4.12. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin pH Değerleri

pH	Ce (mg/L)	q_e (mg As³⁺/g Ads.)	Adsorpsiyon (%)
3	1,04	2,9	58,6
4	1,62	1,9	35,2
5	0,56	3,9	77,6
6	2,42	0,2	3,2
7	-	-	-
8	1,92	1,2	23,4
9	1,06	2,9	57,8
10	-	-	-

4.4. Arsenik(III) Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

Konsantrasyon çalışmaları için 20, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 ve 1500 mg/L değerleri belirlenmiştir. 0,5'er g adsorban üzerine belirlenen As³⁺ çözeltilerinden 50 şer ml eklenerek belirlenen sürede karıştırma yapıp süzölmüştür. Sonra 1, 5, 10, 15, 20 µg/L lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Şekil 4.13 de modifiye edilmemiş ponza için konsantrasyona bağlı q_e değişim eğrisi verilmiştir.



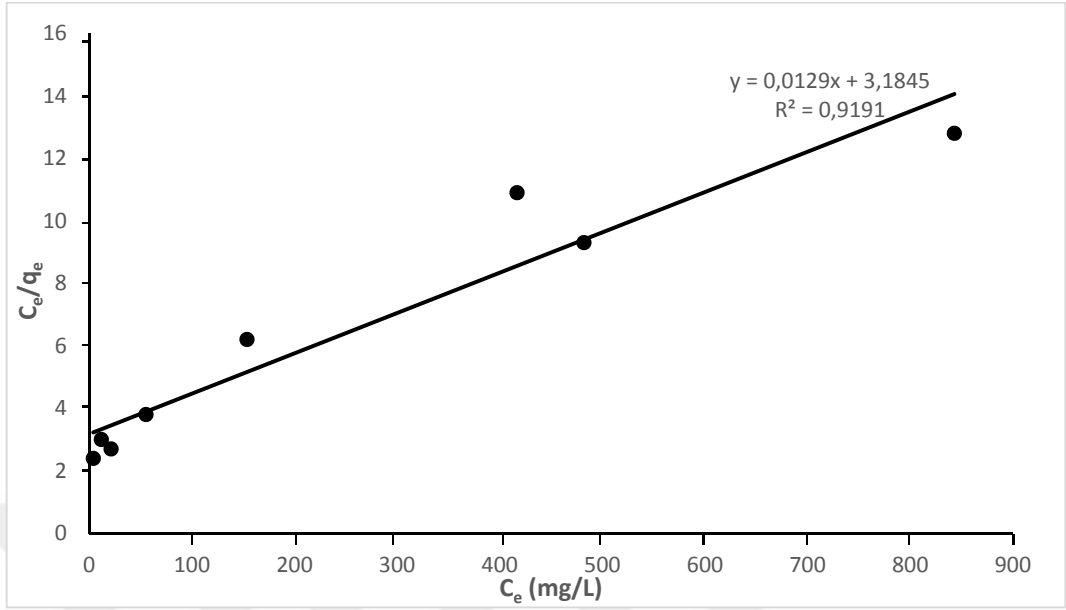
Şekil 4.13. Ponza İçin Konsantrasyon Grafiği

Tablo 4.13 e göre, modifiye edilmemiş ponza için en yüksek kapasiteye sahip konsantrasyon değeri “1500 mg/L” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.13. Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri

