

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DELİKLİ ORTAMLARDA ADSORBE EDİLMİŞ MADDELERİN FOURIER
DÖNÜŞÜMLÜ KIRMIZI ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

BELGİN BARDAKÇI

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

ISPARTA 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	4
2.1. Spektroskopi.....	4
2.1.1. Işığın yapısı ve kırmızı altı ışına.....	4
2.1.2. Kırmızı altı spektroskopinin kullanım alanları.....	7
2.1.3. Normal titreşim modları.....	9
2.1.4. Titreşim türleri.....	9
2.1.4.1. Gerilme titreşimleri.....	9
2.1.4.1.1. Simetrik gerilme titreşimleri.....	10
2.1.4.1.2. Asimetrik gerilme titreşimleri.....	10
2.1.4.2. Açık bükülme titreşimleri.....	10
2.1.4.2.1. Makaslama.....	10
2.1.4.2.2. Sallanma.....	10
2.1.4.2.3. Dalgalanma.....	11
2.1.4.2.4. Kıvrılma.....	11
2.1.4.3. Düzlem dışı açık bükülme.....	11
2.1.4.4. Burulma.....	11
2.1.5. Titreşim için mekanik model.....	13
2.1.6. Moleküler titreşimler.....	16
2.1.7. Moleküler soğurma spektrumları.....	19
2.1.8. Kırmızı alt spektrumu nedir?.....	21
2.1.9. Moleküller kırmızı altı ışınımı nasıl soğurur?.....	24
2.2. Zeolitler.....	29
2.2.1. Genel kavramlar.....	29

2.2.2. Zeolitlerin tarihçesi.....	33
2.2.3. Zeolitlerin sınıflandırılması.....	34
2.2.4. Zeolitlerin kullanım alanları.....	38
2.3. ADSORBLAMA.....	44
2.3.1. Tanım.....	44
2.3.2 Adsorblama hakkında genel bilgiler.....	44
2.3.3. Adsorblama Çeşitleri.....	45
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	48
3.1. Materyal.....	48
3.2 .YÖNTEM.....	49
3.2.1. Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı Spektrometresi.....	49
3.2.2. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS).....	51
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	52
3.3. Örneklerin Hazırlanması.....	53
3.3.1. Benzoil klorür adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması	53
3.3.2. Zeolitler üzerinde mono-, di-, tri-, etanolaminin adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması.....	54
3.3.3. Metal katyonlarla katkılandırılmış zeolitlerde n-propil merkaptan adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması.....	54
4. BULGULAR.....	55
4.1. KA (ya da 3A), NaA (ya da 4A) ve CaA (ya da 5A) zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR incelemesi.....	56
4.2. CaA (5A) ve NaX (ya da 13X) zeolitlerinde adsorbe edilen etanolaminlerin incelenmesi.....	63
4.2.1. CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilmiş MEA'nın IR incelemesi...	65
4.2.2. 5A (CaA) ve NaX (13X) zeolitlerinde adsorbe edilmiş DEA'nın IR incelemesi.....	71
4.2.3. CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilmiş DEA'nın IR incelemesi...	76
4.3. Metal katyonlarla katkılandırılmış zeolitlerde n-propil merkaptan adsorbe edilmiş örneklerin IR incelemesi.....	80

4.3.1. Pb ⁺² katyonu katkılanmış zeolitlerde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi.....	82
4.3.2. Cd ⁺² katyonu katkılanmış zeolitlerde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi.....	98
4.3.3. Co ⁺² katyonu katkılanmış zeolitlerde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi.....	110
4.3.4. Ni ⁺² katyonu katkılanmış zeolitlerde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi.....	118
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	122
6. KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ÖZET

Kırmızı altı spektroskopisinin, kafes yapıya sahip zeolitleri incelemek için en güçlü yöntemlerden biri olduğu, uzun süredir bilinmektedir. Zeolitlerin bir çok ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. En fazla uygulama önemi olan üç özellik; organik ve inorganik maddeleri soğurma yeteneği, katyon değiştirici olarak davranmak ve çok geniş türde tepkimeler için katalizör olmaktır. Zeolitlerin katalitik özellikleri, yüzeylerinde yığılan moleküllerin adsorblama karakterlerini incelemekle anlaşılabilir.

Çalışmamızın ilk kısmında, sentetik 3A, 4A ve 5A zeolitleri üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün oda sıcaklığında kırmızı altı spektrumlarının incelemesi yapılmıştır. Bu IR spektrumlarında, Fermi rezonans olayı gözlenmiştir.

İkinci kısımda, sentetik CaA (5A) ve NaX (13X) zeolitlerinde adsorbe edilen monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) ve trietanolamin (TEA) sıvılarının IR incelemesi gerçekleştirilmiştir. Amin gruplarında belirtgen olan simetrik NH gerilme bandı, birincil ve ikincil aminler için gözlenmiştir.

Çalışmamızın üçüncü ve son kısmında, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} katyonları katkılanmış sentetik 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen n-propil merkaptanın (ya da kısaca 1-PT) IR incelemesi gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Kırmızı altı spektroskopisi, zeolitler, adsorblama, benzoil klorür, etanolaminler, 1-PT

ABSTRACT

It has long been well known that the infrared spectroscopy is one of the most powerful methods for investigation of zeolites which have the cage structure. Zeolites have a number of interesting physical and chemical properties. The three properties which are of greatest practical importance are the ability to absorb organic and inorganic substances, to act as cation exchangers and to catalyse a wide variety of reactions. The catalytic properties of zeolites can be understood by studying the adsorption characteristics of the molecules accumulated on their surface.

In the first part of our work, the study of IR spectra at room temperature of the benzoyl chloride adsorbed on the synthetic type 3A, 4A and 5A zeolites have been performed. In these IR spectra, the Fermi resonance phenomenon has been observed.

In the second part, IR studies of, the liquids, monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA), adsorbed on the synthetic type CaA (5A) and NaX (13X) zeolites have been verified. The symmetric NH stretching band which is the characteristic in amine groups was observed for only primary and secondary amines.

In the last and third part of our work, by the aid of atomic absorption spectrometer (AAS) and scanning electron microscope (SEM), IR studies of n-propyl mercaptan (or briefly 1-PT) adsorbed on the synthetic type 3A, 4A, 13X and NaY zeolites with introduced Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} and Ni^{+2} cations have been verified.

KEY WORDS: Infrared Spectroscopy, zeolites, adsorption, benzoyl chloride, ethanolamines, 1-PT

TEŐEKKÖR

Bu tezi hazırlamamda ilgi ve desteğini esirgemeyen, alıőmanın gerekleőmesi için gerekli ortamı hazırlayan, her aőamada sabırla yol gösteren Danıőman Hocam Prof.Dr. Semiha BAHÇELİ' ye Őukranlarımı sunarım.

Belgin Bardakçı

SİMGELER DİZİNİ

c	Işık hızı, konsantrasyon
B	Magnetik alan, dönme sabiti
λ	Dalga boyu
h	Planck sabiti
k	Yay sabiti
a	İvme
μ	İndirgenmiş kütle
ν	frekans
ν	titreşim kuantum sayısı
A	Absorbance (soğurganlık)
T	Transmittance (geçirgenlik)
ϵ	Soğurma katsayısı
ω	Açısal frekans
J	Dönme kuantum sayısı
I_b	Eylemsizlik momenti
$V(x)$	Potansiyel enerji
n	Baş kuantum sayısı
E_n	Kuantum mekaniksel enerji
k'	Anharmoniklik katsayısı
μ	Dipol moment
q	Elektrik yükü
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1.1.1.	Işığın elektrik ve magnetik dalgalarla birlikte yayılması..... 4
Şekil 2.1.1.2.	Işığın dalga boyunun iki tepe arasındaki mesafe olarak gösterilmesi..... 5
Şekil 2.1.1.3.	Elektromagnetik ışımının molekülle etkileşmesi..... 6
Şekil 2.1.4.1.	Molekül titreşim türleri 12
Şekil 2.1.5.1.	Titreşim için mekanik model..... 13
Şekil 2.1.5.2.	Basit Harmonik Hareket..... 14
Şekil 2.1.5.3.	HCl molekülünün titreşim hareketi..... 15
Şekil 2.1.6.1.	İki atomlu bir molekülün titreşim enerji diyagramı..... 18
Şekil 2.1.7.1.	İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri..... 20
Şekil 2.1.8.1.	Işığın madde tarafından soğurulması temsili..... 21
Şekil 2.1.8.2.	Polistrenin kırmızı altı spektrumu (soğurma kipi)..... 22
Şekil 2.1.8.3.	Polistrenin kırmızı altı spektrumu (geçirgenlik kipi)..... 23
Şekil 2.1.9.1.	Elektrik vektör genliğinin zamanla değişimi 24
Şekil 2.1.9.2.	Elektrik vektör büyüklüğü ve zaman grafiği..... 24
Şekil 2.1.9.3.	Dipol momentin yönü..... 25
Şekil 2.1.9.4.	Elektrik alanın H-Cl molekülü ile etkileşmesi 26
Şekil 2.1.9.5.	CO ₂ molekülünün birbirine zıt yönde ve eşit dipol momentleri .. 26
Şekil 2.2.1.1.	Düzenli dört yüzlü AlO ₄ veya SiO ₄ 30
Şekil 2.2.1.2.	A tipi zeolitlerde katyon değişimi..... 31
Şekil 2.2.1.3.	Düzenli dört yüzlü (tetrahedral) AlO ₄ veya SiO ₄ üç boyutlu uzayda dizilişi..... 33
Şekil 2.2.3.1.	İkincil yapı birimleri 35
Şekil 2.2.3.2.	Düzenli dört yüzlülerin S4R ve S6R için dizilişlerinin görüntüsü..... 36
Şekil 2.2.3.3.	A ve X tip zeolitlerin şematik gösterimi 38
Şekil 3.2.1.1.	Perkin Emler BX FT-IR spektrometresinin dış görünüşü..... 49
Şekil 3.2.1.2.	FT-IR Spektrometresinin diyagramı 50

Şekil 3.2.3.1.	JEOL SEM 5600 Taramalı Elektron Mikroskobunun dış görünüşü.....	53
Şekil 4.1.1	Saf benzoil klorürün kırmızı altı spektrumu.....	57
Şekil 4.1.2.	(a) saf 3A zeoliti ve (b) Benzoil klorür adsorbe edilmiş 3A zeolitinin IR spektrumu.....	58
Şekil 4.1.3.	(a) saf 4A zeoliti ve (b) Benzoil klorür adsorbe edilmiş 4A zeolitinin IR spektrumu.....	59
Şekil 4.1.4.	(a) saf 5A zeoliti ve (b) Benzoil klorür adsorbe edilmiş 5A zeolitinin IR spektrumu.....	60
Şekil 4.1.5.	Hidroksil (OH) grubu bölgesinde, (a) KA, (b) NaA (c) CaA zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR spektrumları.	64
Şekil 4.2.1.1.	Saf MEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	66
Şekil 4.2.1.2.	CaA zeolitine adsorbe edilmiş MEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	67
Şekil 4.2.1.3.	NaX zeolitine adsorbe edilmiş MEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	68
Şekil 4.2.1.4.	MEA'nın mümkün adsorblanma yapıları.....	71
Şekil 4.2.2.1.	Saf DEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	72
Şekil 4.2.2.2.	CaA zeolitinde adsorbe edilmiş DEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	73
Şekil 4.2.2.3.	13X zeolitinde adsorbe olmuş DEA'nın kırmızı altı spektrumu	74
Şekil 4.2.3.1.	Saf TEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	77
Şekil 4.2.3.2.	CaA zeolitinde adsorbe edilmiş TEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	78
Şekil 4.2.3.3.	13X zeolitinde adsorbe edilmiş TEA'nın kırmızı altı spektrumu.....	79
Şekil 4.3.1	Saf n-propil merkaptanın (1-PT nin) kırmızı altı spektrumu...	81
Şekil 4.3.1.1.	Saf 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve için EDX grafiği.....	84
Şekil 4.3.1.2.	Pb ⁺² katkılanmış 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve için EDX grafiği	85
Şekil 4.3.1.3	Saf 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve için EDX grafiği	86

Şekil 4.3.1.4.	Pb ⁺² katkılanmış 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	87
Şekil 4.3.1.5.	Saf 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve için EDX grafiği.....	88
Şekil 4.3.1.6.	Pb ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	89
Şekil 4.3.1.7.	Saf NaY zeolitinin SEM görüntüsü ve için EDX grafiği.....	90
Şekil 4.3.1.8.	Pb ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	91
Şekil 4.3.1.9.	Pb ⁺² katyonu katkılanmış 3A zeolitinin ve 1-PT adsorbe edilmiş halinin spektrumları.....	92
Şekil 4.3.1.10.	Pb ⁺² katyonu katkılanmış 4A zeolitinin ve 1-PT adsorbe edilmiş halinin spektrumları.....	93
Şekil 4.3.1.11.	Pb ⁺² katyonu katkılanmış 13X zeolitinin ve 1-PT adsorbe edilmiş halinin spektrumları.....	94
Şekil 4.3.1.12.	Pb ⁺² katyonu katkılanmış NaY zeolitinin ve 1-PT adsorbe edilmiş halinin spektrumları.....	95
Şekil 4.3.1.13.	1-PT sıvısının zeolit yüzeyinde silanol grup ile tepkimeye girmesi.....	97
Şekil 4.3.2.1.	Cd ⁺² katkılanmış 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	100
Şekil 4.3.2.2.	Cd ⁺² katkılanmış 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	101
Şekil 4.3.2.3.	Cd ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	102
Şekil 4.3.2.4.	Cd ⁺² katkılanmış NaY zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	103
Şekil 4.3.2.5.	Cd ⁺² katkılanmış ve 1-PT'li NaY zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	104
Şekil 4.3.2.6.	Cd ⁺² katkılanmış 3A ile 1-PT adsorbe edilmiş halinin IR spektrumları.....	105

Şekil 4.3.2.7.	Cd ⁺² katkılanmış 4A ile 1-PT adsorbe edilmiş halinin IR spektrumları.....	106
Şekil 4.3.2.8.	Cd ⁺² katkılanmış 13X ile 1-PT adsorbe edilmiş halinin IR spektrumları.....	107
Şekil 4.3.2.9.	Cd ⁺² katkılanmış NaY ile 1-PT adsorbe edilmiş halinin IR spektrumları.....	108
Şekil 4.3.3.1.	Co ⁺² katkılanmış 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	111
Şekil 4.3.3.2.	Co ⁺² katkılanmış 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	112
Şekil 4.3.3.3.	Co ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	113
Şekil 4.3.3.4.	Co ⁺² katkılanmış 3A zeolitinin ve 1-PT'li halinin IR spektrumları.....	114
Şekil 4.3.3.5.	Co ⁺² katkılanmış 4A zeolitinin ve 1-PT'li halinin IR spektrumları.....	115
Şekil 4.3.3.6.	Co ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin ve 1-PT'li halinin IR spektrumları.....	116
Şekil 4.3.4.1.	Ni ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	119
Şekil 4.3.4.2.	Ni ⁺² katkılanmış 13X zeolitinin ve 1-PT'li halinin IR spektrumları.....	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1.1.1. Kırmızı altı ışına bölgesi.....	6
Çizelge 2.1.1.2. Elektromagnetik spektrum, bölgeleri ve bu bölgelerde inceleme yöntemi.....	8
Çizelge 2.2.3.1. Kristalografik yapı birimleri.....	36
Çizelge 2.2.3.2. Zeolitlerin sınıflandırılması.....	37
Çizelge 3.1.1. Deneyleerde kullanılan zeolitlerin birim hücre formülleri.....	48
Çizelge 4.1.1. Sıvı benzoil klorür ve KA, CaA ve NaA zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR titreşim frekansları.....	61
Çizelge 4.2.1.1. Sıvı MEA ile CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilen MEA'nın IR titreşim dalga sayıları.....	69
Çizelge 4.2.2.1. Sıvı DEA ile CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilen DEA'nın IR titreşim dalga sayıları.....	75
Çizelge 4.2.3.1. Sıvı TEA'nın ve CaA ile NaX zeolitlerinde adsorbe edilen TEA'nın IR titreşim dalga sayıları.....	76
Çizelge 4.3.1.1. Pb ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları.....	83
Çizelge 4.3.1.2. Sıvı 1-PT'nin ve Pb ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin kırmızı altı titreşim dalga sayısı.....	96
Çizelge 4.3.2.1. Cd ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları.....	98
Çizelge 4.3.2.2. Sıvı 1-PT'nin ve Cd ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin kırmızı altı titreşim dalga sayısı.....	109
Çizelge 4.3.3.1. Cd ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları.....	110
Çizelge 4.3.3.2. Sıvı 1-PT'nin ve Co ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin kırmızı altı titreşim dalga sayısı.....	117
Çizelge 4.3.4.1. Ni ⁺² katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları.....	118
Çizelge 4.3.4.2. Sıvı 1-PT'nin ve Ni ⁺² katyonu katkılanmış 13X zeoliti üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin kırmızı altı titreşim dalga sayısı.....	121

1.1 GİRİŞ

Molekül elekleri, delikli açık-çerçevesel katıların bir sınıfıdır. Bu sınıf, alüminosilikatları (zeolitleri), alüminofosfatları ve çeşitli yapılardaki silisyum-alüminofosfatları kapsar. Molekül eleklerin tabanını oluşturan zeolitler, köşeleri TO_4 (SiO_4 ve AlO_4) dörtyüzlüleri tarafından paylaşılmış yapılardan inşa edilirler ve molekül boyutundaki kanallar ile düzgün kristal sistemlerini içerirler.

Zeolit yapının net negatif yükü, yapıdaki alüminyum atomlarının sayısına eşittir ve değiştirilebilir M^{+n} katyonlarla, örneğin, doğal olarak su ihtiva eden kanallarda yerleşik sodyumlarla dengelenir. “Zeolit” (Eski Yunancada ζεω= kaynamak, λιθοσ= taş) adı, 1756 da Cronstedt tarafından, ısıtıldığında hızlı bir biçimde su kaybeden ve böylece kaynıyormuş gibi görünen yeni bir mineral davranışını tanımlamak üzere verilmiştir, (Cronstedt, 1756).

Bir zeolitin genel oksit formülü,



Burada $y \geq x$ dir. Alüminyumlu dörtyüzlü, hidrotermal olarak hazırlanmış zeolitler çerçevesinde komşuları olamaz, yani, Al-O-Al bağıntıları yasaklanmıştır. Bu gereklilik Loewenstein kuralı olarak bilinir (Loewenstein, 1954).

Bugüne dek zeolit minerallerinin ($1 \leq y/x \leq 5$) tespit edilmiş 40 civarında türü ve alüminyum içerikli olan en az 125 çeşit sentetik zeolit vardır. Zeolitler, şiddetli bazik ortamda, ($60^\circ C - 400^\circ C$) hidrotermal koşullar altında hazırlanırlar. Ga, Ge, B, Fe ve P gibi diğer elementler, çerçevedeki Si ve Al yerine yerleştirilirler ve pek çok diğer elementlerin de böyle yerleştirilebilecekleri iddia edilmektedir. Zeolitlerin kanal sistemleri, bir-, iki-, veya üç-boyutlu olabilirler ve kristal hacminin % 50' sinden fazlasını işgal edebilirler. Bu kanallar doğal olarak su ile doludurlar. Su ısıtıldığında, gaz elementleri, amonyumlar, alkali metal buharları, hidrokarbonlar, alkanoller gibi maddeler ve daha pek çok başka organik ve inorganik maddeler, kristal içindeki boşluklara yerleşebilirler. Boşlukların çapına ve molekül boyutlarına bağlı olarak bu süreç, genellikle çok seçicidir ve zeolitler için değişik bir ismin, yani, molekül

elekleri denilmesine neden olurlar. Böylece, zeolitin soğurma ve adsorblaması, karışımların çözümlenmesi için güçlü bir yöntem olur. Bunun ticari uygulamaları, havadaki N_2 ve O_2 ' nin ve hidrokarbonların ayrıştırılması, organik boyalar ve sanayi gazlarından NH_3 ve CS_2 ' nin yok edilmesi biçimindedir.

Alüminosilikat çerçevenin elektrik yükünü nötralize eden katyonlar, çözeltilerdeki diğer katyonlarla yerdeğiştirebilirler. Zeolitler, belli katyonlar için yüksek iyon değiştirme seçiciliklerine sahiptir ve bu özellik, onların yalıtılması ve yoğunlaştırılması için kullanılır. Ayrıca, zeolitlerin molekül eleme özellikleri, iyon değiştirmeyle değişime uğrayabilir. Böylece, örneğin NaA, hem N_2 hem de O_2 ' ni soğuruken ya da adsorbe ederken CaA, azotu oksijene göre tercih ederek soğurur ya da adsorbe eder.

Bununla birlikte, zeolitlerin diğer uygulama alanlarından biri de, şimdiye kadar gölgede kalmış olan, kriting, hidrokrating, oksitleme ve hidrokarbonların izomerleştirilmesi gibi bir çok tepkimeyi katalize etme özelliğidir. Bazı zeolitlerin (amonyum biçimini ısısal olarak bozmakla dolaylı olarak hazırlanan) hidrojen biçimleri de vardır. Bunlara örnek olarak Y zeolitini ve şabaziti verebiliriz. Öte yandan, bir yüzeyde yabancı maddelerin yığılmasına adsorblama denir. Adsorblanan maddeye adsorbent, adsorblamayı yapan maddeye adsorbent denir. Moleküller ve atomlar, yüzeye iki yolla yığılabirler. Birinci yol, fiziksel adsorblanma ve ikincisi de kimyasal adsorblanmadır. Bu ikisi arasındaki en önemli fark, ilkinin yüzeyde yığılma, ikincisinin ise yüzeydeki tepkime biçiminde olmasıdır.

Zeolitler üzerindeki çeşitli organik ve inorganik maddelerin adsorbe edilmesinin en iyi inceleme yollarından biri de, kırmızı altı spektroskopisidir.