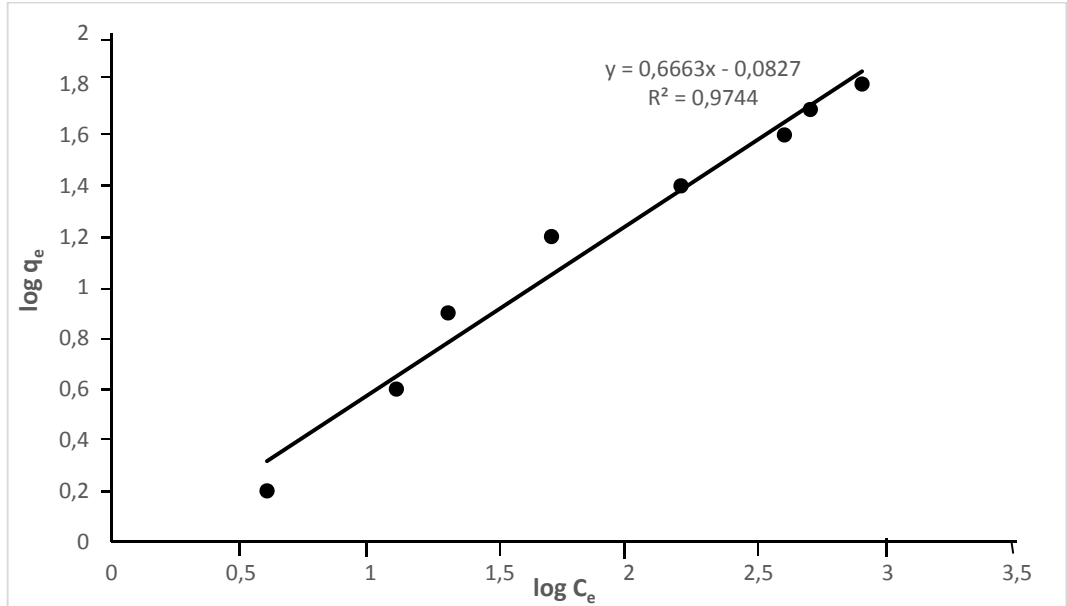
Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q_e (mg As ³⁺ / g Ads.)	C_e (mg/L)	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
20	81,0	1,6	3,8	2,4	0,6	0,2
50	76,9	3,8	11,6	3,0	1,1	0,6
100	78,9	7,9	21,1	2,7	1,3	0,9
200	72,4	14,5	55,2	3,8	1,7	1,2
400	61,6	24,6	153,6	6,2	2,2	1,4
800	47,9	38,8	416,8	10,9	2,6	1,6
1000	51,8	51,8	482,0	9,3	2,7	1,7
1500	43,8	65,7	843,0	12,8	2,9	1,8

Şekil 4.14 de modifiye edilmemiş ponza için Langmuir izotermi verilmiştir



Şekil 4.14. Ponza İçin Langmuir İzotermi

Şekil 4.15 de modifiye edilmemiş ponza için Freundlich izotermi verilmiştir.



Şekil 4.15. Ponza İçin Freundlich İzotermi

4.4.1. Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermilerinin Hesaplanması

Modifiye edilmemiş ponza için Langmuir izotermi yukarıdaki grafiğin eğiminden aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,0129x + 3,1845$$

$$\frac{1}{q_m} = 0,0129 \Rightarrow q_m = 77,519$$

$$\frac{1}{q_m \cdot K_L} = 3,1845 \Rightarrow \frac{1}{77,519 \cdot K_L} = 3,1845 \Rightarrow K_L = 0,0041$$

Modifiye edilmemiş ponza için Freundlich izotermi yukarıdaki grafiğin eğiminden aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir;

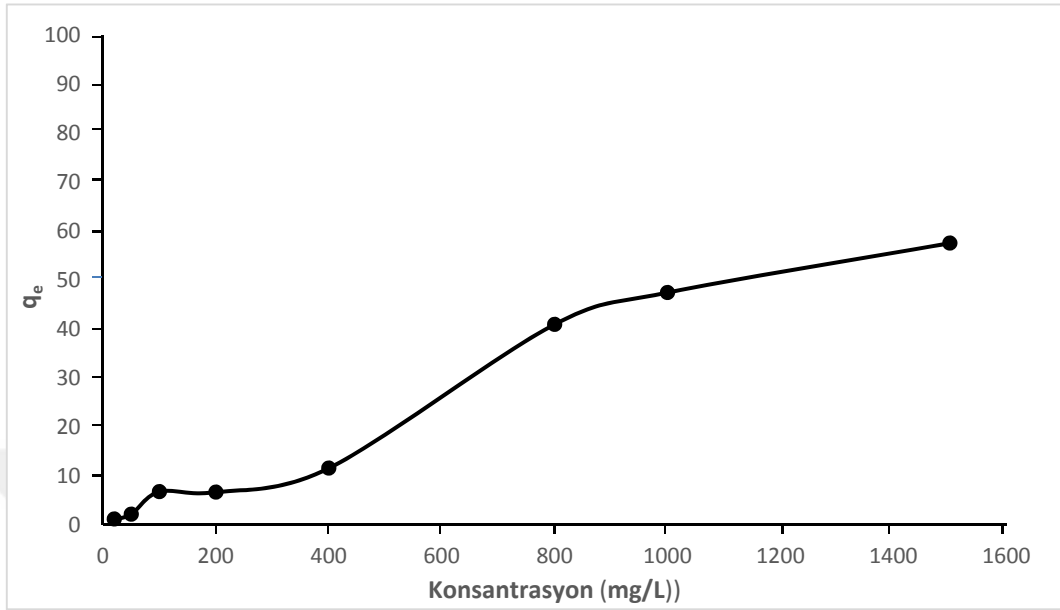
$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,6663x - 0,0827$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\log K_F = -0,0827 \Rightarrow K_F = 0,827$$

$$\frac{1}{n} = 0,6663 \Rightarrow n = 1,501$$

Şekil 4.16 da FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için konsantrasyona bağlı q_e değişim eğrisi verilmiştir.



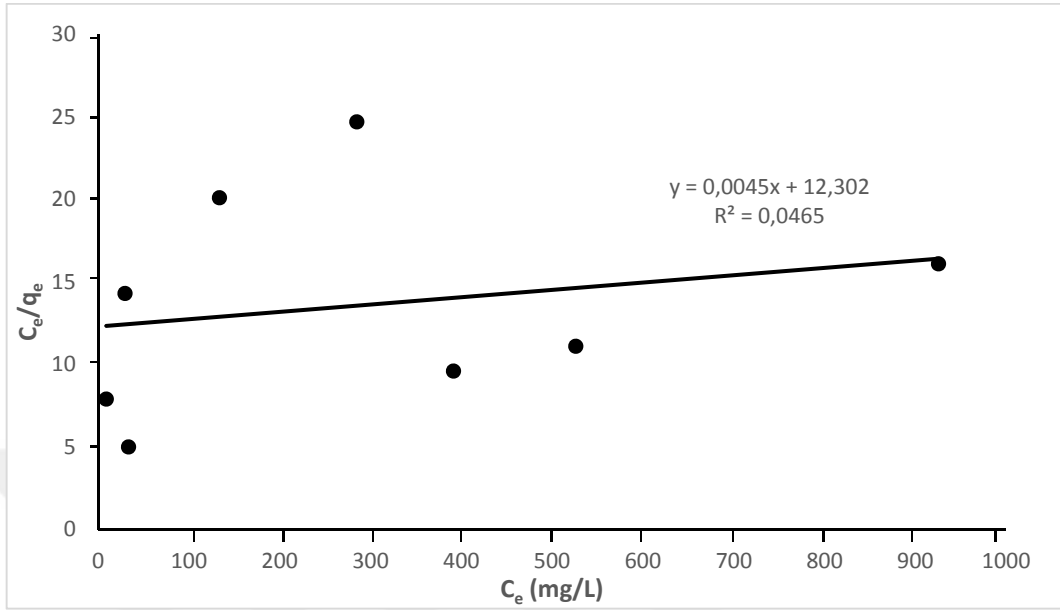
Şekil 4.16. FeCl₃+Ponza İçin Konsantrasyon Grafiği

Tablo 4.14 e göre FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için en yüksek kapasiteye sahip konsantrasyon değeri“1500 mg/L” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.14. FeCl₃+Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri

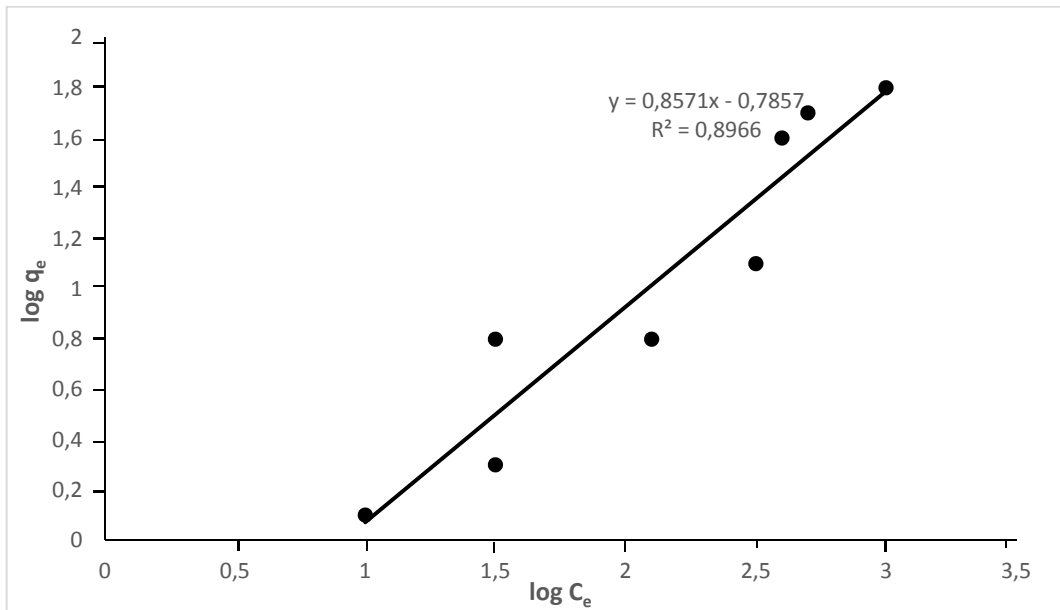
Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q _e (mgAs ³⁺ /g Ads.)	C _e (mg/L)	C _e /q _e	logC _e	logq _e
20	56,0	1,1	8,8	7,9	1,0	0,1
50	41,1	2,1	29,5	14,3	1,5	0,3
100	66,6	6,7	33,4	5,0	1,5	0,8
200	33,2	6,6	133,6	20,1	2,1	0,8
400	28,8	11,5	284,8	24,7	2,5	1,1
800	51,1	40,9	391,2	9,6	2,6	1,6
1000	47,4	47,4	526,0	11,1	2,7	1,7
1500	38,3	57,5	925,5	16,1	3,0	1,8

Şekil 4.17 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Langmuir izotermi verilmiştir.



Şekil 4.17. FeCl₃+Ponza İçin Langmuir İzotermi

Şekil 4.18 de FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Freundlich izotermi verilmiştir.



Şekil 4.18. FeCl₃+Ponza İçin Freundlich İzotermi

4.4.2. FeCl₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermilerinin Hesaplanması

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Langmuir izotermi Şekil 4.17 deki grafik yardımıyla hesaplanabilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,0045x + 12,302$$

$$\frac{1}{q_m} = 0,0045 \Rightarrow q_m = 222,222$$

$$\frac{1}{q_m \cdot K_L} = 12,302 \Rightarrow \frac{1}{222,222 \cdot K_L} = 12,302 \Rightarrow K_L = 0,0004$$

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Freundlich izotermi Şekil 4.18 deki grafik yardımıyla hesaplanabilir;

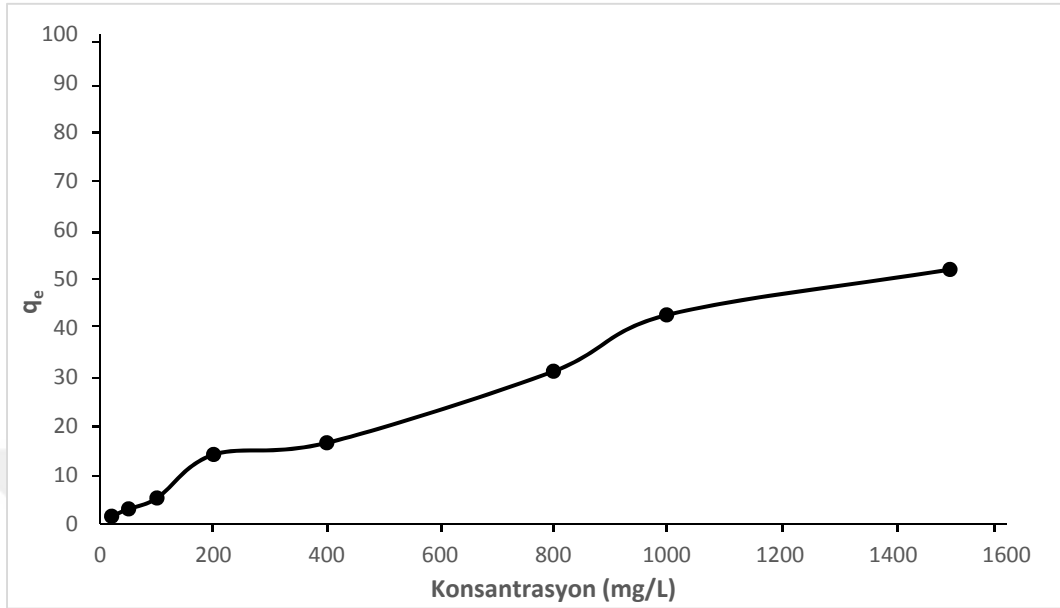
$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,8571x - 0,7857$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\log K_F = -0,7857 \Rightarrow K_F = 0,164$$

$$\frac{1}{n} = 0,8571 \Rightarrow n = 1,167$$

Şekil 4.19 da NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için konsantrasyona bağlı q_e değişim eğrisi verilmiştir.