Kırmızı altı spektroskopisi (yada kısaca IR), yeni bir alan değildir. Kırmızı altı spektroskopisi, ünlü fizikçi Sir Isaac Newton'un 1666 da bir prizmadan geçen beyaz ışığın gözle görünür spektrumun renklere ayrıldığını keşfetmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu gözle görünür spektrumun kırmızı ucundaki ışımının varlığı, kırmızı altı spektroskopisinin kaynağını oluşturmuştur. 1752 yılında da Thomas Melville

tarafından ilk kez bir sodyum flâmadan kırmızı altı yayımı gözlenmiştir. 1800 de de, astronomici Sir William Herschel, güneşten yayılan radyal ısı dağılımını incelemiştir. Güneş spektrumunda, yerleştirilen termometreler, en şiddetli ısınmanın, görünür spektrumun kırmızı ucunda ve altında oluştuğunu göstermiştir. 1814' te Fraunhofer'ın, kırmızı altı spektrumunda 700'ün üzerinde karanlık soğurma çizgisi gözlemlemesiyle modern kırmızı altı spektroskopisinin temelleri atılmıştır. Kırmızı altı spektroskopisinin kimyacılar tarafından kullanılması ise 1920'lerde olmuştur.

Günümüzde kırmızı altı spektrometreleri, teknolojik olarak oldukça geliştirilmiş ve pozitif bilimlerden, tarıma, eczacılığa ve hatta adli tıpta suç delillerini incelemeye kadar uzanan geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Çalışmamızda, sentetik 3A, 4A ve 5A zeolitleri üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün ve yine sentetik CaA (5A) ve NaX (13X) zeolitlerinde adsorbe edilen monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) ve trietanolamin (TEA) sıvılarının IR incelemesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} katyonları katkılanmış sentetik 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen n-propil merkaptanın (ya da kısaca 1-PT) IR incelemesi gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

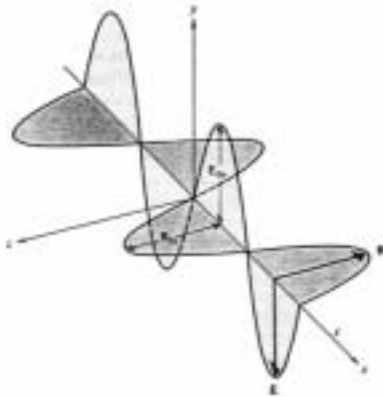
2.1 Spektroskopi

Bir molekülün enerjisi öteleme, dönme, titreşim ve elektronik enerjiden oluşur. Bu enerjileri tek tek ele aldığımızda; elektronik enerji geçişleri, elektromagnetik spektrumun ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgesinde bir foton soğurma ya da yayımlamasına karşılık gelir. Saf dönme geçişleri, mikrodalga bölgesindeki soğurmalarıdır. Molekül titreşimleri ise, spektrumun kırmızı altı bölgesine karşılık gelen soğurma bandları olarak görünür.

Spektroskopi bilimi, ışığın madde ile etkileşmesini inceler. Buna göre, kırmızı altı spektroskopisi, kırmızı altı bölgesinde ışığın madde ile etkileşimini inceleyen bir spektroskopi dalıdır. Bir kırmızı altı spektrumda, ışığın belli dalga boylarına (ya da dalga sayılarına) göre maddenin davranışı gözlenir. Kırmızı altı spektrumunu alan cihaza, kırmızı altı spektrometresi denir. Günümüzde Fourier dönüşümlü kırmızı altı spektrometreleri kullanılmaktadır. Bu kısa tanımlamalardan sonra ışığın yapısı hakkında bilgi sahibi olmak yararlı olacaktır.

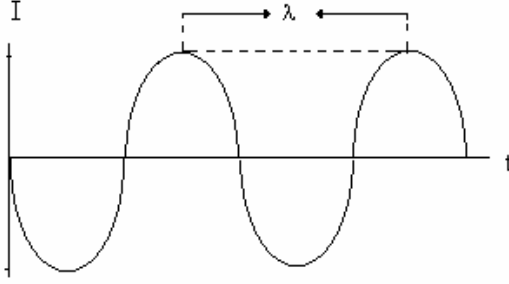
2.1.1 Işığın Yapısı ve Kırmızı Altı Işıma

Işık, bir elektromagnetik dalgadır. Elektrik ve magnetik bileşenleri vardır. Bu iki bileşen birbirine dik düzlemlerde bulunur. Işık dalgası bu iki düzleme dik doğrultuda uzayda ilerler. (Şekil 2.1.1.1)



Şekil 2.1.1.1. Işığın elektrik ve magnetik dalgalarla birlikte yayılması (Hecht,1987)

Işığın elektrik alanı, sinüs biçiminde bir dalga olarak ifade edilebildiği gibi yönü, tek bir düzlemde ilerleyen ve şiddeti, değişken olan bir elektrik alan vektörü ile de gösterilebilir. Şekil 2.1.1.2’ de görüldüğü gibi ışığın dalga boyu iki tepe arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Dalga boyu “ λ ” ile gösterilir.



Şekil 2.1.1.2. Işığın dalga boyunun iki tepe arasındaki mesafe olarak gösterilmesi

Ancak, spektroskopi biliminde, daha çok dalga boyunun tersi olan dalga sayısı kullanılır ve “ $\bar{\nu}$ ” ile gösterilir. Dalga sayısının birimi cm^{-1} dir. Dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişki denklem 2.1.1’ de verilmiştir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad 2.1.1$$

Işığın ikili yapısı gözönüne alındığında dalga boyu özelliğinden başka tanecik özelliğini gösteren enerjisi

$$E = h\nu$$

2.1.2

biçiminde tanımlanmaktadır.

Buradaki h Plank sabitidir ve değeri $6,626076 \cdot 10^{-34}$ J.s dir. Aynı eşitlik dalga boyu ile de ifade edilebilir.

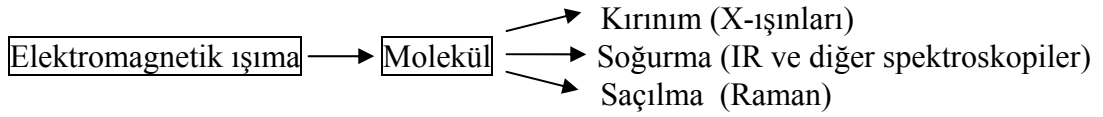
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.1.3$$

Buradaki c ışık hızıdır. Boşlukta ki değeri $2,99792458.10^8$ m/s dir ama genellikle 3.10^8 m/s olarak işlem yapılır.

Kırmızı altı spektroskopisine *titreşim spektroskopisi* de denir. Titreşim spektroskopisi denmesinin nedeni, kırmızı altı ışınların, molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmasıdır.

Yukarıda tanımlanan fiziksel nicelikler, titreşim spektroskopisi de denilen kırmızı altı spektroskopisinin temel kavramlarını oluşturur.

Bir elektromagnetik ışın, molekül ile 3 biçimde etkileşir. Bu etkileşmeler, Şekil 2.1.1.3' te diyagram olarak verilmiştir.



Şekil 2.1.1.3. Elektromagnetik ışınanın molekülle etkileşmesi

Kırmızı altı ışınlarının dalga boyları 800 nm den 500.000 nm ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan, üç bölgeye ayrılarak incelenir. Bunlar,

- 1)Yakın kırmızı altı
- 2)Orta kırmızı altı
- 3)Uzak kırmızı altı

bölgeleridir. Spektroskopi biliminde dalga sayılarını göz önüne alarak bu üç farklı bölge Çizelge 2.1.1.1 ile gösterilmektedir.

Çizelge 2.1.1.1. Kırmızı altı ışın bölgesi

	Yakın Kırmızı Altı	Orta Kırmızı Altı	Uzak Kırmızı Altı
Dalga Boyu (nm)	800 - 2.500	2.500 - 25.000	25.500 - 500.000
Dalga Sayısı (cm^{-1})	12.500 - 4000	4000 - 400	400 - 20
Frekans (s^{-1})	$3,75.10^{14}$ - $1,2.10^{14}$	$1,2.10^{14}$ - $0,12.10^{14}$	$0,12.10^{14}$ - $0,006.10^{14}$

Bu bölgeler bir çok yazar tarafından tanımlanmakla birlikte, aralıklar farklı biçimde gösterilmektedir. Örneğin, Silverstein ve arkadaşları, kırmızı altı ışımaya bölgesi olarak $14.290-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığını tanımlamışlarken Ingle ve Crouch $12.900-10 \text{ cm}^{-1}$ olarak almışlardır. Thownshend bu aralığı $12.800-10 \text{ cm}^{-1}$ olarak vermiştir. Farklı yazarlar kırmızı altı spektrum aralığını farklı tanımlamış olmalarına karşın orta kırmızı altı bölgesi ya da sadece kırmızı altı bölgesini ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) olarak almak kabul görmüştür (Silverstein, 1991; Ingle, 1988; Thownshend, 1995).

Işığın frekanslara göre dağılımı ve her bir bölge için kullanılan analitik yöntemler farklıdır. Bunlar Çizelge 2.1.1.2.' de verilmiştir.

2.1.2 Kırmızı altı spektroskopisinin kullanım alanları

Kırmızı altı spektroskopisi, maddenin kırmızı altı ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Eş atomlu moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 v.b. moleküller) ve asalgazlar dışında bütün moleküller kırmızı altı ışınları soğurur. Başka bir deyişle, eş atomlu moleküller dışında diğer moleküllerin kırmızı altı spektrumları mevcuttur.

Kırmızı altı soğurma yapabilen moleküllere *infrared aktiftir* denir. N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi moleküllere de *infrared olarak aktif olmayan moleküller* denir. Kırmızı altı spektroskopisi organik bileşenlerin tanınmasında kullanılır. Yani herhangi bir bileşiğin kırmızı altı spektrumu (eş atomlu moleküller hariç) kendisine özgü bir çeşit parmak izi gibidir (Meyer, 2000). Optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin kırmızı altı spektrumu birbirinin aynı değildir. Bu özelliği sebebiyle de organik bileşiklerde yapı analizi dışında, eşleştirmede de kullanılır (Erdik, 1998)

Kırmızı altı spektroskopisi önceleri sadece organik bileşiklerde işlevsel alt grupları belirlemek için kullanılırdı, ancak bugün için çok atomlu inorganik bileşiklerde ve organometallic bileşiklerde molekül yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için de kullanılmaktadır.

Bunların dışında kantitatif analiz olarak; konsantrasyon ölçmek için kullanılır. Spektrumda pik derinlikleri, konsantrasyon ile doğru orantılıdır. Kırmızı altı spektrum konsantrasyon ölçmek içinde kullanılabilir.

2.1.3 Normal titreşim modları

Bir atom (x,y,z) koordinatları çerçevesinde 3 serbestlik derecesine haizdir. Molekül N sayıda atomdan oluşuyorsa, toplam serbestlik derecesi 3N kadar olacaktır. Bu serbestlik derecelerinden 3 tanesi dönmeye 3 tanesinde ötelenmeye aittir. Geriye kalan 3N-6 tanesi molekülün temel titreşimine karşılık gelir. Eğer molekül çizgisel ise temel eksen boyunca dönmesi mevcut olmadığından (olsada uzaydaki konumu değişmeyeceğinden), dönme serbestlik derecesi bu tip moleküllerde 2 olacaktır, böylece çizgisel moleküllerde temel titreşim serbestlik derecesi 3N-5 olacaktır. Örnek verecek olursak Karbondioksit molekülü 3 atomlu bir moleküldür, çizgiseldir. Öyleyse CO₂ ye ait temel titreşim modu 3N-5 tanedir. Buda 3x3-5=4 tane olacaktır. Yine 3 atomlu su molekülünü ele alalım. Bu kez çizgisel olmadığı için 3N-6 tane olacaktır. Su molekülünün 3x3-6=3 tane temel titreşim modu olacaktır.

2.1.4 Titreşim türleri

Titreşim türlerini genel olarak 4'e ayırabiliriz: 1- Gerilme titreşimleri, 2-Açı bükülme titreşimleri, 3-Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri ve 4-Burulma türü titreşimler. Bu titreşim türlerinin bazıları kendi aralarında alt gruplara ayrılırlar.

Gerilme titreşimleri: a) Simetrik gerilme b) Asimetrik gerilme

Açı bükülme titreşimleri: a) Makaslama, b) Sallanma,

c) Dalgalanma ve d) Kıvrılma

2.1.4.1 Gerilme titreşimleri

Gerilme titreşimlerine esneme titreşimleri de denir. Gerilme titreşimleri; bağ eksenini boyunca, ritmik hareketlerle, atomlar arası mesafenin artıp azalmasıdır. Bu tür

titreşimde bağ açısı değişmez. Simgesi v ile gösterilir. Gerilme titreşimleri yukarıda belirtildiği gibi kendi aralarında ikiye ayrılır. Simetrik gerilme ve asimetric gerilme.

2.1.4.1.1 Simetrik gerilme titreşimleri

Molekülün atomlar arası tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir. Simgesi v_s ile gösterilir.

2.1.4.1.2 Asimetric gerilme titreşimleri

Molekülün bağlarının birisi uzarken diğersinin kısılması hareketidir. Simgesi v_a ile gösterilir.

2.1.4.2 Açık bükülme titreşimleri

Bükülme titreşimlerine eğilme titreşimleri de denir. Bükülme titreşimi, moleküldeki genel bir atoma göre bağlar arasındaki bağ açısının değişimidir ya da bir grup atoma göre hareketsiz kalan diğers grubun hareketidir. Bunu kısaca tanımlamak gerekirse, molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden arasındaki açının değişmesidir. Açık bükülme titreşiminin simgesi δ ile gösterilir.

2.1.4.2.1 Makaslama

Molekülün bulunduğu düzlem içinde, bağlar arasındaki açının simetric olarak büyüyüp küçülme hareketidir. Simgesi δ_s dir.

2.1.4.2.2 Sallanma

Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasında veya bir grubun birlikte öne yada arkaya sallanma hareketidir. Simgesi δ_r dir.

2.1.4.2.3 Dalgalanma

Bağ uzunlukları ve aralarındaki açı değişmeden, molekülün düzlem dışına hareket etmesiyle oluşur. Simgesi w dir.

2.1.4.2.4 Kıvrılma

Molekülde bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, diğer bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yönde hareketidir. Bu titreşim türü için kullanılan simge t dir.

2.1.4.3 Düzlem dışı açı bükülmesi

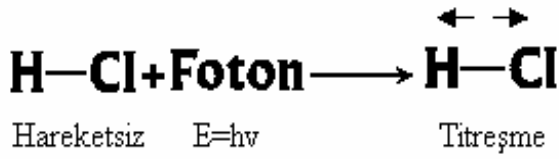
Molekülde bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. Simgesi π dir.

2.1.4.4 Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşim hareketidir. Simgesi τ dur. Yukarıda sayılan titreşim türleri, molekülün dipol momentinde ritmik bir değişiklik yapması sonucunda, IR da gözlenebilir. Şekil 2.1.4.1' de titreşim türlerine örnekler görülmektedir + ve – işaretleri sayfa düzlemine dik düzlemleri temsil etmek üzere eklenmiştir.

2.1.5 Titreşim için Mekanik Model

Gerilme titreşimlerine bakıldığında bunlar en basit titreşim türleridir. Bu titreşimi bir modelle temsil etmemiz gerekirse bunu mekanikte iyi bilinen bir yay ucuna bağlı kütle ile temsil edebiliriz. Burda anlatmaya çalıştığımız basit harmonik harekettir. Kolaylık açısından iki atomlu bir molekül olan HCl molekülünü örnek alalım. Şekil 2.1.5.1 de görülen şekil kısaca bir molekül üzerine gelen bir foton sonunda molekülün titreşmesini açıklamaktadır.



Şekil 2.1.5.1. HCl molekülü ile bir fotonun etkileşmesi

Bir molekülün, bir birine bir yayla bağlanmış iki kütlelerin mekanik hareketiyle açıklanabilir. Önce, bu kütlelerden birinin sabit olduğu, ikinci kütlelerin yay vasıtasıyla bu kütleyle yaklaşıp uzaklaştığını kabul edelim. Bir kütlelerin bağlı olduğu yay vasıtasıyla yaptığı bu harekete (titreşime) basit harmonik hareket, sisteme de harmonik osilâtör denir. Şekil 2.1.5.2'deki sistemde hareketli kütle bir kuvvet uygulanarak denge durumundan yay eksenine boyunca x kadar uzaklaştırılırsa, Hooke kanununa göre, bu kütleyle

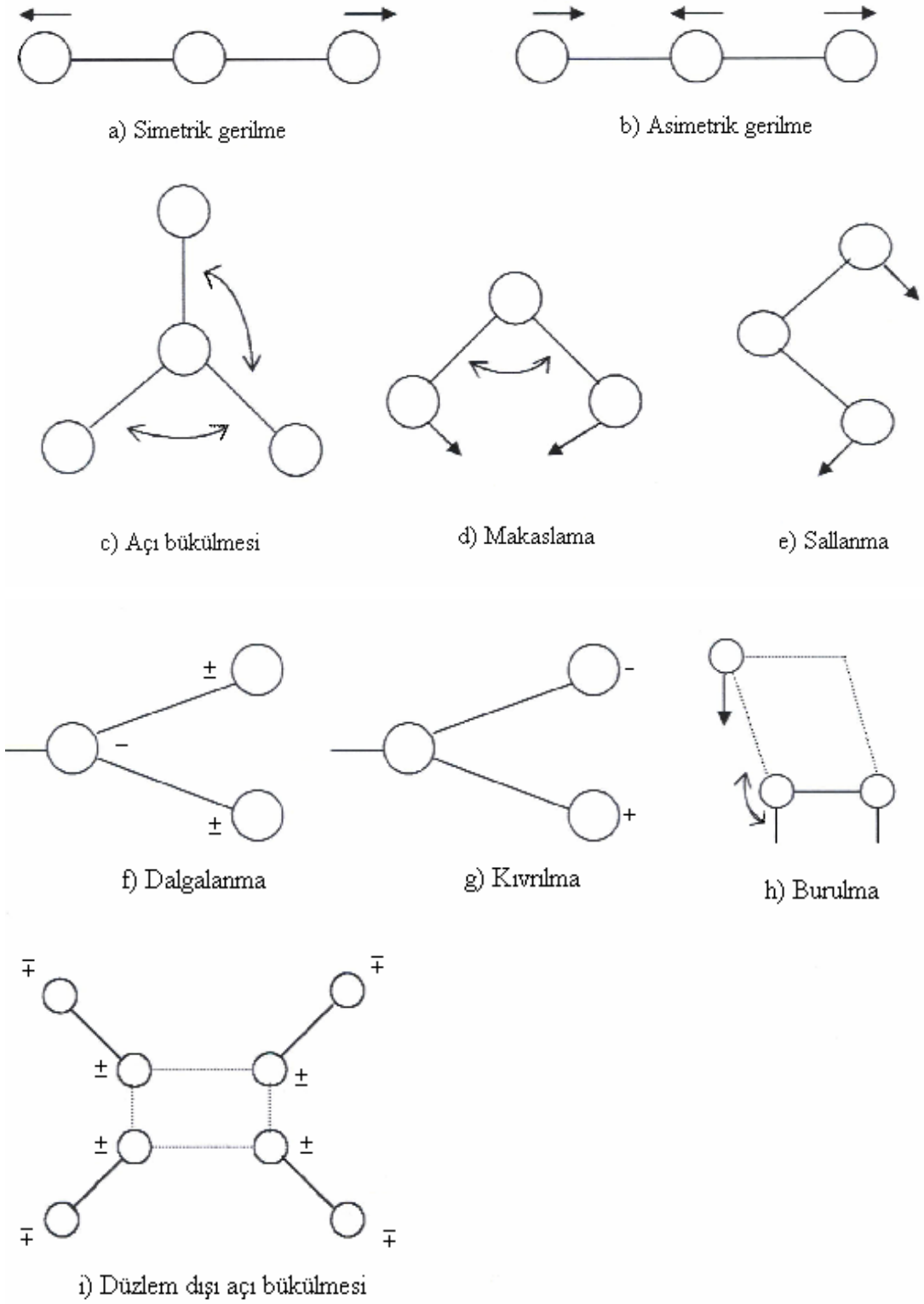
$$F = -kx \quad 2.1.5.1$$

biçiminde bir kuvvet geri çağırır. Burada k ; kuvvet sabitidir. Kuvvet sabiti kullanılan yayın cinsine bağlıdır. Eksi işareti, kuvvetin hareket doğrultusuna zıt doğrultuda olduğunu anlamındadır. Newton ikinci yasasına göre $ma = -kx$ dir. Burada a ivmesi

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} \quad 2.1.5.2$$

olduğundan

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \quad 2.1.5.3$$



Şekil 2.1.4.1. Molekül titreşim türleri (Alpert, 1964)

elde edilir. Denklem 2.1.5.3'te $\omega^2 = \frac{k}{m}$ olarak alınırsa,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad 2.1.5.4$$

elde edilir. Bu x 'in t ' ye göre ikinci mertebeden homojen ve çizgisel bir diferansiyel denklem sistemi olup çözümü

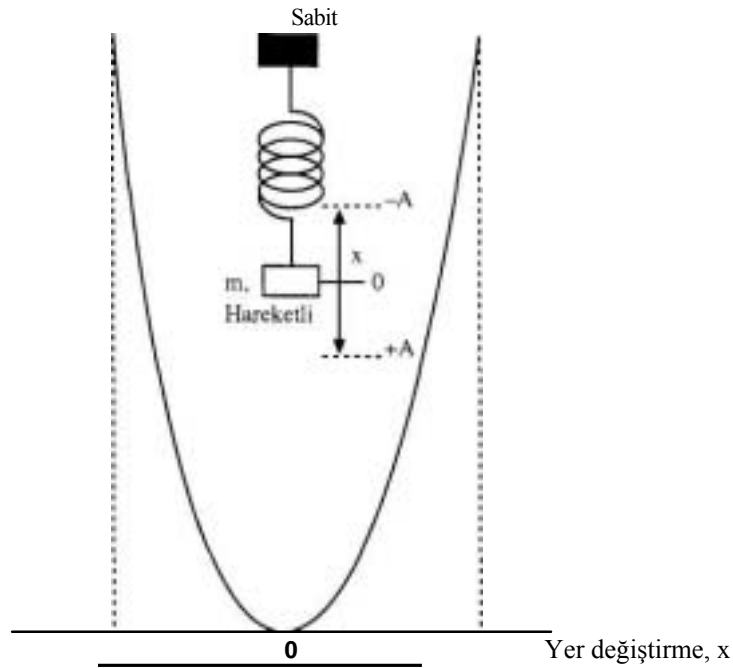
$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad 2.1.5.5$$

olarak elde edilir. φ faz farkıdır.