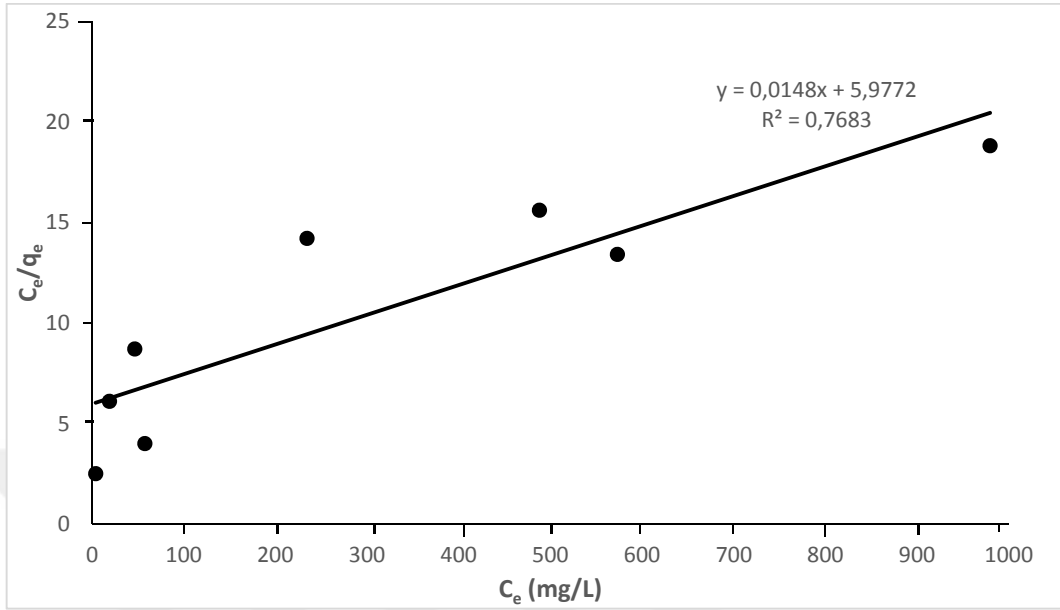
Şekil 4.19. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri

Tablo 4.15 e göre FeCl₃ ve NaOH ile modifiye edilmiş ponza için en yüksek kapasiteye sahip konsantrasyon değeri “1500 mg/L” olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.15. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Konsantrasyon Değerleri

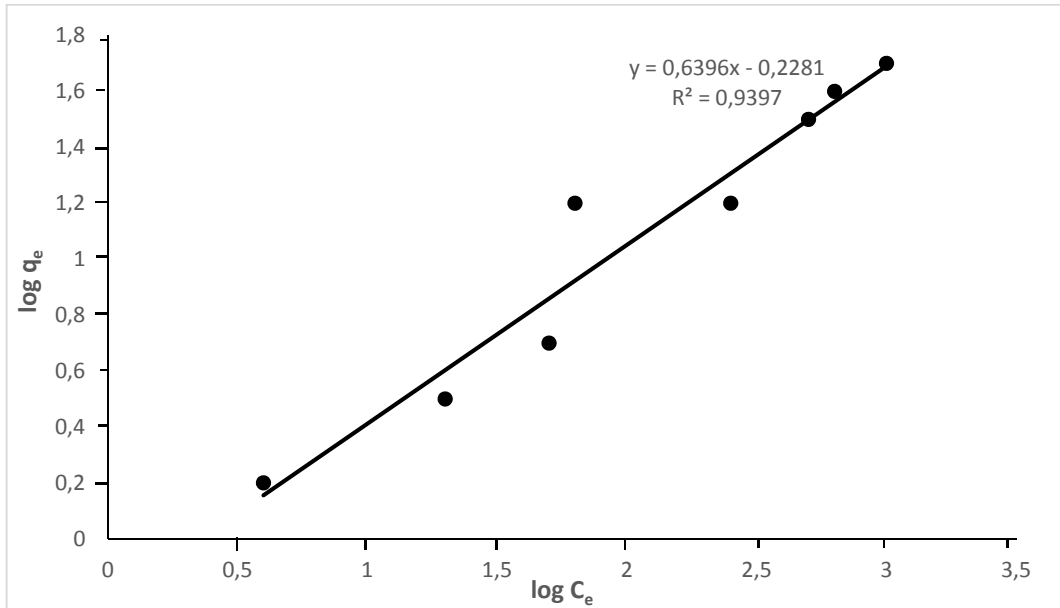
Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q _e (mg As ³⁺ / g Ads.)	C _e (mg/L)	C _e /q _e	logC _e	logq _e
20	80,0	1,6	4,0	2,5	0,6	0,2
50	62,0	3,1	19,0	6,1	1,3	0,5
100	53,4	5,3	46,6	8,7	1,7	0,7
200	71,2	14,2	57,6	4,0	1,8	1,2
400	41,4	16,6	234,4	14,2	2,4	1,2
800	39,0	31,2	488,0	15,6	2,7	1,5
1000	42,7	42,7	573,0	13,4	2,8	1,6
1500	34,7	52,0	979,5	18,8	3,0	1,7

Şekil 4.20 de NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Langmuir izotermi verilmiştir.



Şekil 4.20. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Langmuir İzotermi

Şekil 4.21 de NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Freundlich izotermi verilmiştir.



Şekil 4.21. NaOH+FeCl₃+Ponza İçin Freundlich İzotermi

4.4.3. NaOH ve FeCl₃ ile Modifiye Edilmiş Ponza İçin Freundlich ve Langmuir İzotermilerinin Hesaplanması

NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Langmuir izotermi Şekil 4.20 deki grafik yardımıyla hesaplanabilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,0148x + 5,9772$$

$$\frac{1}{q_m} = 0,0148 \Rightarrow q_m = 67,568$$

$$\frac{1}{q_m \cdot K_L} = 5,9772 \Rightarrow \frac{1}{67,568 \cdot K_L} = 5,9772 \Rightarrow K_L = 0,0025$$

FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için Freundlich izotermi Şekil 4.21 deki grafik yardımıyla hesaplanabilir;

$$y = mx + n \Rightarrow y = 0,6396x - 0,2281$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\log K_F = -0,2281 \Rightarrow K_F = 0,59$$

$$\frac{1}{n} = 0,6396 \Rightarrow n = 1,563$$

Tablo 4.16. Tüm Adsorbanlar İçin Langmuir Ve Freundlich İzotermi Değerler Tablosu

Adsorban	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	R ²	K _L	q _m	R ²	n	K _F
Ponza	0,9191	0,0041	77,519	0,9744	1,501	0,827
FeCl₃ + Ponza	0,0465	0,0004	222,222	0,8966	1,167	0,164
NaOH + FeCl₃ + Ponza	0,7683	0,0025	67,568	0,9397	1,563	0,59

4.2. Tartışma

Çalışmamızda modifiye edilmemiş ponza ve çeşitli kimyasallarla modifiye edilmiş ponzayı adsorban olarak kullanılmıştır. Ponzayı modifiye etmemizin nedeni ise, modifiye edilmiş ponzanın As(III) in giderimindeki performansını ölçmektir. Bu çalışmada adsorpsiyona etki eden parametrelere göre çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve bu denemelerin sonuçlarına göre en yüksek As(III) giderimi yapan adsorban belirlenmiştir.

Modifiye edilmemiş ponza, FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza ve NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza ile yapılan ilk çalışmamızda temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada modifiye edilmemiş ponza ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum temas süresi 1 saat iken, NaOH ve FeCl₃ ile modifiye edilmiş ponza için optimum temas süresi 2 saat olarak bulunmuştur.

İkinci çalışmamızda sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Sıcaklık değişimi, adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirmektedir. Adsorpsiyon reaksiyonu, endotermik veya ekzotermik olarak ikiye ayrılır. Genellikle, sıcaklık değişimi ile reaksiyon hızının doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Buradan sıcaklık artışıyla reaksiyon hızının da artması beklenir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir etkidir. Sıcaklık, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Tüm adsorbanlarda ortak olarak sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun dalgalı bir yol izlediği görülmektedir (Şekil 4.4, 4.5, 4.6).