$\omega = 2\pi\nu$ olduğundan

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 2.1.5.6$$

harmonik salıncının frekansıdır.



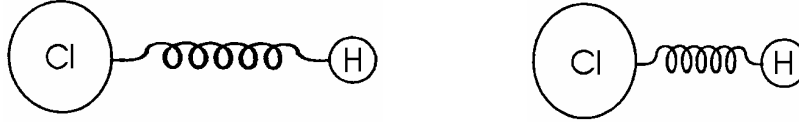
Şekil 2.1.5.2. Basit Harmonik Hareket veya Harmonik Osilatör (Gündüz, 2002)

Harmonik salıncının potansiyel enerjisi tek boyutta (x)

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad 2.1.5.7$$

dir.

Yeniden, HCl molekülünü ele alırsak, yukarda anlatılan yaklaşımla hidrojen ve klor atomları arasında kütesiz bir yay var gibi düşünersek, kırmızı altı ışınımı bu molekülün üzerine geldiğinde, soğurulan fotonun enerjisi molekülde kendini titreşim hareketi olarak gösterecektir.



Şekil 2.1.5.3. HCl molekülündeki titreşim hareketi

Bu kez iki kütle vardır; biri hidrojen atomunun kütlesi, diğeri klor atomunun kütlesidir. Bu durum da indirgenmiş kütle kullanılır. İndirgenmiş kütle μ ile gösterilir. Basit harmonik hareketteki temel kavramlarda m kütlesi yerine indirgenmiş kütle kullanılır. Hidrojen ve klor atomlarının kütlelerine sırasıyla m_1 ve m_2 dersek

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{bağıntısından indirgenmiş kütle}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad 2.1.5.8$$

olarak elde ederiz. İndirgenmiş kütle bir sistemdeki kütlelerin tamamının bir noktada toplanmış kabulünden yola çıkarak bulunmuştur. Yeni frekansı yazacak olursak, denklem 2.1.5.6 ifadesi denklem 2.1.5.9 halini alacaktır. Salınım frekansı μ indirgenmiş kütlelerine bağlı olarak

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 2.1.5.9$$

biçiminde yeniden yazılır. Denklem 2.1.5.7 potansiyel enerji ifadesi, absiste x eksenini, ordinatta enerji ifadesini yazacak olursak bu bir paraboldür. Ancak bu anlatılan durum idealdir. Bütün moleküller iki atomlu bir molekül gibi basit değildir. Çok atomlu moleküllerde her bir bağ arasındaki titreşim birbirini etkileyecektir. Bu da ideal durumdan sapmalar olacağını tahmin etmemizi sağlar.

2.1.6 Moleküler Titreşimler

Moleküler titreşimlerin, mekanik titreşimlerin benzeri olduğu varsayımından hareketle, yukarıdaki eşitlikler kullanılabilir. Bir molekül içinde atomların *bağlı yerleri* (bir birine göre yerleri) kesin değildir. Çeşitli titreşimler sonucu devamlı olarak değişir. İki ve üç atomlu moleküllerde bu titreşimlerin türü ve sayısı bellidir. Ancak, daha çok atomlu moleküllerde bunların türünü ve sayısını hesaplamak çok güçtür. Böyle moleküllerde sadece titreşim merkezlerinin sayısı değil, titreşim merkezlerinin bir biriyle etkileşimleri de işleri bir hayli karıştırır ve içinden çıkılmaz hale gelir. Oysa yukarıda anlatılan mekanik model ideal bir hali anlatır.

Kuantum mekaniksel olarak, harmonik titreşim modelinde Denklem 2.1.5.7 deki enerji ifadesi Schrödinger eşitliğinde potansiyel fonksiyon olarak yerine konursa dalga fonksiyonu Hermite polinomları cinsinden ifade edilebilir. Enerji ifadesi

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad 2.1.6.1$$

elde edilir. Burada n temel kuantum sayısıdır. Kuantum mekaniksel titreşici de en düşük enerji değeri sıfır değildir. En düşük enerji değeri $\frac{1}{2}h\nu$ kadardır.

Bir molekülün 0 K de bile bir titreşim enerjisi vardır. Kırmızı altı ışımının bir başka ismi ısıdır. Evrendeki bütün objeler mutlak sıfırın üzerinde kırmızı altı ışıma yayarlar. Vücudumuz hatta şu an da okumakta olduğunuz bu sayfa bile kırmızı altı ışıma yapar.

Her bir tür titreşim hareketinin enerjisi ancak belirli değerler alabilir, yani titreşim enerjileri de elektronik enerjiler gibi kuantlaşmıştır.

$$E = \left[v + \frac{1}{2} \right] hv \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad 2.1.6.2$$

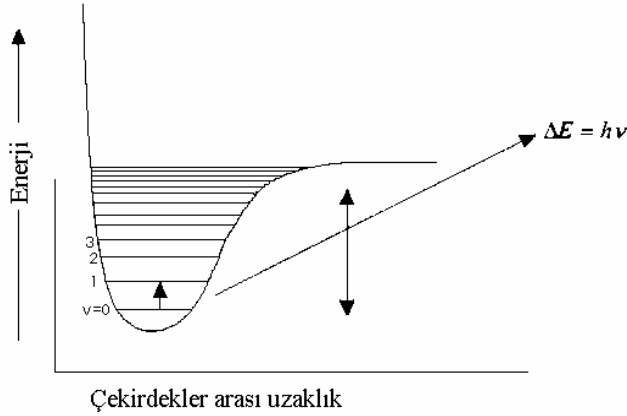
ile gösterilen bu kuantlaşmış enerji düzeyleri arasında, uygun frekanstaki bir fotonun absorpsiyonu sonucu, $\Delta v = \pm 1$ seçim kuralına uygun geçişler olabilir. Eşitlikte v titreşiminin kendi frekansı, v ise titreşim kuantum sayısıdır. $v = 0$ ve $v = 1$ titreşim kuantum sayıları ile belirtilen iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı, ΔE ,

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{3}{2} hv - \frac{1}{2} hv = hv \quad 2.1.6.3$$

eşitliği ile verilir. $v = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve v frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü $v = 1$ ile belirtilen titreşim düzeyine çıkarmak, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir.

Foton absorpsiyonunun gerçekleşmesi için bir başka koşul da titreşim hareketi sırasında molekülde periyodik bir dipol momenti değişmesinin ortaya çıkması zorunluluğudur. Kırmızı altı absorpsiyon bandının şiddeti, titreşim sırasında oluşan dipol momenti değişmesinin hızının karesiyle orantılıdır. Moleküllerde yukarıda belirtilen koşullara uyulduğu takdirde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromagnetik ışımının kırmızı altı bölgesinde yer alırlar. Genellikle, moleküllerdeki titreşimlerin frekanslarına

uyan kırmızı altı fotonlarının dalga sayıları 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasındadır. Denklem 2.1.6.2 ile verilen enerji de $v = 0$ taban durum Boltzman dağılımına göre, oda sıcaklığında en yüksek nüfusa sahiptir (Coleman, 1993). Evrendeki bir çok molekül $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ arasında kırmızı altı ışınımı soğurdukları için, özellikle bu bölge incelenir.



Şekil 2.1.6.1 İki atomlu bir molekülün bir elektron bağ düzeyindeki titreşim enerji diyagramı (Colthup, 1964)

Şekil 2.1.6.1' de görüldüğü gibi enerji değişimi denklem 2.1.5.7 ile verildiği gibi tam bir parabol değildir. Yani gerçekte enerji ifadesi $E = (\frac{1}{2})kx^2$ değil buna $E = k'x^2 + k''x^3 + k'''x^4 + \dots$ biçiminde ek birkaç terimle ifade etmek daha doğru olacaktır. Klasik mekanik modelden öte bir modele ihtiyaç vardır. Enerji seviyelerinin kesikli değerler aldığı kuantum mekaniksel bir açıklama gerektirir. Bu açıklama bu bölümde yapılmıştır. Morse potansiyeli olarak adlandırılan şekil 2.1.6.1'de düşük enerji değerlerinde harmonik osilatöre yakındır. Anharmoniklik, bazı sapsmalara neden olur. Bunlardan birisi, yüksek kuantum sayılarında geçiş enerjisi ΔE azalır. Bunun sonucu seçim kuralı harmonik salınıcı için yazılan seçim kuralına ve anharmonik salınıcı için seçim kuralları $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$ gibi herhangi bir değer olabilir. Böylece spektrumda *Overton pikleri* meydana gelir. Bunlar temel titreşim frekansının yaklaşık 2 veya 3 katı titreşim frekansında olabilir. Ancak, bu piklerin şiddeti genel olarak oldukça zayıftır.

Bir başka sapsayma, bir molekülde bulunan iki farklı titreşim frekansının (ν_1 ve ν_2) etkileşerek ikisinin toplamı ($\nu_1 + \nu_2$) veya ikisinin farkı ($\nu_1 - \nu_2$) kadar titreşim frekanslarında pikler vermesidir. Ancak, böyle titreşim frekanslarının da şiddeti oldukça zayıftır.

2.1.7 Moleküler Soğurma Spektrumları

Bir moleküldeki toplam enerjiyi E ile gösterirsek bu elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamı olarak verilir.

$E = E_e + E_t + E_d$ Molekülün elektronik enerjisi, dönme ve titreşim enerjisinden daha büyüktür. Elektronik geçişler 200-800nm arasında olan morötesi ve görünür alan ışınlarıyla gerçekleşir. E_t titreşim enerji geçişleri daha düşüktür, bunlar kırmızı altı ışınımına karşılık gelir. E_d dönme enerjisi titreşim enerji seviyesinden daha düşüktür. Enerjiler büyüklüklerine göre

$$E_e > E_t > E_d$$

biçiminde sıralanır. Sonuç olarak, bir kırmızı altı spektumunda hiçbir zaman saf titreşim seviyelerindeki geçişler gözlenemez. Saf dönme geçişleri spektrumları mevcut olmasına karşın, titreşim geçişleri için böyle bir şey söylenemez.

100 cm^{-1} frekansından daha küçük frekanslar, moleküldeki dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişleri uyararak soğurur. Bu soğurma kuantlaşmıştır. Bunlar çizgi halinde gözlenir. 10.000 ile 100 cm^{-1} arasındaki frekanslar moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri uyararak soğurur. Bu iki tür soğurma da kuantlaşmıştır. Titreşim spektrumları çizgiden çok bantlar olarak gözükür. Bir titreşim enerji seviyesindeki değişime bir çok dönme enerji değişimi eşlik eder. Bu nedenle kırmızı altı spektrumda geçişler bantlar biçimindedir. Keskin bir pik görülmez.

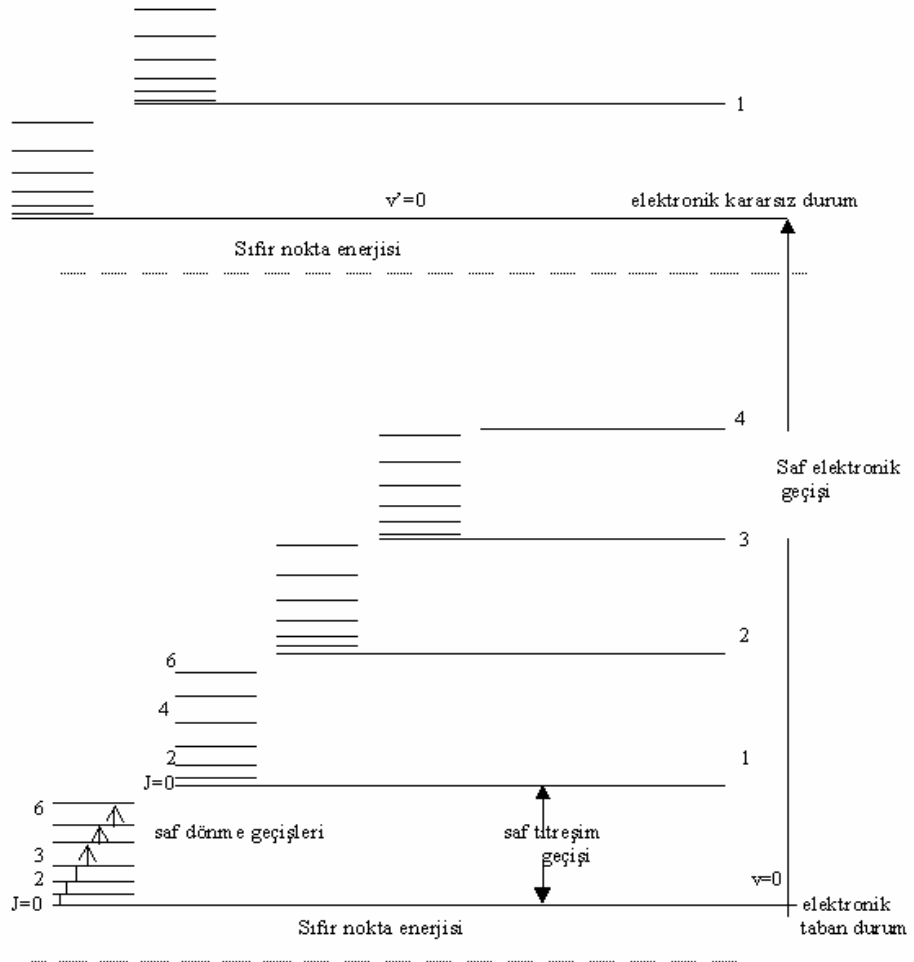
Dönme enerjisi kuantum mekaniksel olarak denklem 2.1.7.1 olarak aşağıda ifade edilmiştir.

$$E_d = BhcJ(J+1) \quad J = 0,1,2,3\dots \quad 2.1.7.1$$

B dönme sabiti olarak adlandırılır. J dönme kuantum sayısıdır.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b c} \quad 2.1.7.2$$

I_b ilgili molekülün çekirdekler arası uzaklığa dik eylemsizlik momentidir. Yine burada dönme enerjisi için katı dönücü (rigid rotar) dediğimiz mekaniksel model baz alınmış, bu modele kuantum mekaniksel yaklaşım yapılmıştır.



Şekil 2.1.7.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik geçişler arasındaki fark daha büyük, dönme seviyeleri arasındaki fark ta bundan daha küçüktür.) (Nakamoto, 1970)

2.1.8 Kırmızı altı spektrumu nedir?

Kırmızı altı spektrum; bir maddenin kırmızı altı ışıma etkileştiğinde, (uygun koşullarda) bu madde tarafından ışıma soğurulmasıdır. Bu soğurma molekülün titreşmesine sebep olur. Daha önceden bahsi geçen fonksiyonel grup, belli bir dalga sayısına tekabül ederek varlığını gösterir. Örneğin, C = O karbonil grubu gerilmesi $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ görülür. Bu grup, (karbonil grup) madde ne olursa olsun spektrumda $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ olarak görülür. Dalga sayıları ile fonksiyonel grup arasındaki bu ilişki bize bilmediğimiz maddenin molekül yapısı hakkında bilgi verir.

Bir spektrumda Y ekseninde soğurma ya da yüzde geçirgenlik yer alırken X ekseninde dalga sayısı bulunur. Soğurma A ile gösterilir. İngilizcesi *Absorbance* olan sözcüğün ilk harfi olamasından dolayı A kullanılır. Yine yüzde geçirgenlik, % T olarak gösterilir. T harfi *Transmittance* kelimesinin ilk harfidir.

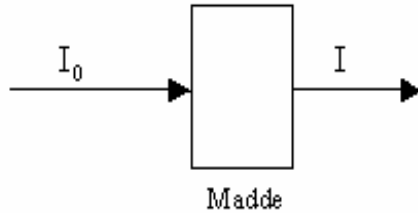
Kısaca listelersek:

A : soğurma

T : geçirgenlik

I : Kırmızı altı ışınımın madde ile etkileştikten sonraki şiddeti

I_0 : Kırmızı altı ışınımın başlangıçtaki şiddeti



Şekil 2.1.8.1 Işığın madde tarafından soğurulması temsili

Şekil 2.1.8.1'de de görüldüğü gibi ışık şiddeti başlangıçta I_0 iken madde bir kısmını soğurmuş ve ışık madde ortamını azalarak terketmektedir.

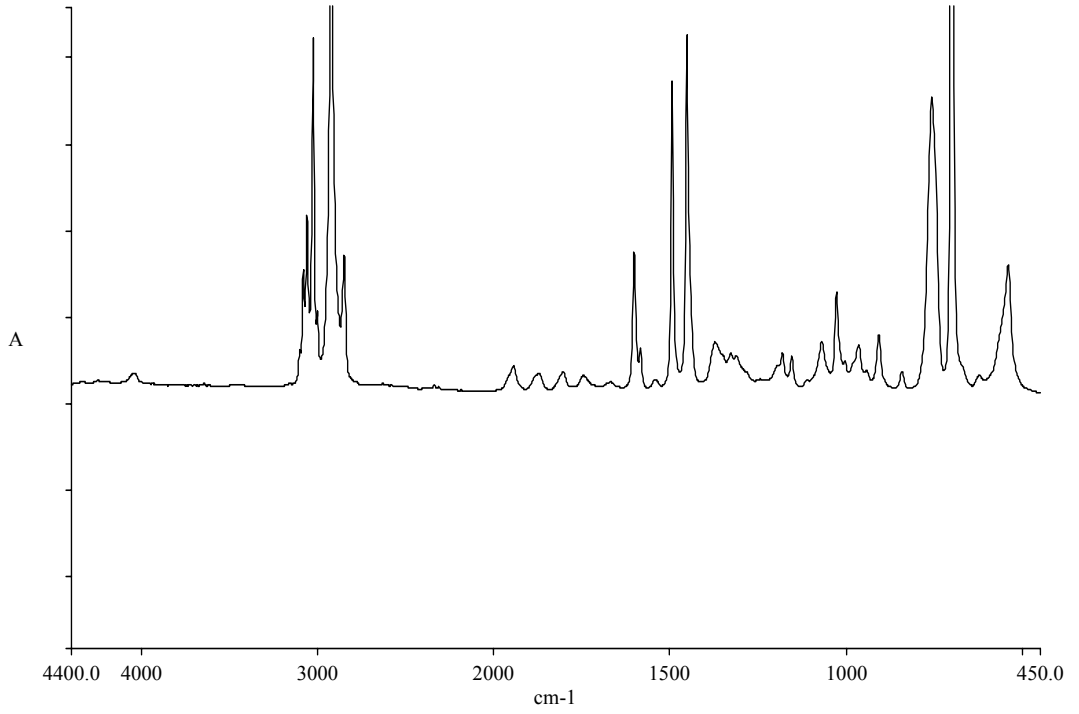
$$T = \frac{I}{I_0} \quad 2.1.8.1$$

$\%T = 100 \times \frac{I}{I_0}$ şeklinde yüzde geçirgenlik olarak ifade edilir.

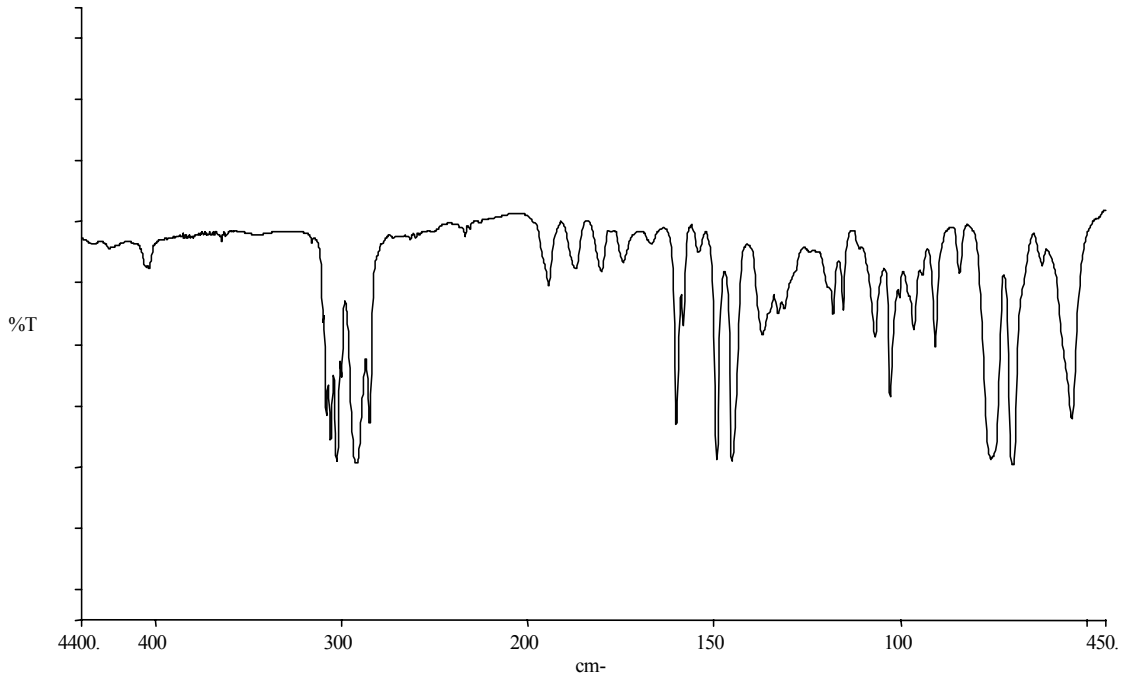
Geçirgenlik ile soğurma arasında şöyle bir ilişki vardır.

$$A = -\log(I/I_0) = -\log T = \log(I_0/I) \quad (\text{Chang,1971}) \quad 2.1.8.2$$

Polistren filminin spektrumuna bakacak olursak (şekil 2.1.8.2) Y ekseninde pikler yukarı doğrudur.