Üçüncü çalışmamız, pH çalışmasıdır. Bu çalışmada pH değişimine bağlı olarak adsorpsiyon değişimi incelenmiştir. Çünkü, katı haldeki maddelerin yüzeyine olan metal iyonları ve moleküllerin adsorpsiyonu büyük ölçüde pH a bağlıdır. pH, adsorbanın yüzeyindeki elektrik yükünü etkilediğinden dolayı bu parametre de iyon ya da moleküllerin elektrostatik adsorpsiyonu için çok önemlidir. Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine adsorbe olması pH a bağlıdır. Çünkü adsorplanan maddenin yapısı pH a bağlı olarak değişebilir. pH a bağlı çözültide OH⁻ ya da H₃O⁺ iyonları oluşursa, bu iyonlar adsorplanan madde ile yarışır ve bu yüzden adsorpsiyon verimini büyük ölçüde etkilerler. pH ın ayarlanmasında kullanılan asitlerin anyonları ve bazların katyonları metal iyonları ile yarışabilir.

Adsorplanan maddelerin pH a bağlı olarak katıların yüzeyine olan adsorpsiyonu kompleks bir reaksiyondur. Bu nedenlerden dolayı da pH, adsorpsiyon performansını büyük ölçüde etkiler. Kullanılan adsorbanların As(III) adsorplamasına pH ın etkisi incelendiğinde, pH=7.0'da adsorpsiyon gözlenememiştir. Bu duruma, bu çalışmada tampon olarak kullanılan $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ anyonlarının, yine bu pH de yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik $H_2AsO_3^-$ yapılarında bulunan As(III) türlerinden daha seçimli olarak adsorplanması neden olabilir. Düşük pH larda As(III) adsorbsiyonunda gözlenen artış adsorban yüzeyinde pozitif yüklü merkezlerin artışı ile yüksek pH lerde gözlenen artış ise adsorplanan As(III) e ait negatif yüklü anyonik yapıların oluşumu ile açıklanabilir.

Dördüncü ve son çalışmamız konsantrasyon çalışmasıdır. Bu çalışmada bütün adsorbanlar için As^{3+} adsorpsiyon kapasitesi en yüksek konsantrasyon 1500 mg/L olarak bulunmuştur. En yüksek adsorban kapasitesi ise ponzada tespit edilmiş olup, kapasite 65.7 mg As(III)/g adsorban olarak bulunmuştur. $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş ponza için kapasite 57.5 mg As (III)/g adsorban olarak, $NaOH + FeCl_3 +$ ponza için ise kapasite 52 mg As(III)/g adsorban olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tüm bu çalışmaların sonucunda doğrudan ponza kullanımına alternatif olarak yalnız FeCl_3 ve $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ ile modifiye edilmiş ponza kullanılarak arseniğin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Oldukça toksik bir metal olan arseniğin sulu ortamlardan giderilmesinde, adsorban olarak doğada çok yaygın olarak ve bol miktarda bulunan ponza kullanımı ekonomik ve kolay bir adsorpsiyon metodu olarak önerilebilir.

Verilere göre FeCl_3 ve $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ ile ponzanın modifikasyonu, seçilen ponza adsorbanının kapasitesini düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bunun nedeni FeCl_3 ve NaOH in ponzanın yapısında bir değişiklik oluşturmadığı gibi ponzanın aktif yüzey alanını azalttığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Gulbas G., et al., Arsenic removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Kula Ebonite and Zeolite) Adsorbents, *Environmental Progress and Sustainable Energy*,31,3 (2012), 443-448
2. Bhattacharya P., Mukherjee A. B. , Bundshuh J. , Zevenhoven R. , Loeppert R. H. , *Arsenik in Soil and Groundwater Environment*, Volume 9, Elsevier, 2007
3. Jain C.K., Singh R.D., Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia, *Journal of Environmental Management* 107 (2012) 1-18
4. Giles D. E., Mohapatra M., Issa T. B., Anand S., Singh P. , Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 3011-3022
5. Bissen, M., Frimmel, F.H. 2003. Arsenic–A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1, 9-18.
6. U.S. EPA. 2003a. Design Manual: Removal of arsenic from drinking water by ion exchange.
7. Matschullat, J. 2000. Arsenic in the geosphere-a review. *Sci. Total Env.* 249, 297-312.
8. Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net oh-release stoichiometry. *Env. Sci. & Tech.* 33 (8), 1179-1184.
9. Doğan, M., Doğan, A.U. 2007. Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey. *Env. Geochem. Health.* 29, 119-129.