Şekil 2.1.8.2 Polistrenin kırmızı altı spektrumu (Soğurma kipi)



Şekil 2.1.8.3 Polistren filminin spektrumu (Geçirgenlik kipi)

Şekil 2.1.8.2 ile Şekil 2.1.8.3 aynı maddenin spektrumu olmasına rağmen, Şekil 2.1.8.3'te pikler aşağı doğru. Bunun sebebi Y ekseninde yüzde geçirgenlik olmasındandır. Soğurma ile geçirgenlik arasındaki ilişkiyi $A = \log(1/T)$ şeklinde de yazabiliriz. Kantitatif analizlerde, (konsantrasyon ölçerken) Y eksenini kesinlikle soğurma biçiminde seçilmelidir. Çünkü Beer Yasasında soğurma ve konsantrasyon doğrusal olarak birbirine bağlıdır.

$$A = \epsilon l c$$

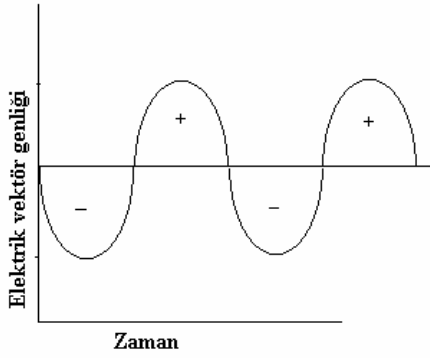
2.1.8.3

Burada A soğurma, ϵ soğurma katsayısı, l bir madde içinde alınan yol, c ise konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Denklem 2.1.8.3 Beer Yasasını ifade etmektedir. Soğurma; pik yüksekliği, pik yüksekliği oranı, pik alanı ya da pik alanı oranı olarak alınır. Soğurma katsayısı ise molekülden moleküle değişen, dalga sayısına göre farklılık gösteren bir sabittir. “Örneğin asetonun 1700 cm^{-1} deki soğurma katsayısı 1690 cm^{-1} deki soğurma katsayısından farklıdır.”(Smith, 1996)

2.1.9 Moleküller Kırmızı altı ışınmasını nasıl soğurur?

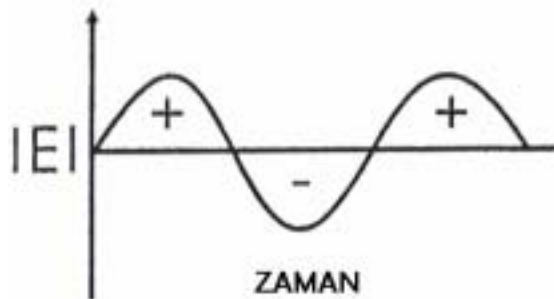
Elektromagnetik dalga olan ışığın, elektrik alanının bir vektör ile temsil edilebileceğini daha önce söylemiştik. Kırmızı altı ışınımını soğurmak için elektrik vektörü madde ile etkileşir.

Şekil 2.1.9.1' deki gibi elektrik vektör negatif ve pozitif olabilir. Pozitif ve negatif elektrik vektörün polaritesini gösterir.



Şekil 2.1.9.1. Elektrik vektör genliğinin zamanla değişimi

Bu polarite bir pozitif ve bir negatif olarak sürekli değişir. Durmadan yönü değişen bir pozitif, bir negatif polaritesi olan elektrik vektör bir moleküle girerse ne olur?



Şekil 2.1.9.2 Elektrik vektör büyüklüğü ve zaman grafiği

Bunun için yine en basit iki atomlu bir molekül olan HCl molekülünü örnek alalım. Bu iki atomun arasında bir yay var gibi kabul edelim. Hidrojen ve klor atomlarının elektronegatifliğinin arasındaki fark nedeniyle, H-Cl molekülünün bağında elektronların klor atomu üstünde bulunma olasılığı, hidrojende bulunma olasılığından daha fazladır. Sonuç olarak, klor atomunun kısmi olarak negatif yüke sahiptir. Bunu δ^- ile gösterelim. Benzer biçimde hidrojen atomundaki kısmi pozitif yükü δ^+ şeklinde gösterelim. Bu nazarla, H-Cl molekülüne bakarsak, H-Cl molekülü, atomları arasında belli bir mesafe olan, 2 farklı yükle yüklü bir moleküldür. Bu kısaca dipol momenttir. Dipol moment bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsüdür.

$$\mu = q \cdot r$$

2.1.9.1

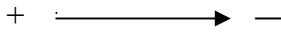
dipol moment büyüklüğü denklem 2.1.9.1 ile verilir.

μ : dipol moment büyüklüğü

q : yük değeri

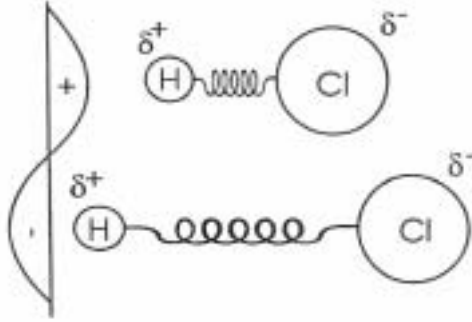
r : mesafe

Gerçekte dipol moment vektörel bir büyüklüktür.



Şekil 2.1.9.3. Dipol momentin yönü

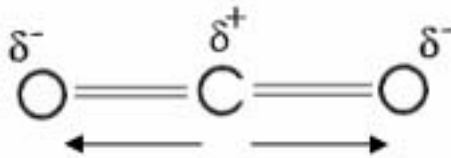
Yönü değişen elektrik vektörü, H-Cl molekülünün pozitif ucundan girerse ne olur? Eğer elektrik vektör polaritesi pozitif ise, hidrojen atomunun kısmi pozitif yükünü itecektir. Çünkü aynı işaretli yükler birbirini iter. Sonuç olarak, hidrojen atomu elektrik vektöründen uzaklaşacak ve H-Cl bağı kısalmaktadır. Elektrik vektörünün polaritesi değişip negatif olduğunda, hidrojen atomunu çekecektir. Çünkü zıt işaretli yükler birbirini çeker. Bu durumda H-Cl bağı çekilecek ve uzayacaktır. Gerçekte bu uzama bağı uzunluğunun yüzde bir kaçı kadar olsa da anlaşılması açısından bunlar abartılarak çizilmiştir.



Şekil 2.1.9.4 Elektrik alanın H-Cl molekülü ile etkileşmesi (Smith, 1999)

Elektrik vektörünün polaritesi, pozitiften negatife, negatiften pozitifte değiştikçe; H-Cl bağı uzayıp kısalmaktadır. Bu işlemin sürekliliği molekülün titreşmesi demektir. Molekül, elektrik vektörü ile aynı frekenda titreşecektir ve ışık demetinin enerjisi moleküle aktarılacaktır. Böylece kırmızı altı soğurma meydana gelecektir. Soğurulan bu enerji molekülün titreşmesi şeklinde kullanılır.

H-Cl molekülünün sabit bir dipol momenti vardır. Titreşim sırasında bu dipol moment değişir. Acaba sabit (net) bir dipol momente sahip olmayan moleküllerin kırmızı altı ışınması ile etkileşmesi beklenir mi? Bu sorunun cevabı evettir. Örneğin CO₂ molekülü birbirine zıt yönde eşit büyüklükte dipol momentleri vardır. Bunlar birbirini yok ederler. Bu nedenle CO₂ molekülünün net bir dipol momentleri yoktur.



Şekil 2.1.9.5. CO₂ molekülünün birbirine zıt yönde ve eşit dipol momentleri

Elektrik vektör molekülün elektronları etkileyecek ve molekülün yük dağılımında bir asimetri oluşturacaktır. Bu da artık bir dipol moment var demektir. Ne de olsa,

dipol moment yük asimetrisinin bir ölçüsüdür. Bu çeşit bir dipol momente indüklenmiş dipol moment denir. Çünkü elektrik vektörünün molekül ile etkileşmesi sonucunda, bir dipol momente haiz olmaya zorlanmıştır. H-Cl molekülüne benzer biçimde CO₂ molekülü gelen ışığın frekansı ile aynı frekansta titreşecektir.

H-Cl ve CO₂ molekülleri titreşimleri için ortak olan olaya bakarsak, iki molekülde titreşim sırasında dipol moment atomlar arası uzaklığa bağlı olarak değişmiştir.

a) BİRİNCİ KOŞUL

Bir molekülün kırmızı altı ışınımı soğurabilmesi için ilk şart, atomlar arası uzaklığın sıfırdan farklı olacak şekilde bir değişimle aynı anda dipol momentin değişimi ve bir titreşim göstermesidir.

Bunu şu şekilde özetleyebiliriz.

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$$

2.1.9.2

$\partial \mu$: dipol moment değişimi

∂x : bağ uzunluğundaki değişim

Bu bir kısmi diferansiyel denklemdir. Bu eşitsizliği sağlayan bir molekülün infrared spektrumu mevcuttur. Bu denklemi sağlayan titreşimler için infrared aktiftir denir. İnfrared aktif titreşimler infrared spektrumunda band olarak gözlenebilir.

Moleküller belli bir dipol moment değişimi sonunda titreşirler. Ancak bağ uzunluğu bu sırada değişmiyorsa bu titreşimlere infrared inaktiftir denir. CO₂

molekülünün simetrik gerilme titreşimi, infrared inaktif olduğu bir titreşimdir. O atomları C atomlarına hep aynı uzaklıktadır.

$\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$ olacaktır. Molekülün bu titreşimi infrared spektrumunda gözlenmez.

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)^2$ büyüklüğü ise infrared soğurma yoğunluğu (derinliği) ile ilgilidir.

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi N_2 , O_2 gibi eş atomlu moleküllerin infrared aktif titreşimleri yoktur. Bir tane normal titreşim modu vardır, o da simetrik gerilmedir. Simetrik gerilme $\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0$ olduğu için, bu tip moleküllerde infrared band gözükmez.

b) İKİNCİ KOŞUL

Moleküllerin titreşim enerji seviyesi kesikli değerler alır, yani kuantumlanmıştır. Bu denklem 2.1.6.3' de verilmiştir. $v = 0$ durumundaki bir molekül $v = 1$ durumuna çıkabilmesi için gelen ışının enerjisini (fotonun) tamamen bu geçişe aktarması ile gerçekleşir.

$\Delta E_i = hv$ burada hv gelen fotonun enerjisidir.

$$\Delta E_i = E_1 - E_0 = \left(\frac{1}{2} + v_1\right)hv - \left(\frac{1}{2} + v_0\right)hv = \frac{3}{2}hv - \frac{1}{2}hv = hv$$

görüldüğü gibi molekülün titreşim düzeyinin değiştirmesi için üzerine gelen fotonun enerjisini tamamıyla soğurması gerekmektedir. Yukarıdaki denklem $v = 0$ düzeyinden $v = 1$ düzeyine geçen bir molekülün titreşim enerjisinden değişikliği anlatmaktadır.

Eğer molekülle etkileşecek olan fotonun enerjisi titreşim düzeyini değiştiremezse, moleküle giren ışın çıkacaktır. Öyleyse, bir molekülün kırmızı altı soğurma yapabilmesi için gerekli olan iki şart vardır:

$$1) \frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$$

$$2) \Delta E_t = h\nu$$

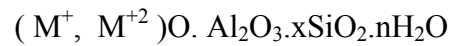
Bu iki koşul sağlandığında, molekül kırmızı altı soğurma spektrumunda bir band gözlenecektir.

2.2 Zeolitler

2.2.1 Genel Kavramlar

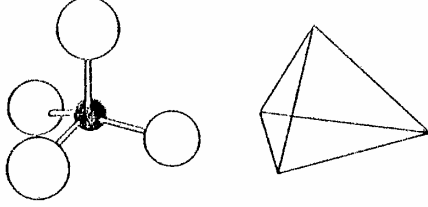
Zeolitler üzerinde gözenekler bulunan bir kayaç türüdür. Zeolit yunanca kökenli bir kelimedir, anlamı “kaynayan taş” dır.

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Mineral türü olarak 1750 lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonansı (ESR), gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930 larda anlaşılabilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranları ve içerdikleri katyon cinsi miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen ;



genel oksit formülü ile verilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur. Herhangi bir zeolitin en küçük yapı

birimi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüleridir. Bu dörtyüzlülerinin üç boyutlu uzayda bağlanmaları ile oluşurlar.

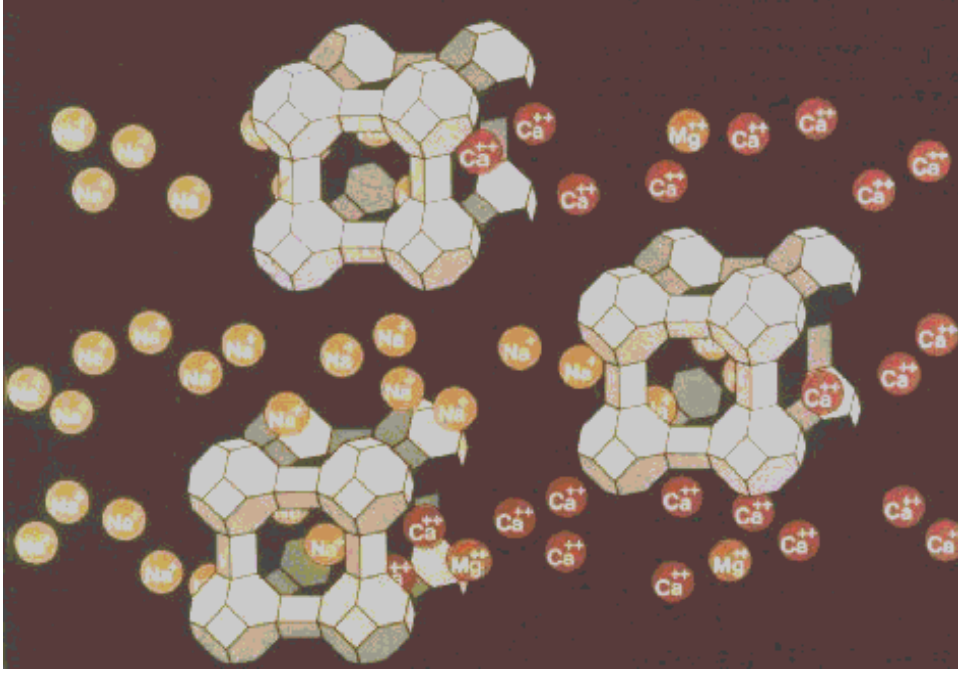


Şekil 2.2.1.1 Düzgün dörtyüzlü AlO_4 veya SiO_4 ; siyah Küre Al yada Si atomunu , beyaz küreler O atomunu temsil etmektedir. (Dyer, 1988)

Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılırlar. Bu şekilde bir zincir oluştururlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na, Ca, ve K iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluk, diğer yabancı iyonlar ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilirler. Bu boşluklar aralarında birleşerek yukarıda sözü edilen kanalları oluştururlar. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Zeolitler, ısıtıldıklarında $100-350^\circ\text{C}$ 'de su moleküllerini yapıda değişiklik yapmadan, belli sıcaklıklarda kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayırırlar. Yapılarında hiçbir bozunma gözlenmez. Zeolit tamamen kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su, amonyak, civa buharı veya başka malzeme alabilir. Boşluk miktarı toplam hacmin % 20'si ile % 50' si arasındadır. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolit molekül yapısının uygun olması gerekir. Zeolitler bu özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak kullanılırlar.

Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4; alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu (ya da alüminyum iyonu ile) birleşebilir. Bu şekilde dörtyüzlülerin uzayda zincirleme birleşmelerinden, zeolit bir bal peteğine benzer gözenek ve kanallar içeren kristal yapısı oluşur.

Silisyum iyonunun yerine alüminyum iyonunu alınması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç duyulur. Bu ek artı yük, değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) sağlanır.



Şekil 2.2.1.2. A tipi zeolitlerde katyon değişimi

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum yada silisyum iyonu) içerir.

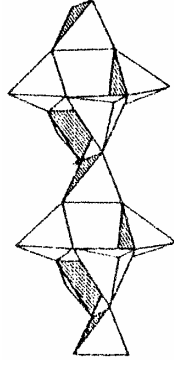
Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 yada 12 elamanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırası ile 5, 6, 7 Å dolayındadır. Dört yada altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elamanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5 Å kadardır ve ancak su gibi çok küçük moleküller bu pencereden geçebilir.

Bazı zeolitlerin kovuk sistemleri, pencerelerle biri birine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi ile daha iyi tanımlanabilir. Bu durumda kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların elaman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki, yada üç boyutta olabilir.

Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği birkaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , K^+ ve Ca^{++} su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdırlar. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerirler. Chabazite, heulandite ve stilbit yapısı içindeki su molekülleri potasyumdan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır (Mumpton, 1978).

Zeolitler ısıtıldıklarında, su moleküllerinin yapıda değişiklik yapmadan, birçok mineralde görülen aksine, belirli sıcaklıklarda, kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılır. Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında, katyonlardan bazıları da dışarı atılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yapılarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler (Rabo, 1976).

Örneğin, elektrik yükünün dengelenmesi için bir Ca^{++} katyonu iki Na^+ katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artar, Na^+ katyonunu yerini daha büyük yarıçaplı K^+ katyonu alırsa kanal genişliği azalır. Yapıda katyonlar ne kadar az bulunurlarsa o kadar dolaşma yeteneğine sahip olurlar. Ayrıca tek yüklü katyonlar (Na^+ , K^+) daha zayıf elektrik kuvvetleriyle bağlı olduklarından, çift yüklü katyonlardan (Ca^{++}) daha hareketlidirler.



Şekil 2.2.1.3. Düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) AlO_4 veya SiO_4 üç boyutlu uzayda dizilişi.

2.2.2 Zeolitlerin Tarihçesi

1756 yılında İsveçli minerolog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanınan doğal zeolitlere, iki asır boyunca, yalnız volkanik kayaların boşluklarında yer alan "aksesuar mineral" gözüyle bakılmış ve kristal yapısının analizi yapılamamıştır. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayırımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarının yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugün 150 den fazla yapay zeolit minerali mevcuttur.

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin yüksek olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide yerbilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari

olarak kullanılabilen tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur.

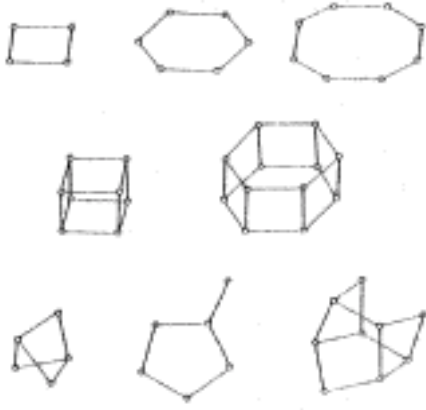
Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünya da zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlamış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla beraber, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 tona ulaşmıştır. 1991 tahmini üretim miktarı ise 1.000.000 ton civarındadır. Bunun yanısıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 tondan fazla, Çernobil nükleer reaktörünün yarattığı radyoaktif atıklarının temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu sanılmaktadır.

Zeolitlerin pencere çapları birçok sıvı gaz ve moleküllerin büyüklükleri ile aynı düzeydedir. Zeolitler kristal yapının belirlendiği homojen bir pencereye sahip olduklarından, bir karışım içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküllü zeolit dışında kalır. Son otuz beş yıl içinde 150'nin üstünde zeolit, laboratuvarlarda sentezlenmiş ve 7 tür zeolit mineralinin doğada bol miktarda ve oldukça saf olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Bu zeolit türlerinden şimdilik 12-14 tanesinin endüstriyel önemi vardır.

2.2.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılmaları konusunda çok çeşitli yöntemler vardır, bunlardan bir tanesi zeolitlerin yapısal olarak sınıflandırılmalarında; zeolit birim hücrelerinin simetrisine bakılır.

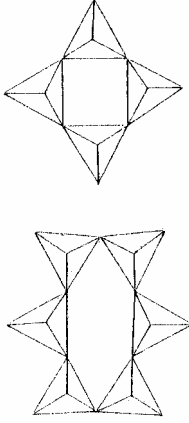


Şekil 2.2.3.1. İkincil yapı birimleri ; a) tek dördütlü halka (S4R) b)tek altılı halka (S6R), c) tek sekizli halka (S8R), d) çift dördütlü halka (D4R), e) çift altılı halka (S6R), f) kompleks 4-1, g) kompleks 5-1, h)kompleks 4-4-1

Birbirini tekrarlayan bu alt –birimler sayesinde bu işlem kolaylaşmış olacaktır. Bu D.W. Breck tarafından önerilen ve ikincil yapı birimleri ile ifade edilen bir sınıflamadır.

Bu sınıflamada sadece alüminyum silikatları çerçevesinde yapıların kombinasyonu gözönüne alınmıştır. Yani, uzayda Si, Al ve O atomlarının yerleri bir birine bağlıdır. Yalnız şunuda belirtmek gerekir; bu sınıflamada katyonun veya suyun, boşlukların yada kanalların neresinde olduğu bu iskelet içinde bilinmez. Şekil 2.2.3.1’ de sekiz farklı dizilim şekli vardır.

Oksijen atomlarının paylaşılmasıyla oluşan bu diziliş, Şekil 2.2.3.2’ de dörtyüzlü yapıya sahip AlO_4 yada SiO_4 dizilişleri için görülmektedir. Herbir dörtyüzlünün iki oksijen atomu paylaşılmaktadır. Bu şekildeki tek katlı bağlanmalardır, bunlar iki katlı veya kompleks de olabilir.



Şekil 2.2.3.2. Düzgün dörtyüzlülerin a) S4R ve b) S6R için dizilişlerinin görüntüsü

Başka tip sınıflandırmalar da vardır. Bunlara örnek Çizelge 2.2.3.1' de görülmektedir.