10. U.S. EPA. 2002. Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati.
11. Mandal, B.K., Suzuki, K.T. 2002. Arsenic round the world: A Review. *Talanta*. 58 (1), 201-235.
12. Moore, K. 2005. Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration. Master of Applied Science in Civil Engineering, University of Waterloo.
13. Wang, S., Mulligan, C.N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution. *Sci. Tot. Env.* 366, 701- 721.
14. Yücer, M.M. 2008. Ruhsatlı tarım ilaçları 2008, Hasat Yayıncılık, İstanbul, 355 s.
15. Duker, A.A., Carranza, E.J.M., Hale, M. 2005. Arsenic geochemistry and health. *Env. Int.* 31, 631- 641.
16. Yoshida, T., Yamauchi, H., Sun, G.F. 2004. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: Dose-Response Relationships in Review. *Toxicol. and App. Pharmacology* 2004; 198:243-252. Lamm, S.H. 2001. Health effects of arsenic. *Consultants in Epidemiology & Occupational Health*.
17. Mukherje, S.C., Rahman, M.M., Chowdhury, U.K., Sengupta, M.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Saha, K.C., Chakraborti, D. 2003. Neuropathy in arsenic toxicity from groundwater arsenic contamination in West Bengal, India. *J. Env. Sci. Health*. 1, 165-183.
18. Yagmur, F. ve Hancı, D. H., Arsenik, *STED*, 11(7), 250-251, 2002.
19. Kotrly, S., Sucha L., “Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”, John Wiley&Sons, Tokyo, 1985.

20. Sancha, A.M. 2006. Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile. *J. Health Popul. Nutr.* 24, 267-272.
21. Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., McKay, G., 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52: 1021- 1030.
22. Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39:693-702.
23. Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702.
24. Başbüyük, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.
25. Ho, Y. S., Wang, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39: 759-763.
26. Bayat, B., 2002. Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95(3): 251-273
27. Smith, J.M., (1981). “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw-Hill International Book London.
28. Moon, H., J.Lee, W.K., 1983. Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume,96: 162-171.

29. McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., 1980. The Removal of Clour From Effluent Using Various Adsorbents – Silica Rate Processes. *Water Research*, 14: 15-20.
30. Chiou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cros Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50: 1095-1105.
31. İlhan, S., Nurbaş, M., Ekmekçi, S., Özdağ, H., 1997. Ponzanın Biyoteknolojide Adsorbant Olarak Kullanımı, 1. Isparta Ponza Sempozyumu, 26 – 28 Haziran
32. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, H.Ü. Yayınları, Ankara, 1993
33. Thomson, K.C. and Reynolds, R.J., *Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy*, 2nd ed., Charles Griffin and Company, England, 1978
34. Alkamade, C.Th.J. And Milatz, J.M.V., *J.Opt, Soc, Am.*, 45, 583, 1955
35. Welz, B., *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd ed., Federal Republic of Germany, Weinheim, 1985.
36. Akman, S., *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fakültesi, Beytepe, Ankara, 1980.
37. Gülbaş, G., Tirtom, V. N., Çelik, A., Dost, K., *Arsenic Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Kula Ebonite and Zeolite) Adsorbents*, Wiley Online Library, 2011

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra PEHLİVAN

Doğum Yeri ve Yılı : İstanbul, 1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : bsra.phlvn@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Kadıköy İntaş Lisesi(YDA), 2007

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü (II.Ö.), 2013

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü , 2019

Mesleki Deneyim

Egesan Basım Ambalaj San.Tic.Ltd.Şti. 2018-.....(halen)

Yayımları

PEHLİVAN BÜŞRA,TİRTOM VEDİA NÜKET (2016). REMOVAL OF ARSENIC III IONS FROM AQUEOUS SYSTEMS USING MODIFIED PUMIC STONE. 10 th Aegean Analytical Chemistry Days (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:2939005)