Çizelge2.2.3.1 Kristalografik Yapı birimleri (Meier ve Olson, 1987)

GRUP	İkinci Derece Yapı Birimleri
1	Tekil 4 – halka (S4R)
2	Tekil 6 – halka (S6R)
3	Çift 4 – halka (D4R)
4	Çift 6 – halka (D6R)
5	Kompleks 4-1
6	Kompleks 4-1
7	Kompleks 4-4-1

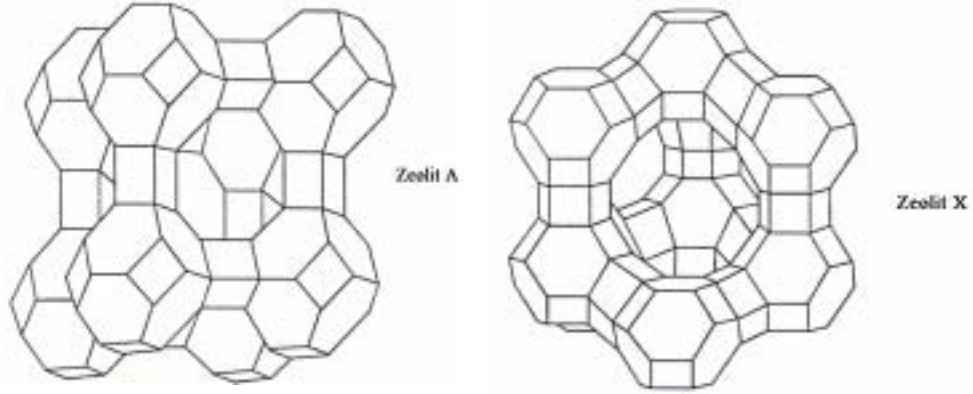
Yine başka bir tip sınıflamaya örnek Çizelge 2.2.3.2' de görülmektedir.

Çizelge 2.2.3.2. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit	Birim Hücre İçeriği	Boşluk Hacmi (%)	İyonDeğişimi (meq/g)
Grup 1: [Tek 4-halkalı]* Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	4.54
Flipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	3.87
Laumontit (Yugavaralit, Gismondin, Harmatom, Leonhardt, Roggianit, Wairakit)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.25
Grup 2: [Tek 6-halkalı]* Eriyonit (Offretit, Omega, Levynit)	$\text{Ca}_{4.5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.12
Grup 3: [Çift 4-halkalı]* Zeolit A (Paulingit, Mazzit, Merlionit)	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{O}_{24}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	5.48
Grup 4: [Çift 6- halkalı]* Şabazit Zeolit X Zeolit (Gmelinit, Wilhendersonit, Zeolit L, Faujasit)	$\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	48	3.81
	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{O}_{24}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	
	$\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	50	4.73
Grup 5: [Kompleks 4-1]* T_5O_{10} Birimi Natrolit (Tomsonit, Edingtonit, Mesolit, Skolesit, Gonnardit)	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23	5.26
Grup 6: [Kompleks 5-1]*			

T ₈ O ₁₆ Birimi			
Mordenit			
(Ferrierit, Epistilbit, Bikitait, Dakiardit)			
Grup 7: [Kompleks 4-4-1]*	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.29
T ₁₀ O ₂₀ Birimi			
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	
Klinoptilolit	$(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	
(Stilbit, Brevsterit, Barrerit)			2.54

Çalışmalarımızda en çok kullandığımız zeolitlerin (A ve X tipi zeolitler) yapıları Şekil Şekil 2.2.3.3' de görülmektedir.



Şekil 2.2.3.3 A ve X tip zeolitlerin şematik gösterimi (e-print, <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas>)

2.2.4 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanım alanlarını sınırlamıştır.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorblama ve buna bağı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen zeolitlerin bu kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metallurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

1- Kirlilik Kontrolü:

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorblama özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. (Orhun, 1997)

a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr90, Cs137, Co60, Ca45 gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

b- Atık Suların Temizlenmesi

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından tutulmaktadır. ABD'de klinoptilolit kullanılarak atık sulardaki amonyum %99 oranında temizlenmektedir.

Ayrıca sulama ve sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkısı içeriğinden, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolitle karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte ve gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır.

c- Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblama özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm³ ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

e- Oksijen Üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle, şabazit de kullanılabilmektedir.

2- Enerji:

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

a- Kömür ihtiyacının Karşılanması

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir.

b- Doğal Gazların Saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂'in uzaklaştırılmasında kullanılır.

c- Güneş Enerjisinden Faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

d- Petrol Ürünleri Üretimi

Burada genellikle, adsorblama kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleo ortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO₂ mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

3- Tarım ve Hayvancılık:

a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir.

b- Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S90 miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır.

d- Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

e- Organik Atıkların Muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkuların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkularının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır.

f- Su Kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

4- Madencilik ve Metalurji :

a- Maden Yataklarının Aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşılarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir.

b- Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayiinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı, Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

2.2 ADSORBLAMA

2.3.1 Tanım

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay absorpsiyon, ikinci olay ise adsorbsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Gaz veya buharın tutulduğu katıya adsorblayıcı (veya adsorbent), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharda adsorblanan olarak adlandırılır. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorblama, dış yüzeylerindeki gibi kolay gerçekleşmez. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken, katının atom ve molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu durumda kapiler kondenzasyon adı verilen iç boşluklarda yoğunlaşma olayı gerçekleşir. Gaz veya buhar katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorblayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorblama (veya van der Waals adsorbsiyonu), ikincisine ise kimyasal adsorblama (veya kemisorpsiyon) adı verilir. Kimyasal adsorblama, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorblama adını da alır (Little, 1966).

2.3.2 Adsorblama Hakkında Genel Bilgiler

Adsorblama sistemi sadece kimyasal endüstride değil, aynı zamanda çevre kirliliğinin kontrolü ve enerji kullanımı alanlarında da önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde ileri teknoloji ürünü biyomedikal ürünlerin ayrıştırılmasında ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Adsorblama olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorblama üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorblama terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından verilmiştir.

2.3.3 Adsorblama Çeşitleri

Adsorblama olayında, molekül ya da atomlar yüzeylere iki yol ile yapışabilirler.

Fiziksel adsorblama (Physisorption)

Kimyasal adsorblama (Chemisorption)

Fiziksel Adsorblamada, absorbate ile substrate (yüzey) arasında, bir Van der Waals etkileşmesi vardır. (Örneğin ; dispersiyon yada bir dipol etkileşmesi gibi...) Bu tür etkileşme daha çok gözenekli katılarla, adsorbe edilen sıvı arasındaki Van der Waals kuvvetlerini ihtiva eder.

Van der Waals kuvvetleri, birbirleri ile hiç reaksiyona girmeyen ve birbirinden uzak atomlar (moleküller) için çekici olan bir kuvvettir.

Bu kuvvetlerin kaynağı şöyle sınıflandırılabilir:

Dipol-dipol etkileşmesi

Kutuplanma-kutuplanma etkileşmesi

Dipol-kutuplanma etkileşmesi

Magnetik etkileşme

Van der Waals etkileşmesi uzun menzilli olup, ancak zayıf bir etkileşmedir. Fiziksel olarak adsorblanmış olan bir parçacığın mertebesinin büyüklüğü enerji yoğunluğunun büyüklüğü ile aynı olunca enerji açığa çıkar. Bu enerji, örgünün titreşimlerinde absorbe edilebilir ve ısı olarak harcanır, bir molekül döşenmiş yüzeye sıçrayarak kinetik enerjisini kaybedecek ve yüzeye saplanıp kalacaktır. Fiziksel adsorblamada, açığa çıkan (yayılan) ısı bir ince telde (yaprakta) sıcaklık artışının ölçülmesiyle saptanabilir, ya da enerji yoğunlaşmasında yaklaşık 20 kJmol^{-1} değişimler genellikle gözlenir. Bu enerjiler, bağları koparmak için yeterli değildir.

Bu nedenle fiziksel adsorblamada molekül kendi kimliğini korur. Bununla birlikte molekül yüzeye yakınlığından dolayı gerilebilir veya bükülebilir.

Fiziksel olarak adsorbe olmuş bir molekül kendi sığ potansiyel kuyusu içinde titreşir. Bağlanma enerjisi düşük olduğundan, yüzeyden kendi ayrılabilir: Bu da, bir molekülün gaz fazına geçmeden önce kısa bir zaman aralığında yüzeyde kaldığı fikrini doğurur.

Ayrılma oranı aşağıdaki formül takip edilerek tahmin yürütülebilir.

$$K_{\text{desorbsiyon}} \sim A e^{-E_a/RT}$$

$1/K$ ise yüzeyde molekülün tam yaşam süresi (τ) olarak tanımlanabilir.

Öyleyse $\tau \sim \tau_0 e^{E_a/RT}$ dir ve burada, $\tau_0 = 1/A$ dır.

Şu ana kadar fiziksel adsorblama hakkında bilgi verdik. Kimyasal adsorblama, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorblama adını da alır. Fiziksel adsorblama genel olarak düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorblama ise yüksek sıcaklıklarda oluşur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorblamanın azalması nedeniyle adsorblama önce azalır ve daha sonra kimyasal adsorblamanın meydana gelmesinden dolayı sıcaklıkla birlikte artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorblamanın karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

- Adsorblayıcı ile adsorblanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorblamada yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorblamada ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorblama yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorblama ise yüzey tepkimesi olarak ta adlandırılır.
- Adsorblama ısısı fiziksel adsorblama da gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorblamada ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

- Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorblama herhangi bir adsorblayıcı –adsorblanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorblama ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- Fiziksel adsorblama oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorblamanın hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
- Sıcaklık artıkça fiziksel adsorblama azaldığı halde kimyasal adsorblama artar.
- Kimyasal adsorblama en fazla tek moleküllü biçimde olabilir. Fiziksel adsorblama ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
- Fiziksel adsorblama dengesi tersinirdir ve adsorblanmış faz sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca geri dönebilir. Oysa kimyasal olarak adsorblanmış bir gazın geri dönmesi çok zordur ve adsorblayıcı ile adsorblanan arasında bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorblamada ilk tabakadaki adsorblama iki faktöre bağlıdır. Bu faktörler; yüzey alanı ve katı ile gaz arasındaki etkileşme potansiyelidir. Bir gaz ile farklı adsorblayıcılar arasındaki etkileşme enerjileri fiziksel adsorblamada çok farklı olmadığından yüzey büyüklüğü enerji faktöründen daha önemli bir hale gelmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmalarımızda kullanılan ana materyal, özellikleri Bölüm 2’ de ayrıntılı olarak açıklanan ve ticari kaynaklardan sağlanan 3A, 4A, 5A, NaY ve 13X sentetik zeolitleri olmuştur. Bu zeolitlerin birim hücre formülleri, Çizelge 3.1.1’ de verilmektedir.

Çizelge 3.1.1 Deneyleerde kullanılan zeolitlerin birim hücre formülleri

ZEOLİT	BİRİM HÜCRE FORMÜLLERİ
3A	$0.6 K_2O : 0.40 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 2.0 \pm 0.1 SiO_2 : xH_2O$
4A	$1 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 2.0 \pm 0.1 SiO_2 : xH_2O$
5A	$0.8 CaO : 0.2 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 2.0 \pm 0.1 SiO_2 : xH_2O$
NaY	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$
13X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$

Çizelge 3.1.1’deki zeolitlerden 3A, 4A ve 5A zeolitleri üzerinde benzoil klorür, 13X ve 5A zeolitleri üzerinde de etanolamin, dietanolamin ve trietanolamin sıvı maddeleri adsorbe edilmiş ve FT-IR spektrometresi kullanılarak kırmızı-altı spektrumları incelenmiştir.

Öte yandan, Çizelge 3.1.1’ de verilen zeolitlere bazı metal katyonları, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak katkılanmamış ve metal katyonu katkılanmış bu zeolitler üzerine n-propil merkaptan (veya kısaca 1-PT) sıvı maddesi adsorbe edilerek kırmızı altı

spektrumları incelenmiştir. Bu çerçevede, kurşun (Pb^{+2}) katyonu katkılanmış 3A, 4A, NaY ve 13X zeolitleri, kadmiyum (Cd^{+2}) katyonu katkılanmış 3A, 4A, NaY ve 13X zeolitleri, kobalt (Co^{+2}) katyonu katkılanmış 3A, 4A ve 13X zeolitleri ve nikel (Ni^{+2}) katyonu katkılanmış 13X zeoliti üzerine 1-PT sıvı maddesinin adsorbe edilerek kırmızı altı spektroskopisi ile incelenmeleri çalışmamızda yer almıştır.

3.2 YÖNTEM

Önceki kesimde belirtildiği üzere çalışmalarımızda, kırmızı altı spektroskopisi incelemeleri yapıldığından ve ayrıca, katyon katkılanmış zeolitlerin hazırlanmasında AAS ve SEM cihazları kullanıldığından bu tekniklerin kısaca tanıtılmasında yarar vardır.

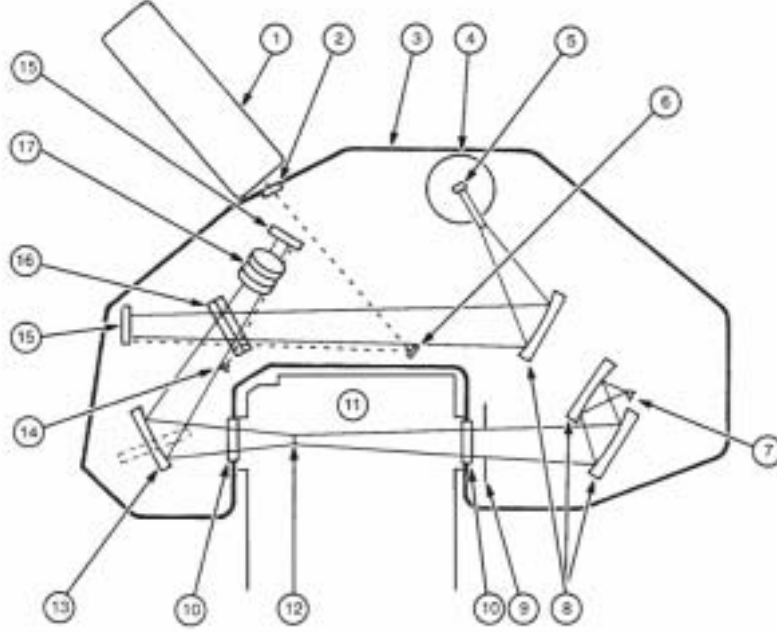
3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı Spektrometresi

Bu çalışmamızda, kırmızı altı spektroskopisi ile yapılan incelemelerde Perkin Elmer BX FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Bu spektrometrenin dış görünüşü Şekil 3.2.1.1 de verilmiştir.



Şekil 3.2.1.1. Perkin Elmer BX FT-IR spektrometresinin dış görünüşü

Spektrometrenin çalışma ilkesi, Şekil 3.2.1.1 de verilen diyagram kullanılarak açıklanabilir.



- | | | |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1 -HeNe lazer | 7- IR algılayıcısı | 13-Ayarlanabilir iç büküye ayna |
| 2 -Cam pencere | 8-Sabit iç büküye aynalar | 14-Lazer saçaklı algılayıcı |
| 3 -Dış kapak | 9-Optik durdurucu | 15-İnterferometre düz ayna |
| 4 -Koruyucu | 10-Pencere | 16-Işın demeti ayırıcısı |
| 5 -Kaynak kapağı | 11-Örnek bölümü | 17-İnterferometre tarayıcı aynaları |
| 6 -Ayarlanabilir lazer aynası | 12-IR ışın odaklayıcısı | |

Şekil 3.2.1.2. FT-IR Spektrometresinin diyagramı (Perkin Elmer BX FT-IR Spektrometresi Kullanım Kılavuzu, 1998)

Şekil 3.2.1.2’de görülen düz çizgiler (——) IR ışın demetini, kesikli çizgiler (-----) ise lazer ışınını göstermektedir. Kaynak kangaldan çıkan IR ışını, önce sabit iç büküye aynaya, daha sonra interferometrenin düz aynasına gider. Böylece ışın demeti, interferometreye yönlendirilir. HeNe lazer kaynağından çıkan ışın demeti, interferometredeki IR ışın demetini izler. Lazer ışını, hareketli aynalar arasındaki mesafeyi ölçmek amacıyla kullanılır.

Öte yandan, örnek bölümünün sol tarafında iki adet ayarlanabilir, bir adet düz ve bir adet troid biçimde aynalar vardır. Spektrometrenin ön kısmında bir sürgü bulunmaktadır. Bu sürgü, uygun aynayı seçmek için kullanılır ve interferometreden

gelen ışın demetinin iç bükey aynalar üzerinden örnek bölümüne odaklanabilmesini sağlamak üzere sağ tarafa konulmuştur. Sürgünün sol tarafa çekilmesi, düz aynanın konumunu değiştirmeye ve ışın demetini dış örnek bölümüne yönlenmesini sağlar. Örnek bölümünden çıkan ışın demeti, optik durdurucudan geçerek iç bükey aynalara ulaşır. Bu iç bükey aynalar, ışın demetini algılayıcıya yönlendirir.

Çalışmalarımızda kullanılan örneklerin kırmızı altı spektrumlarını elde etmek için kullanılan bu spektrometre, etkin olarak $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte ve transmisyon kipinde oda sıcaklığında kullanılmıştır.

3.2.2 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik absorbsiyon spektrometresinin çalışma ilkesi, yüksek sıcaklıkta gaz halindeki elementlerde atomların elektromagnetik ışımayı soğurmasını temel alır. Soğurulan elektromagnetik ışınlar, elektromagnetik spektrumun genellikle mor ötesi ve görünür bölgesinde yer alır.

Bir atomik absorbsiyon spektrometresini oluşturan başlıca kısımlar, ışık kaynağı, soğurma hücresi ve algılayıcılardır. Işık kaynağı olarak genellikle, oyuk katod lambaları ve elektrodsuz boşalım lambaları kullanılır. Elektrodsuz boşalım lambaları, As, Se ve Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında soğurma ve yayımlama yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Işık şiddeti oyuk katod lambalarına göre daha fazladır.

Işık kaynağı olarak kullanılan oyuk katod lambaları ise düşük basınçta asal gaz ile doldurulmuş silindir biçimli lambalardır. Ancak her bir element için ayrı bir oyuk katod lambası gerektiği için çoklu oyuk katod lambaları kullanılır. Işık şiddeti, bu tür lambalı kaynaklarda düşük olduğundan ölçüm duyarlılığı daha azdır. Soğurma hücresi olarak adlandırılan kısımda, örnekteki iyon ve moleküllerden incelemesi yapılacak elementin buharı oluşturulur ve bu nedenle atomlaştırıcı görevini yerine getirir.

AAS sinden üçüncü ana parçayı oluşturan algılayıcı kısmında, nicel ölçümler için Beer yasası temel alınarak maddenin soğurma şiddeti, madde miktarı ile orantılı olan değerler elde edilir.

Çalışmamızda metal katkılanmış zeolitleri hazırlama işleminde Perkin Elmer AA800 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

A tipi zeolitlerden 3A ve 4A ile NaY ve 13X sentetik zeolitlerdeki K^{+1} ve Na^{+1} kationlarının Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} kationlarla yer değiştirmesini yapmak ve katkılama miktarlarını belirlemek üzere AAS sinden yararlanılmıştır.

3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Metal fiziğinden biyolojiye uzanan geniş bir alanda kullanılan elektron mikroskoplarının geliştirilmiş bir türü olan taramalı elektron mikroskopları (ya da kısaca SEM olarak adlandırılan scanned electron microscope), hızlandırılmış elektronların, inceleme altındaki örnek maddenin atomları ile etkileşme ilkesine dayanır.

Bu çerçevede, mikroskop, görüntüleme ve belirtgin değerleri veren grafiklerin elde edildiği bilgisayar sistemleri SEM cihazının temel bölümlerini oluşturur.

Mikroskop bölümünde, elektromagnetik merceklerle, inceleme altındaki cisim arasında saptırma işlevi gören düzlemsel bir levha vardır.

Görüntüleme sistemini, daha karmaşık düzenekler topluluğu oluşturur. Bu sistemde, yaklaşık 30kV'luk bir gerilim altında ivmelendirilen elektronlar, örnek yüzeyi bütün olarak taranır ve üç boyutta bu yüzeysel yapılar incelenebilir.

Elektriksel iletkenliği yüksek olan (metaller gibi) örnekler, üzerlerinde elektrik yükü birikmesi olmayan en kolay çalışmayı sağlayan cisimlerdir. Ancak biyolojik ve

mineral örnekler, iletken olmadıkları için görüntülerinin daha iyi alınabilmesi amacıyla yüzeylerinin iletken metallerle kaplanması yöntemi kullanılır.

Çalışmalarımızda, Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde bulunan ve Şekil 3.2.3.1 de dış görüntüsü verilen JEOL SEM 5600 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Bu cihaz, özellikle AAS kullanılarak yapılan incelemeyle katyonu metallerle değiştirilmiş zeolitler üzerinde 1-PT sıvısının adsorbe edilmesiyle hazırlanan örneklerde, adsorblama işleminin ne ölçüde başarılı olduğunu belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen görüntülerde, x18 den x300 e kadar büyütülme yapılmıştır.



Şekil 3.2.3.1. JEOL SEM 5600 Taramalı Elektron Mikroskobunun dış görünüşü

3.3 Örneklerin Hazırlanması

3.3.1 Benzoil klorür adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması

Çizelge 3.1.1 de birim hücre formülleri verilen 3A, 4A ve 5A sentetik zeolitleri ticari olarak Aldrich ve % 99 saflıkta benzoil klorür ise Merck firmalarından sağlanmıştır.

Benzoil klorür'ün (C_7H_5OCl) % 99 saflıkta olması nedeniyle çalışmamızda herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Adı geçen zeolitler, 623 K sıcaklıktaki kül fırınında 4 saat boyunca tutularak aktive edilmişlerdir. Daha sonra aktive edilen zeolitlerin 1 gr miktarı alınarak 40 cm^3 benzoil klorür içerisine

konulmuştur. İyice karıştırılarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen karışım süzölmüş ve açık havada kurutulurak, fiziksel tutunma veya yapışmayı önlemek amacıyla çözücü olarak dietil eter ile iki kez ard arda yıkanarak kurutulmuşlardır.

3.3.2 Zeolitler üzerinde mono-, di-, tri- etanolaminin adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması

Çalışmalarımızda kullanılan 13X sentetik zeoliti ticari olarak British Drug House firmasından sağlanmıştır. Ayrıca bu kesimde adı geçen etanolaminler ise (yani, % 98 saflıktaki monoetanolamin ve dietanolamin ile % 99 saflıktaki trietanolamin) Merck firmasından alınmıştır. Saflık derecelerinin yüksek olması nedeniyle bu sıvılar için ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Mono-, diet- ve trietanolaminler CaA (yada 5A) ve 13X zeolitleri üzerine adsorbe edilmiştir. Bu amaçla, 623 K de 4 saat boyunca aktive edilen 5A ve 13X zeolitlerinin herbirinden 1 gr 20 cm³ miktarındaki sıvı içine konulmuşlardır. İyice karıştırıldıktan sonra her bir karışım, 40 saat süre ile bekletilmiştir. Daha sonra süzölerek kurutulan örneklerde herhangi bir fizisorbsiyon (yani yüzeye yapışma ya da tutunmayı) önlemek amacıyla çözücü olarak kullanılan 20 cm³ lik etil alkol ile her bir örnek yıkanmış, süzölmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.3.3 Metal katyonlarla katkılandırılmış zeolitlerde n-propil merkaptan adsorbe edilmiş örneklerin hazırlanması

Çalışmamızın bu bölümünde kullanılan n-propil merkaptan (ya da kısaca 1-PT) sıvı maddesi % 99 saflıkta ticari olarak Aldrich firmasından sağlanmıştır.

Metal katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde 1-PT nin adsorbe edilmiş örneklerinin hazırlanması amacıyla yönelik olarak önce zeolitler, 623 K de 4 saat boyunca aktive edilmişlerdir. Daha sonra Pb(NO₃)₂, CdCl₂, Co(NO₃)₂ ve Ni(NO₃)₂ bileşiklerinin saf suda 0,2 Molaritede hazırlanan çözeltilerin 40 cm³ lük miktarı içine aktive edilmiş her bir zeolitten 0,5 gr lık miktar konulmuştur. Bu karışımlar 24 saat boyunca çalkalanarak bekletilmişlerdir. Atomik absorbsiyon spektrometresi kullanılarak adı

geçen zeolitlere Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} katyonlarının ne ölçüde katkılandırıldıkları belirlenmiştir.

Açık havada kurutulan metal katkılanmış zeolit örneklerinin her biri, 1-PT nin 20 cm^3 lük miktarı içine konularak, karıştırılmış ve 40 saat boyunca bekletilmişlerdir. Daha sonra süzölmüş ve fiziksel yapışma ve tutunmayı önlemek amacıyla örnekler aseton ile yıkandıktan sonra kurutulmuşlardır.

1-PT nin adsorbe edildiği metal katyonu katkılanmış zeolit örnekleri, daha sonra taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, yeniden metal katyon katkılanma oranları ve adsorbe edilen 1-PT nin bağ yapan atomları belirlenmiştir.

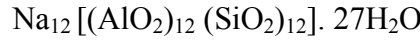
4 .BULGULAR

Çalışmamızın amacına uygun olarak, kırmızı altı spektroskopisini kullanarak elde ettiğimiz deneysel sonuçları aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

4.1 KA (ya da 3A), NaA (ya da 4A) ve CaA (ya da 5A) zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR incelemesi

Bu çalışmada, adsorblanan madde olarak benzoil klorürün seçilmesinin nedeni, yüksek bir asit halojeni olması ve bunun sonucu olarak aktif bir hidrojen içeren bileşiklerin benzoillemesini sağlamasıdır. Öte yandan, son on yılda bazı maddelerin Lewis asit katalizörleri olarak zeolitler üzerinde benzoil klorür ile benzoillemesi, eczacılık ve kozmetik kimyasında ara madde olarak kullanılmaktadırlar (Jacob, 1999; Bhattacharya, 1997; Laidlaw, 2001).

Bilindiği üzere NaA zeolitinin birim hücre formülü

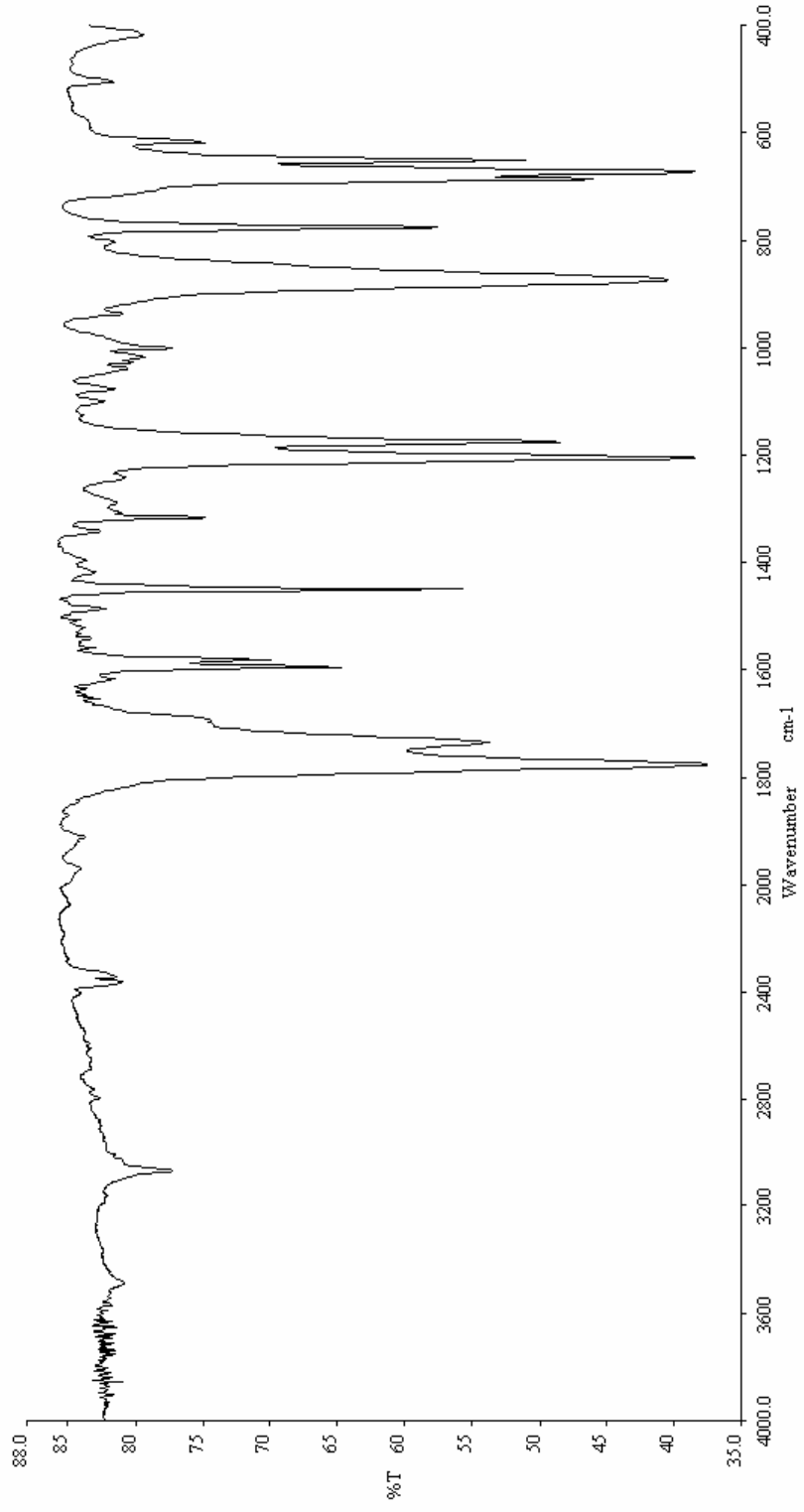


dir. KA ve CaA zeolitleri, NaA zeolitlerinin potasyum ve kalsiyum değiştirilmiş biçimleridir. Kesim 3.3.1 de açıklandığı üzere hazırlanan örneklerin, KBr kullanılarak peletleri yapılmıştır ve Perkin Elmer BX FT-IR Spektrometresi ile transmisyon kipinde 4 cm^{-1} lik bir çözünürlükle oda sıcaklığında kırmızı altı spektrumları alınmıştır.

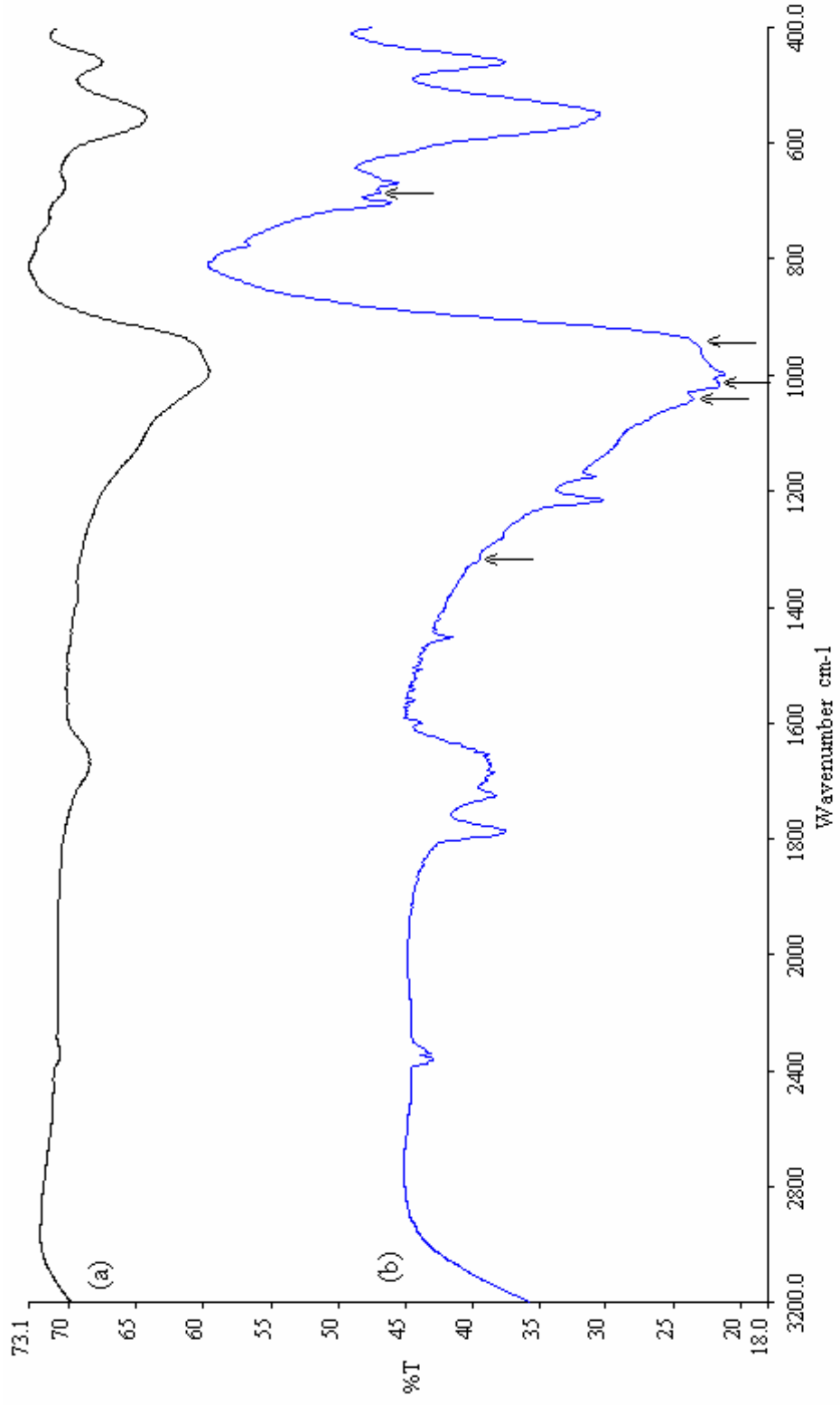
Sıvı haldeki benzoil klorürün IR spektrumu Şekil 4.1.1 de, 3A, 4A ve 5A zeolitleri üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün kırmızı altı spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.1.2 (b), 4.1.3 (b) ve 4.1.4 (b)'de verilmektedir.

Sıvı benzoil klorür için ilk kırmızı altı spektrum, Rasmussen ile Brattain ve daha sonra Rao ve Venkataraghavan tarafından alınmıştır (Rasmussen, 1949; Rao,1962).

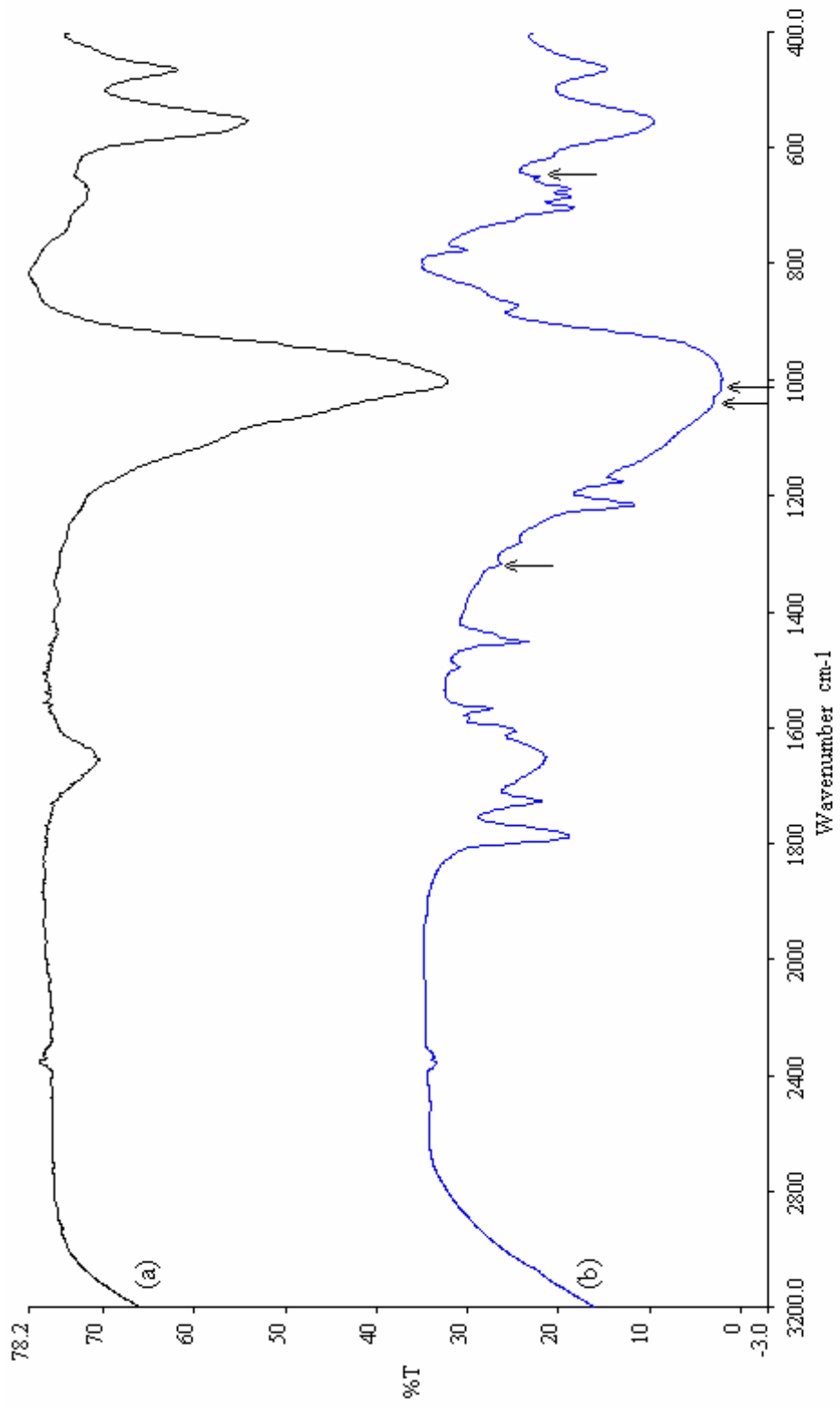
Öte yandan, benzoil klorürün sıvı ve gaz hallerinde NaY-FAU zeoliti üzerinde adsorbe edilmesinin IR incelemesi, Hannus ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Hannus, 2000).



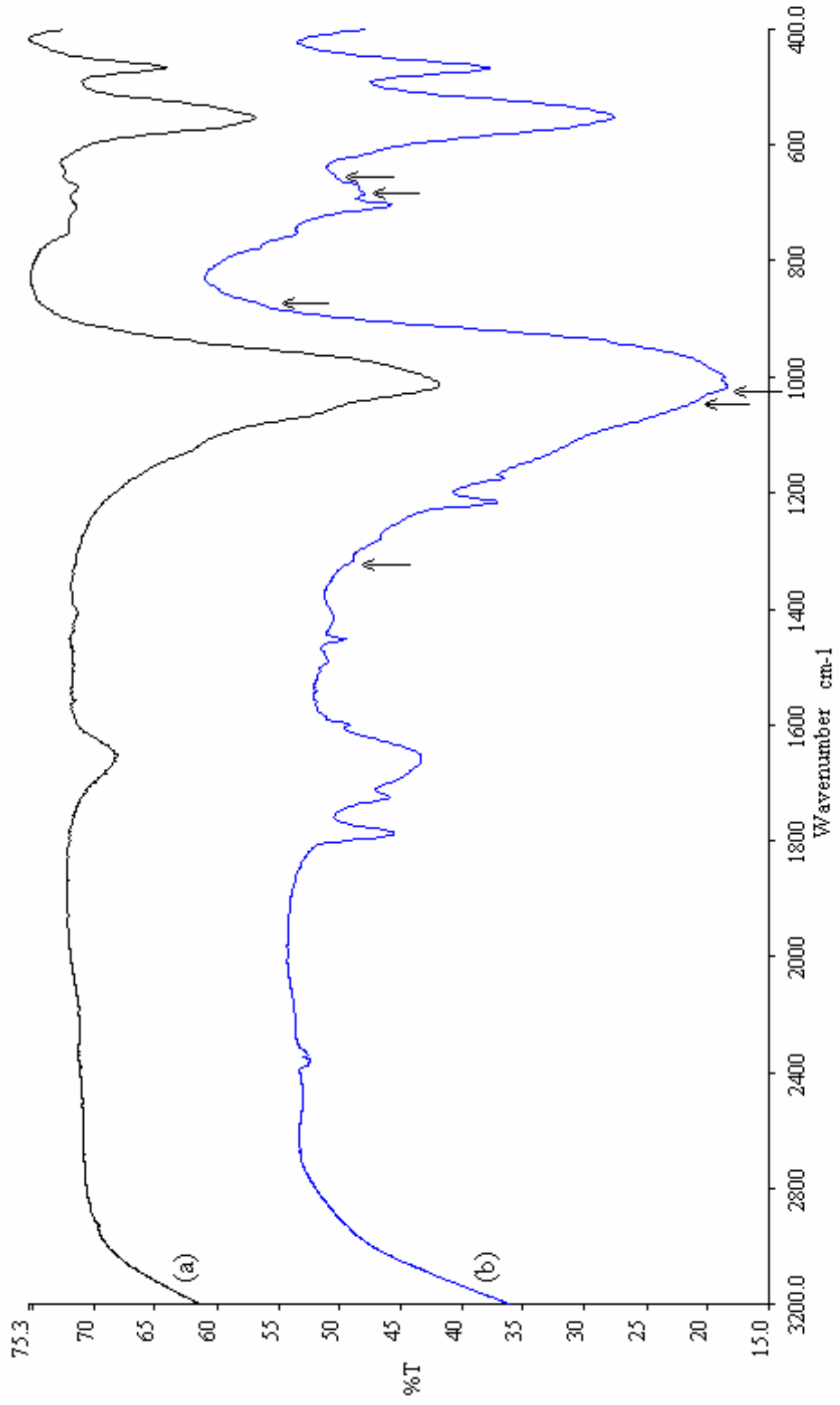
Şekil 4.1.1 Saf benzoil klorürün kızınca altı spektrumu



Şekil 4.1.2 (a) Saf 3A zeolitinin IR spektrumu (b) Benzoil klorür adsorbe edilmiş 3A zeolitinin IR spektrumu



Şekil 4.1.3. (a) Saf 4A zeolitinin IR spektrumu (b) Benzol klorür adsorbe edilmiş 4A zeolitinin IR spektrumu



Şekil 4.1.4. (a) Saf 5A zeolitinin IR spektrumu (b) Benzoil klorür adsorbe edilmiş 5A zeolitinin IR spektrumu

Benzoil klorürün sıvı halde düzlemsel olduğu gözönüne alındığında, 36 normal kipi olduğu beklenir. Bunlardan 25 tanesi, düzlem içi, 11 tanesi düzlem dışı titreşimlere karşılık gelir. Bunlar arasında 30 tanesi aromatik halkaya göre temel titreşimdir. Bu 30 temel titreşimin 21 tanesi, düzlem içi, 9 tanesi de düzlem dışıdır. Geriye kalan 6 normal kip, katkı grubunun belirlendiği kiplerdir. Yani $-COCl$ grubu için 4 düzlem içi titreşim vardır. Bunlar, $\nu(C=O)$, $\nu(C-Cl)$, $O=C-Cl$ düzlem içi makaslama ve $O=C-Cl$ düzlem içi sallanma kipidir. İki düzlem dışı kip ise, $O=C-Cl$ bükülmesi ve $C-C=OCl$ burulmasıdır. Sıvı haldeki benzoil klorürün kırmızı altı spektrumunda gözlenen kırmızı altı titreşim frekansları ile A-tipi zeolitlerde adsorbe edilen benzoil klorür için kırmızı altı titreşim frekansları Çizelge 4.1.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1.1 Sıvı benzoil klorürün ve KA, CaA ve NaA zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR titreşim frekansları (cm^{-1})

Sıvı benzoil klorür	Atama	Adsorbe edilmiş benzoil klorür		
		KA	NaA	CaA
1774 s	$\nu(C=O)$	1787 m	1787 m	1787 m
1733 s	$\nu(C-Cl)$	1725 m	1727 m	1725 m
1595 s	$\nu(Ph-C)$	1599 w	1605 w	1599 w
1582 s	$\nu(Ph-C)$		1567 w	
1450 s	$\nu(Ph-C)$	1451 m	1451 m	1451 m
1316 m	C-H eğilme	1317 w	1316 w	1316 w
1205 s	C-H makaslama	1214 m	1214 m	1214 m
1175 s	C-C düzlem dışı makaslama	1173 w	1174 w	1173 w
1038 m	C-C düzlem dışı makaslama	1039 w	1041 w	1039 sh
1016 s	C-C düzlem dışı makaslama	1017 w	1017 w	1015 w
872 s	$\nu(C-Cl)$	945 bsh	873 w	872 sh
774 s	$\nu(C-Cl)$	777 w	776 w	778 w
684 m	$\nu(C-Cl)$	685 w	685 w	684 w
670 s	$\nu(C-Cl)$	668 w	670 w	669 w
649 s	$\nu(C-Cl)$		650 w	650 w

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Çizelge 4.1.1 deki sıvı haldeki benzoil klorürün kırmızı altı titreşim frekanslarındaki atamalar için, Rao ve Venkataraghavan, Hannus ve ortakları ile Varsanyi ve Szöke nin çalışmalarından yararlanılmıştır. (Rao, 1962; Hannus, 2000; Varsanyi, 1969).

Sıvı benzoil klorür için IR spektrumunda göze çarpan bandlar, 1774 cm^{-1} ve 1733 cm^{-1} de gözlenen şiddetli iki bandtır. C=O temel titreşim bandı, 1774 cm^{-1} de gözlenirken, 1733 cm^{-1} deki band, 872 cm^{-1} deki C-Cl gerilme titreşim bandının üst tonu olarak Fermi rezonans olayına atanmaktadır (Hannus, 2000).

A tipi zeolitler üzerinde adsorbe edilen benzoil klorür için C=O titreşim bandı, her üç örnekte 1787 cm^{-1} de orta şiddetli bandlar olarak yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Öte yandan, sıvı benzoil için 872 cm^{-1} deki C-Cl gerilme titreşim bandı, KA zeoliti üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR spektrumunda 945 cm^{-1} deki geniş omuz olarak Şekil 4.1.2 (b) de okla gösterilen yüksek frekans bölgesine kayarken, NaA üzerinde adsorbe edilen benzoil klorür için 873 cm^{-1} de zayıf band olarak (Şekil 4.1.3 (b)' de okla gösterilen) gözlenmiştir. Bu C-Cl gerilme titreşim bandı, CaA üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR spektrumunda 872 cm^{-1} de bir omuz band (Şekil 4.1.4. (b)' de okla gösterilen) olarak gözlenmiştir. Bu bandın üst tonu olan ve Fermi rezonansının gözlendiği sıvı haldeki 1733 cm^{-1} deki band, KA ve CaA zeolitleri üzerinde adsorbe edilen benzoil klorür için 1725 cm^{-1} de ve NaA zeolitinde adsorbe edilen için de 1727 cm^{-1} deki orta şiddetli bandlar olarak alçak frekans bölgesine kaymıştır.

Çizelge 4.1.1' de verilen sıvı benzoil klorür için 1316 cm^{-1} deki C-H eğilme titreşim bandı, 1038 cm^{-1} ve 1016 cm^{-1} deki C-C düzlem dışı makaslama bandı ile 684 cm^{-1} ve 649 cm^{-1} deki C-Cl gerilme titreşim bandı, 3A, 4A ve 5A zeolitlerinde adsorbe edilen benzoil klorürün kırmızı altı spektrumlarında sırasıyla 1317 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1} de zayıf, 1039 cm^{-1} ve 1041 cm^{-1} de zayıf ve 1039 cm^{-1} de omuz ile 1017 cm^{-1} ve 1015 cm^{-1} de zayıf, 685 cm^{-1} ve 684 cm^{-1} de zayıf ve 650 de zayıf bandlar olarak gözlenmişlerdir ve oklarla gösterilmişlerdir.

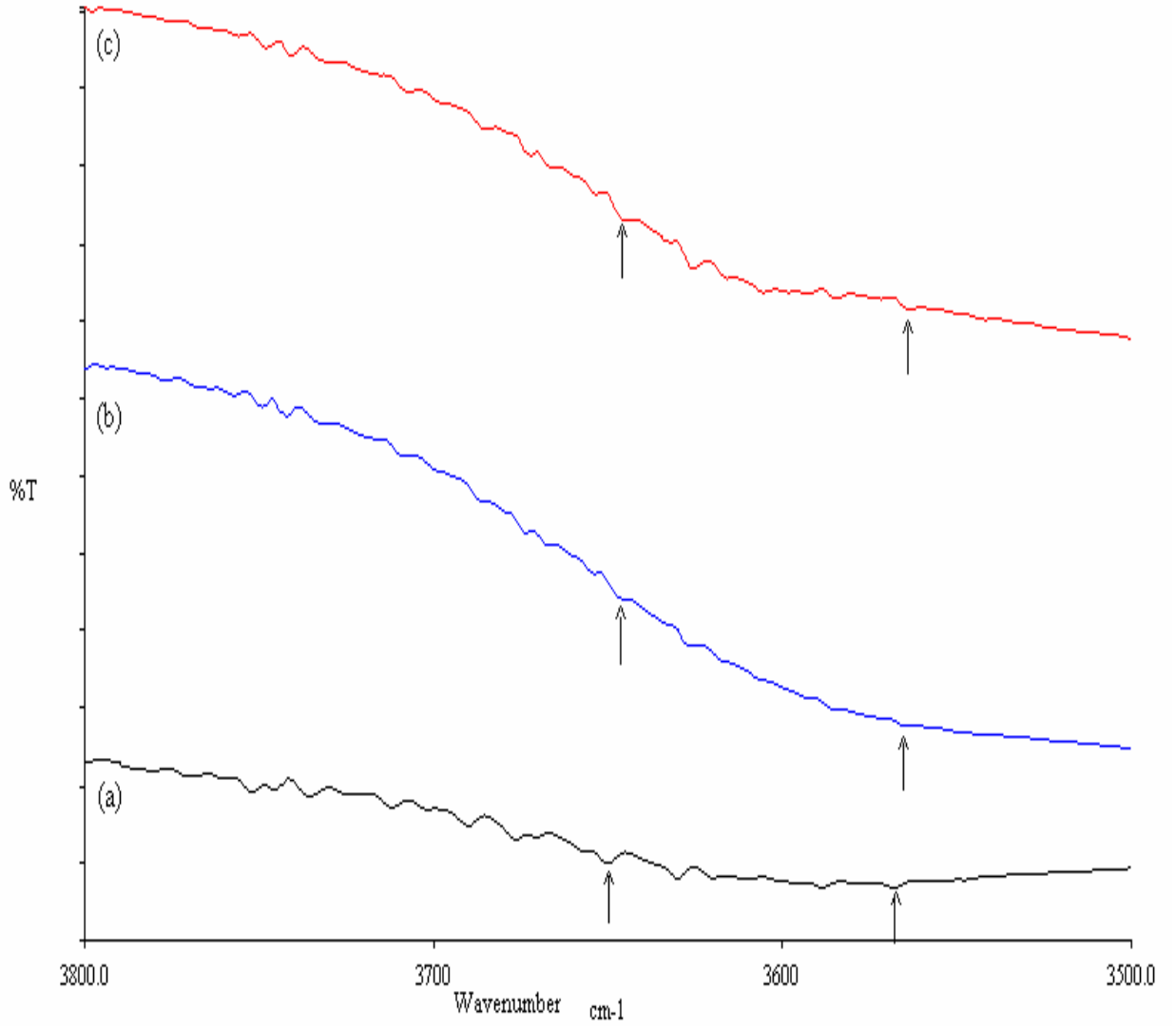
A tipi sentetik zeolitler üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün IR spektrumlarında, sıvı benzoil klorürün IR spektrumundaki çeşitli kırmızı altı titreşim frekanslarına göre daha yüksek ve daha alçak frekans bölgesine kaymış olarak gözlenen titreşim bandları, adsorblama işleminin varlığını ortaya koymaktadır. Zeolitler üzerindeki adsorblamanın merkezini, zeolitlerin yapısında bulunan iki tür OH hidroksil grubunun varlığına dayandırmak mümkündür. Zira, zeolitlerin adsorblanan moleküller için proton verme kapasitesi, yapısal OH hidroksil grupları ile yüzeyleri üzerindeki asidik olmayan silanol hidroksil (SiOH) gruplarından kaynaklanır. Bu hidroksil gruplarının kırmızı altı soğurma çizgileri, sırasıyla, 3650 cm^{-1} ile 3550 cm^{-1} ve 3740 cm^{-1} ile 3690 cm^{-1} aralığında yer alırlar (Ward,1971).

Öteki zeolitlere göre daha az asitli olan ve üzerinde benzoil klorür adsorbe edilen A-tipi bu bandlar, Şekil 4.1.5 (a), (b) ve (c) de oklarla gösterilmiştir ve zayıf şiddetli bandlar olarak gözlenmiştir.

Sonuç olarak, sıvı benzoil klorürün IR spektrumunda gözlenen Fermi rezonans olayı, A tipi zeolitlere göre daha yüksek asitliliğe sahip NaY-FAU zeoliti üzerinde adsorbe edilen benzoil klorürün, Hannus ve ortakları tarafından yapılan IR incelenmesinde gözlemlendiği gibi, çalışmamızla da belirlenmiştir. Ayrıca, bu olgunun gözlenmesinin, adsorblayıcı olarak kullanılan zeolitlerin asitlik derecesinden bağımsız olduğu gerçeği bir kez daha ortaya çıkarılmıştır (Konya, 1996).

4.2 CaA (5A) ve NaX (ya da 13X) zeolitlerinde adsorbe edilen etanolaminlerin IR incelemesi

Etanolaminler (kısaca EA'lar), amin ve alkol gruplarını içeren organik moleküllerin bir sınıfını oluştururlar. Bu sınıfta amin grubu birincil [monoetanolamin yada MEA; $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$], ikincil [dietanolamin, kısaca DEA; $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$] ve üçüncül [trietanolamin ya da TEA; $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$] olabilmektedir. Yani etanolaminlere, bir, iki veya üç hidrojenin, bir $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ grubuyla yerdeğiştirdiği amonyum türevleri olarak bakılabilir. Görüldüğü üzere iki fonksiyonlu (amin ve alkol) yapıları, bu



Şekil 4.1.5. Hidroksil (OH) grubu bölgesinde, (a) KA, (b) NaA ve (c) CaA zeolitlerinde adsorbe edilne benzoil klorürün IR spektrumları

bileşiklerin; pas giderici, gaz arıtma ve tarımsal ilaçlamalar gibi pekçok ticari uygulamalarda kullanılmasını sağlar.

Öte yandan, etanolaminler geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri (örneğin, klatratlar) oluşturmak için N- ve O- verici ligandlar olarak kullanılabilirler (Sen, 1970; Brannon, 1971).

Etanolaminler ve özellikle trietanolamin, yine koordinasyon bileşikleri gibi kafes yapıya sahip zeolitlerde, katkı maddesi olarak kullanılarak Si /Al oranları ile zeolit taneciklerinin biçim ve boyutlarını değiştirmek mümkün olabilmektedir (Basaldella, 1998; Ban, 1999).

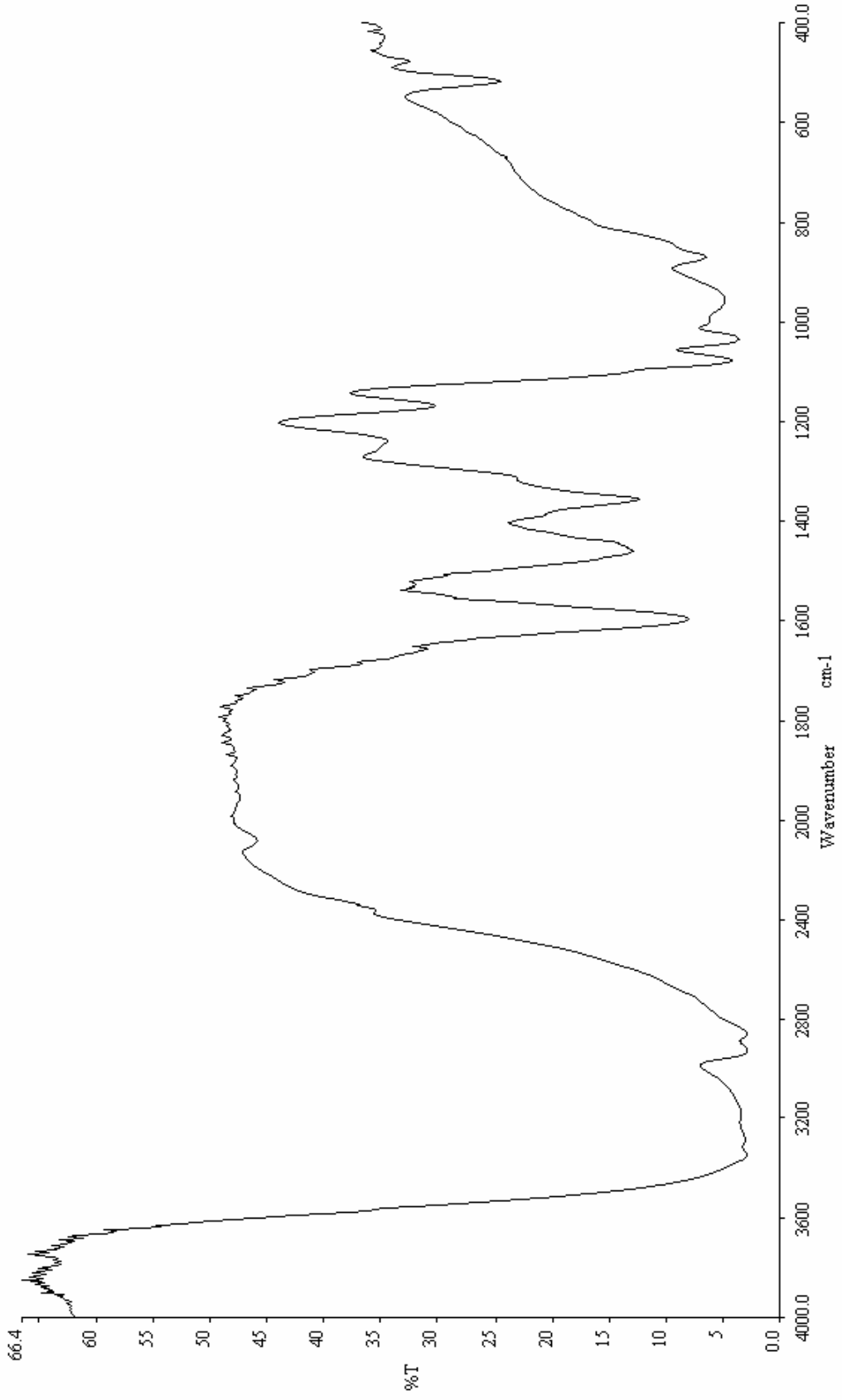
Çalışmamızda, etanolaminleri, zeolitlerde bir katkı maddesi olarak değil de, adsorbe edilen moleküller olarak kullanarak kırmızı altı spektroskopisi çerçevesinde incelemek amaçlanmıştır.

4.2.1 CaA ve NaX Zeolitlerinde Adsorbe Edilmiş Monoetanolaminin (MEA) IR İncelemesi

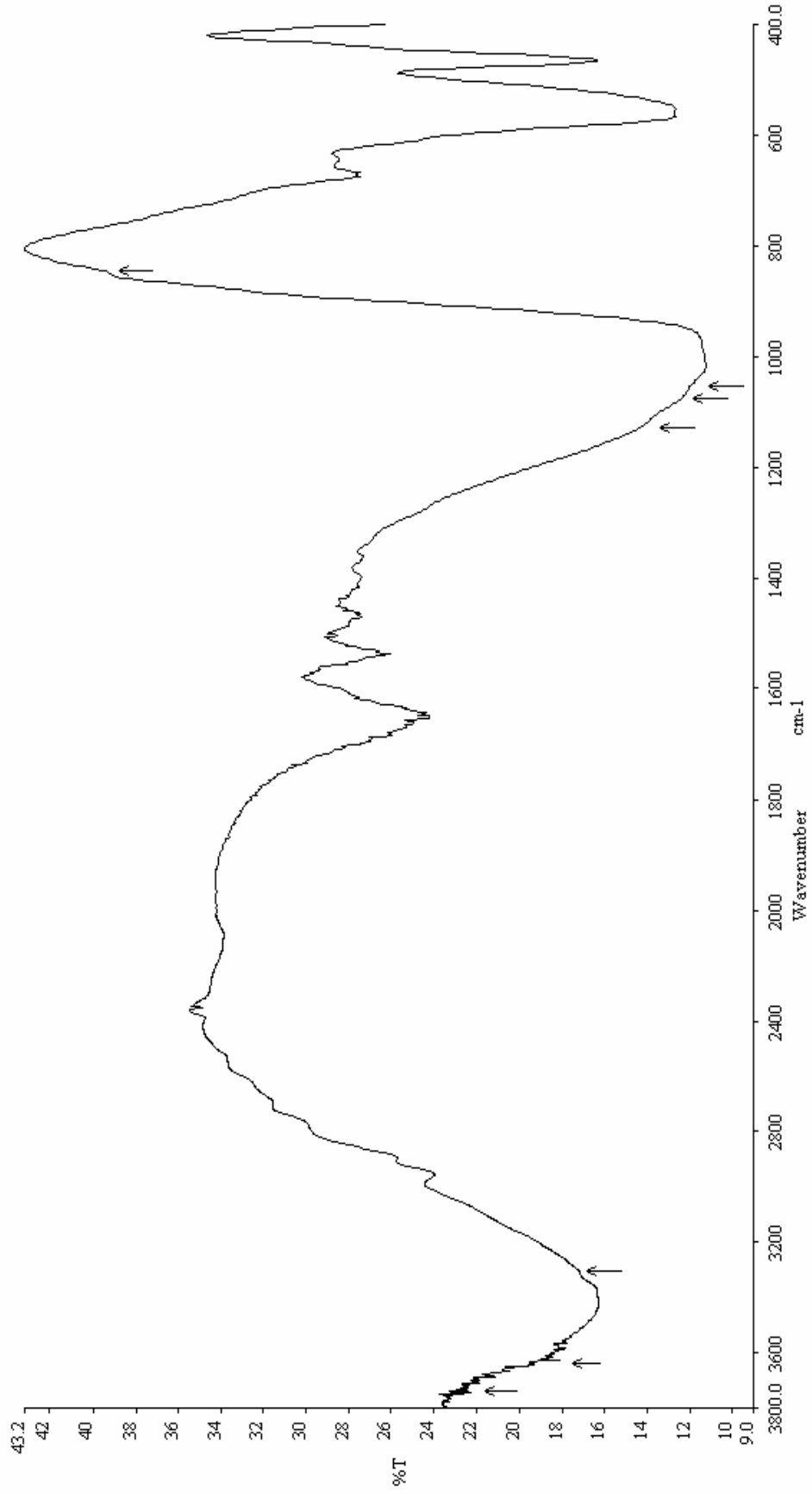
2-Aminoetanol olarak ta bilinen MEA' nın açık kimyasal formülü C_2H_7NO dir. Sıvı örnekler için geçerli olan HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance) aksesuarı kullanılarak alınan MEA' nın kırmızı altı spektrumu, Şekil 4.2.1.1 de verilmektedir. Öte yandan, Kesim 3.2.2. de açıklandığı üzere hazırlanan CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilmiş MEA' nın kırmızı altı spektrumları ise sırasıyla, Şekil 4.2.1.2 ve Şekil 4.2.1.3 te verilmektedir.

Bu örneklerin IR spektrumlarından elde edilen bilgiler Çizelge 4.2.1.1 de özetlenmiştir.

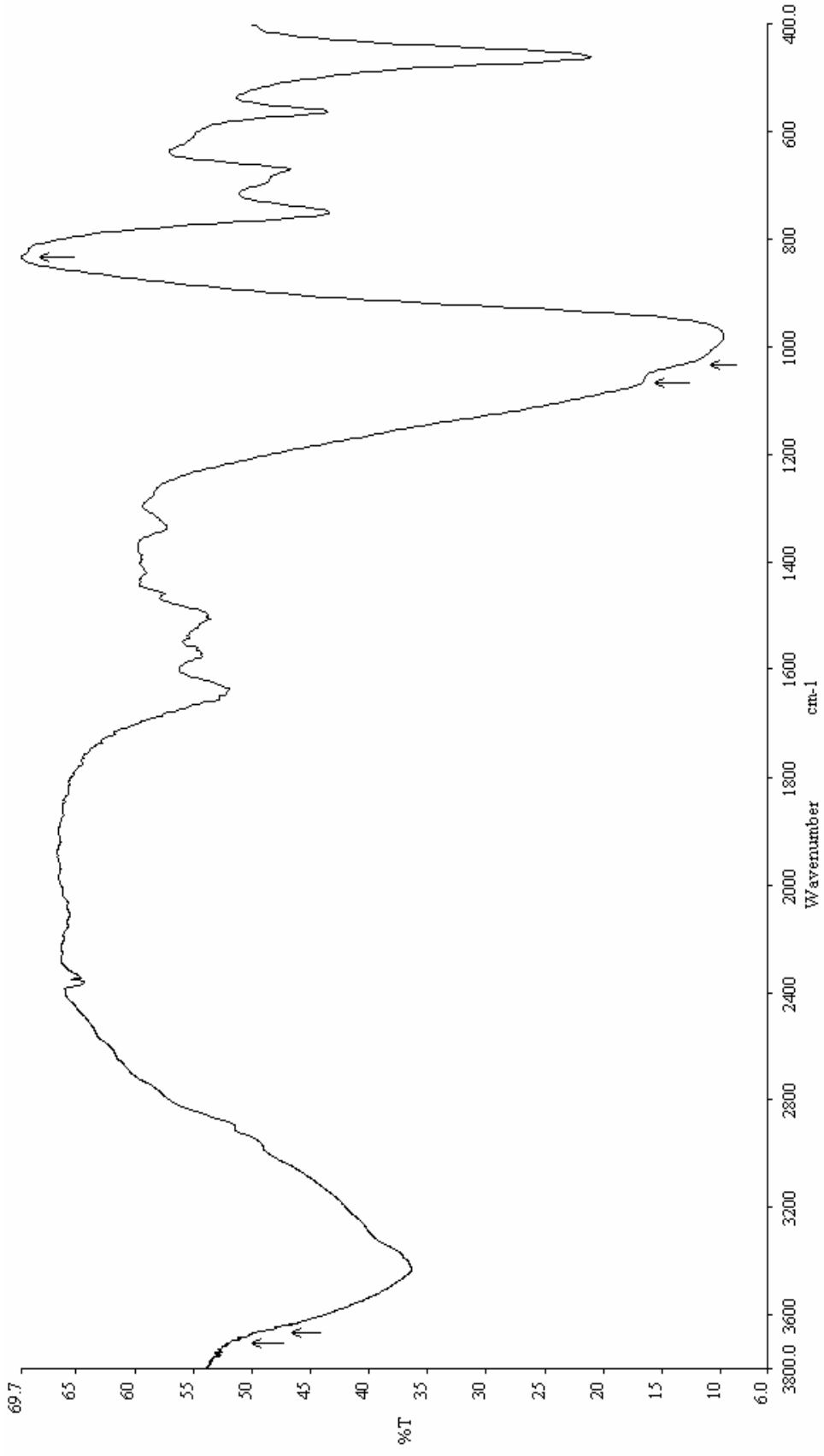
Çizelge 4.2.1.1 deki atamalar için Colthup ve ortakları, Brannon ve ortakları ile Silverstein ve Webster' in çalışmalarından yararlanılmıştır. (Colthup, 1990; Brannon, 1971; Silverstein, 1998).



Şekil 4.2.1.1. Saf MEA (monoetanollarinin) nin kızılma altı spektrumu



Şekil 4.2.1.2. CaA zeolitine adsorbe edilmiş MEA (monoetanolamin) 'nun kızılötesi spektrumunu



Şekil 4.2.1.3 NaX zeolitinde adsorbe edilmiş MEA'nın kırmızı altı spektrumu

Çizelge 4.2.1.1 Sıvı MEA ile CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilen MEA' nın IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

MEA	Atama	Adsorbe edilen MEA	
		CaA	NaX
3742 m	v(OH)	3741 w	3690 w
3655 w	v(OH)	3625 w	3649 w
3351 w	v _a (NH)	3303 w	_____
3290 bw	v _s (NH)	3195 sh	3265 bw
2929 m	v _s (CH ₂)	2952 m	2956 w
2846 m	v _s (CH ₂)	2892 w	2892 w
1598 s	NH deformasyon	1537 s	1560 w
1461 s	NH eğilme	1469 w	1506 w
1169 s	v(CN)	1126 sh	_____
1078 s	v(CC)	1070 sh	1063 w
1034 s	v(CO)	1048 sh	1019 w
869 m	NH ₂ makaslama	844 bw	822 w

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Çizelge 4.2.1.1 ve Şekil 4.2.1.2 ve Şekil 4.2.1.3' te görüldüğü gibi MEA'nın amin grubu için belirtgen olan 3290 cm^{-1} deki simetrik N-H gerilme bandı, CaA ve NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilen MEA için sırasıyla, 3195 cm^{-1} deki omuz band ve 3265 cm^{-1} deki geniş zayıf band olarak alçak frekans bölgesine kayma göstermiştir. Öte yandan, MEA' nın 3351 cm^{-1} deki asimetrik N-H gerilme bandı, CaA zeolitinde adsorbe edilen MEA için 3303 cm^{-1} de zayıf band olarak (Şekil 4.2.1.2 de okla gösterilen) yine alçak frekans bölgesine kayarken, NaX zeolitinde adsorbe edileni için gözlenmemiştir.

Benzer şekilde NH deformasyon bandı, sıvı MEA için 1598 cm^{-1} şiddetli band olarak gözlenmiş, ancak CaA ve NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilen MEA için sırasıyla 1537 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} deki bandlar olarak daha yüksek frekans bölgesinde görülmektedirler. Öte yandan, CaA üzerinde adsorbe edilen MEA'nın C-N, C-C ve C-O gerilme titreşim bandları, Şekil 4.2.1.2'de sırasıyla 1126 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} ve

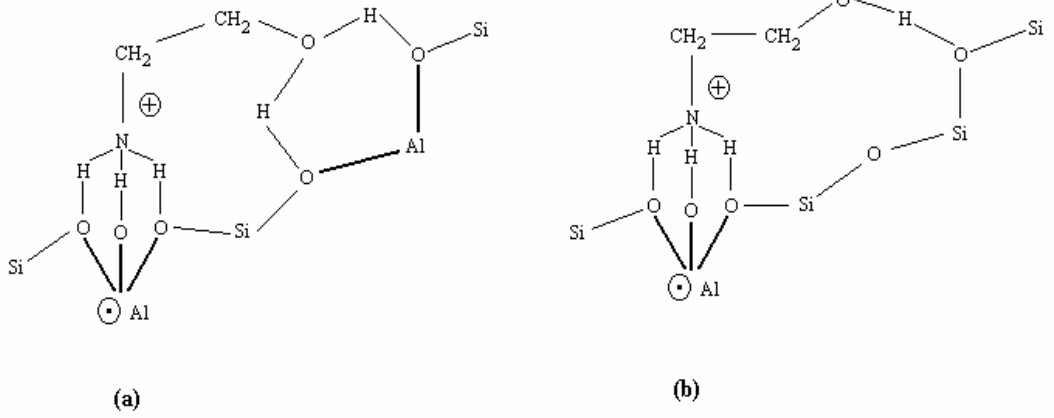
1048 cm^{-1} deki oklarla gösterilmişlerdir. Benzer biçimde, C-C ve C-O gerilme titreşim bandları, NaX zeolitinde adsorbe edilen MEA için ise, Şekil 4.2.1.3' te sırasıyla 1063 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} de oklarla gösterilmişlerdir.

Öte yandan, sıvı MEA' nın 869 cm^{-1} de orta şiddette band olarak gözlenen (NH_2) makaslama titreşimi kipi, CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilen MEA için Şekil 4.2.1.2 ve Şekil 4.2.1.3'te oklarla gösterilen ve sırasıyla 844 cm^{-1} ve 822 cm^{-1} deki zayıf bandlara atanabilirler.

Bu titreşim kiplerinin tümü, adsorbe edilen sıvı MEA için alçak frekans bölgesine kayma göstermektedir. Ancak Çizelge 4.2.1.1'den görüldüğü üzere (CH_2) simetrik gerilme titreşimlerinde, yüksek frekans bölgesine kayma sözkonusudur.

Sıvı MEA'nın kırmızı altı titreşim kiplerine göre, adsorbe edilen örneklerdeki bu frekans kaymaları, aslında adsorblama işleminin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Adsorblamanın kaynağını ise, Şekil 4.2.1.4 (a) ve (b)' de verilen şema ile açıklamak mümkün olabilir (Pirngruber, 1997).

Bilindiği üzere, zeolitlerin Bronsted asitliği alimünyum çerçevesi ile birleşmiş ve kolaylıkla bağ yapabilen hidroksil gruplarının varlığından kaynaklanır ve bu tür hidroksil gruplarına "yapısal yada köprü hidroksiller" denir. Zeolitlerde başka bir hidroksil grubu ise, zeolit kristalinin yüzeyinde ve kristal kusurlarının olduğu yerde oluşurlar. Bu tür hidroksil grubuna "asidik olmayan ya da silanol hidroksilleri" denir. Şekil 4.2.1.4 (a) da, etanolaminin amino grubunun, zeolitlerdeki Brønsted hidroksil (OH) grubundan bir protona bağlanması mümkün olabilir. Bu bağlanma, Çizelge 4.2.1.1 deki değerlere bağlı olarak CaA ve NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilen MEA için Şekil 4.2.1.2 ve Şekil 4.2.1.3'te sırasıyla 3741 cm^{-1} ve 3690 cm^{-1} deki zayıf bandlar olarak oklarla gösterilmişlerdir. Benzer biçimde Şekil 4.2.1.4 (b)'de, MEA'nın OH grubu, zeolit örgüdeki oksijeni hidrojen atomu ile bağlanması mümkün olabilir. Bu bağlanma ise yine, Şekil 4.2.1.2 ve Şekil 4.2.1.3'te 3625 cm^{-1} ve 3649 cm^{-1} deki zayıf bandlar olarak oklarla gösterilmişlerdir.



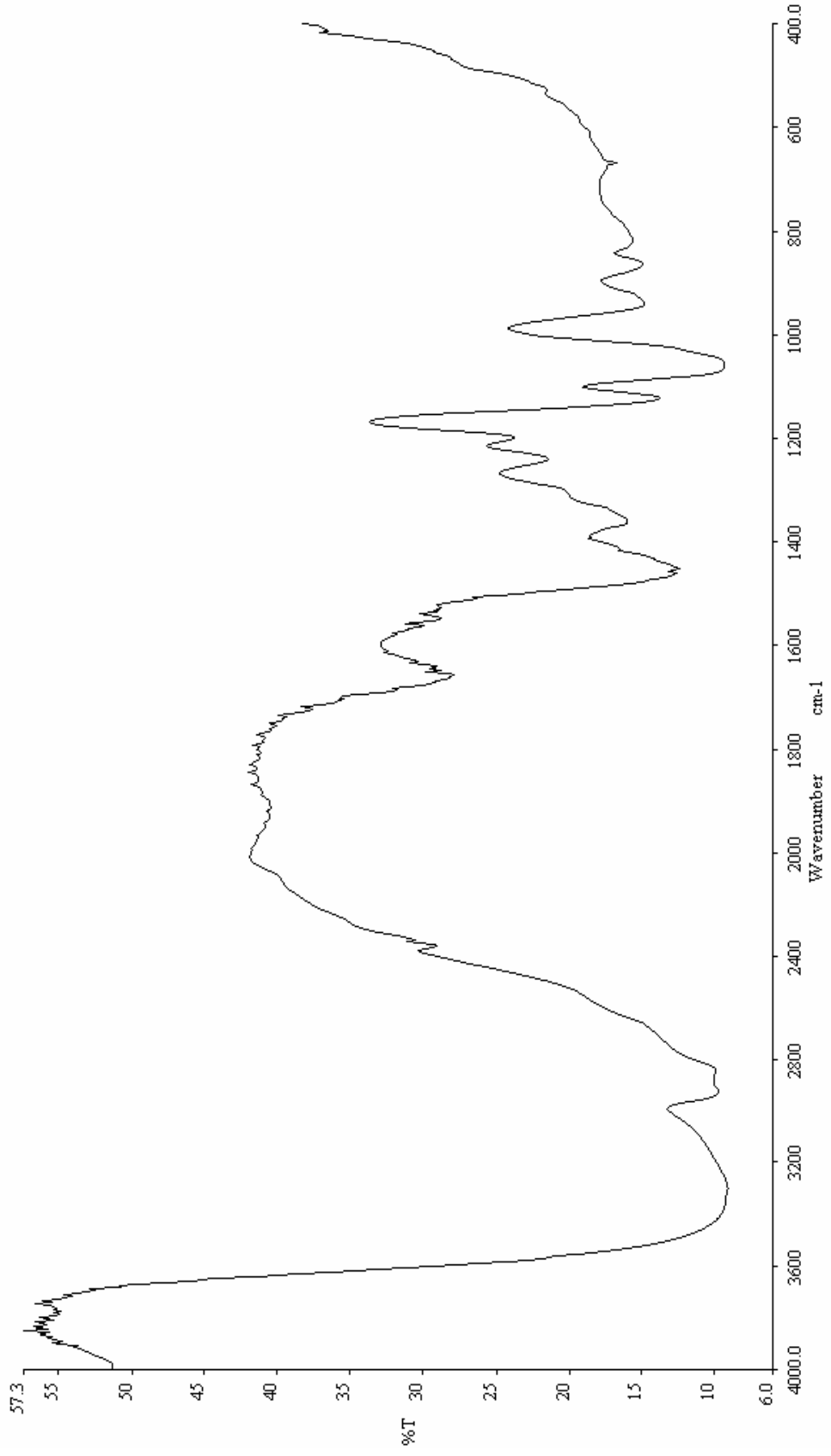
Şekil 4.2.1.4. MEA'nın mümkün adsorblanma yapıları (a) MEA'nın amino grubu, bir Bronsted asit konumunda proton alabilir. (b) Amino grubu, proton alabilir, yani, OH grubu, örgü oksijenlerine hidrojenle bağlanır.

4.2.2 5A (CaA) ve NaX (13X) Zeolitlerinde Adsorbe Edilmiş Dietanolaminin (DEA) IR İncelemesi

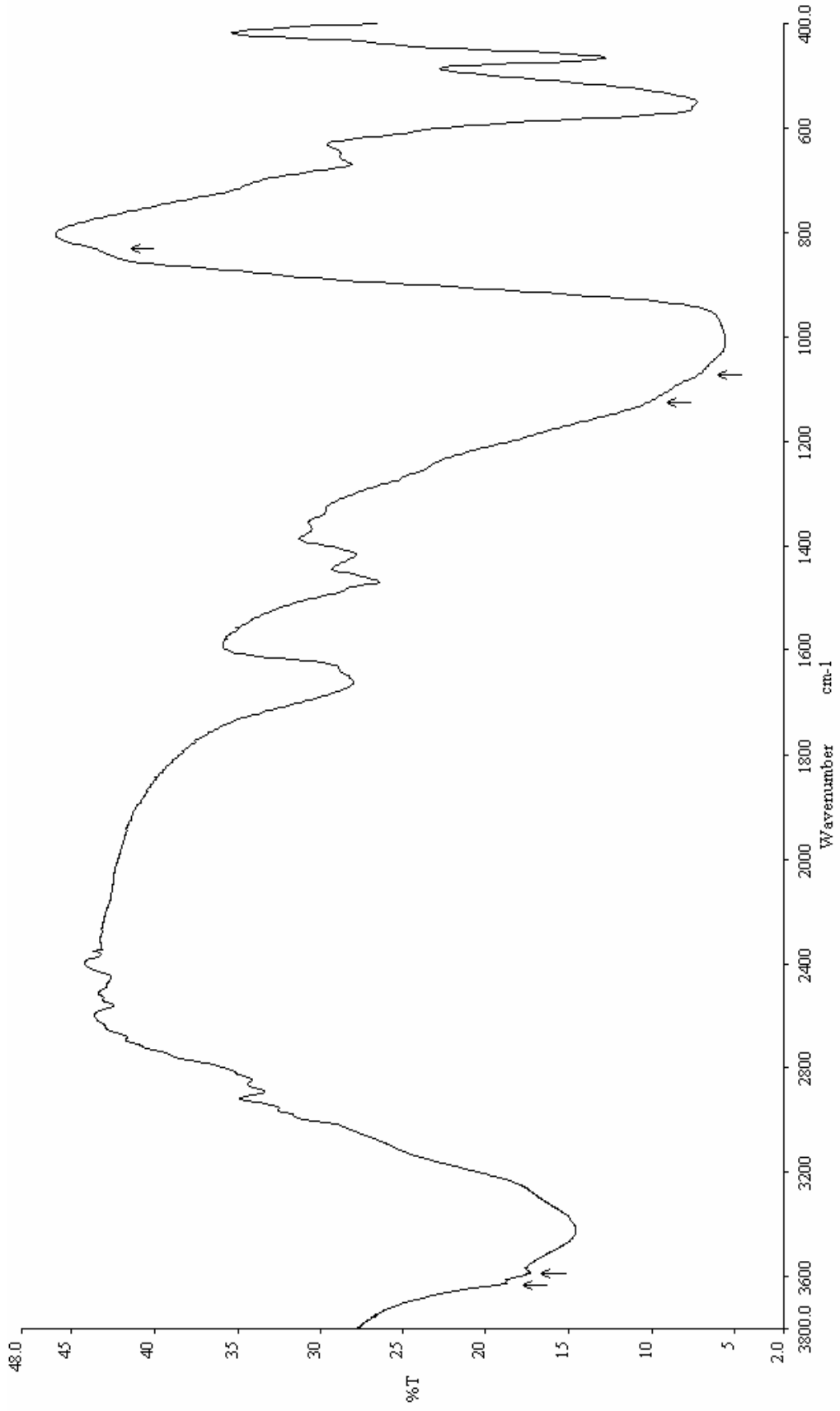
Eş anlamlı olarak, 2.2'- İminodietanol da denilen DEA'nın açık kimyasal formülü $C_4H_{11}NO_2$ dir. DEA'nın HATR kullanılarak alınan kırmızı altı spektrumu, Şekil 4.2.2.1 de verilmektedir.

CaA ve NaX zeolitlerinde adsorbe edilmiş sıvı DEA'lı örnekler, Kesim 3.2.2 de açıklandığı gibi hazırlanmışlardır ve IR spektrumları sırasıyla, Şekil 4.2.2.2 ve Şekil 4.2.2.3 te gösterilmektedir.

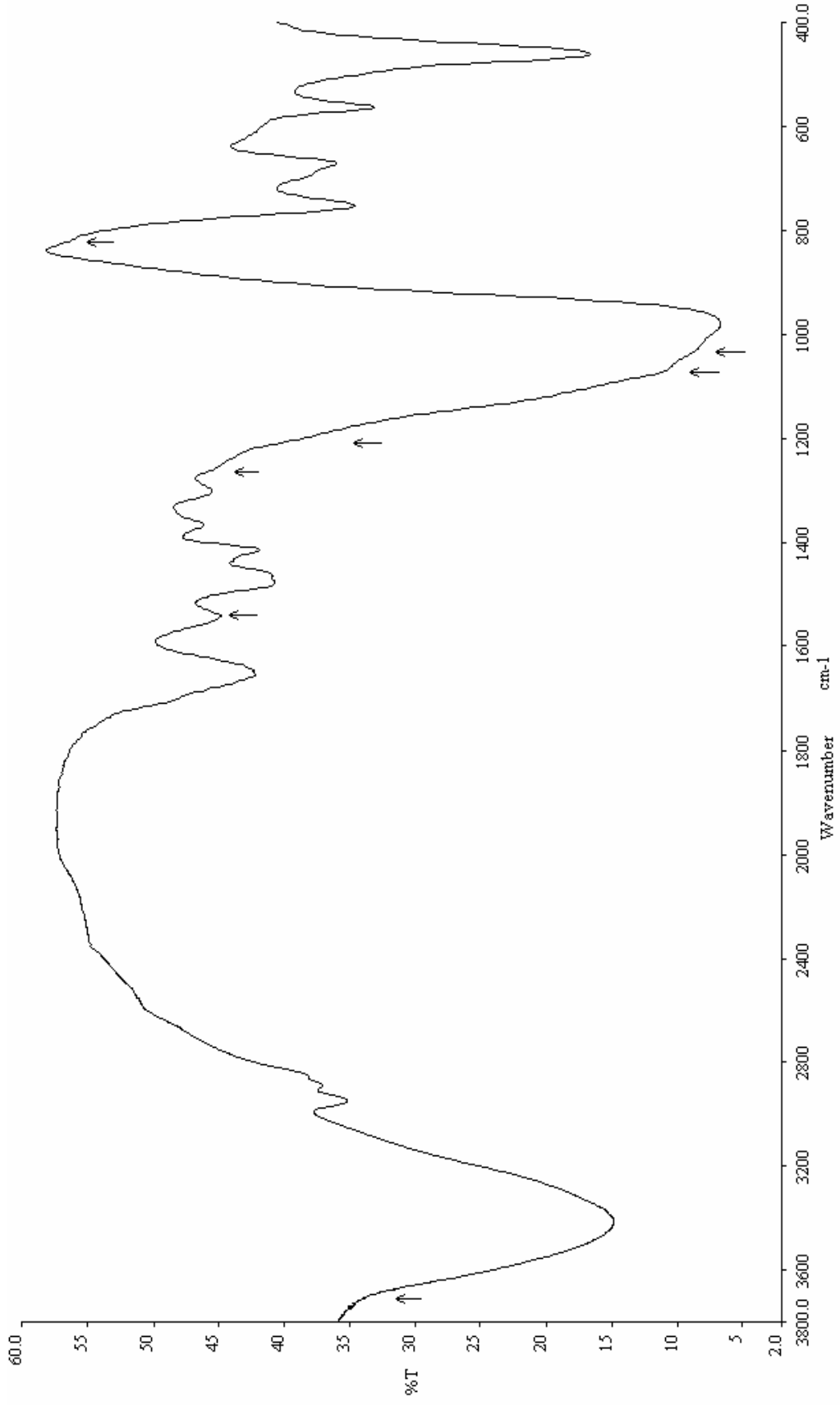
Ayrıca bu örneklerin kırmızı altı spektrumlarından elde edilen bilgiler Çizelge 4.2.2.1 de özetlenmektedir. Sıvı DEA için yapılan atamalarda Brannon ve ortakları, 1971; Colthup ve ortakları, 1964 ve Karadağ ve ortakları, 2001 tarafından yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır.



Şekil 4.2.2.1 Saf DEEA'nın (dietanolaminin) kızılötesi spektrumu



Şekil 4.2.2.2 CaA zeolitinde adsorbe edilmiş DEA'nın kızılötesi spektrumu



Şekil 4.2.2.3. 13X zeolitinde adsorbe edilmiş DEA'nın kızılötesi spektrumu

Çizelge 4.2.2.1 Sıvı DEA ve CaA ile NaX zeolitlerinde adsorbe edilen DEA'nın kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

DEA	Atama	Adsorbe edilen DEA	
		CaA	NaX
3789 w	v (OH)	3625 w	3687 w
3306 bw	v (NH)	3584 w	_____
2924 w	v (CH)	2952 w	2950 m
2844 w	v (CH)	2893 w	2889 w
1548 m	N-H deformasyon	_____	1540 m
1453 w	δ (CH ₂)	1469 m	1477 m
1365 m	v (CN)	1369 w	1367 m
1241 s	v (CN)	1252 w	1252 sh
1123 s	v (CN)	1126 sh	1199
1059 s	v (C-C)	1068 sh	1069 sh
1031 bw	v (C-O)	_____	1031 sh
864 s	N-H dalgalanma	827 w	820 sh

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Çizelge 4.2.2.1' den görüldüğü gibi DEA, ikincil amin grubundan olduğu için tek bir NH gerilme titreşim kipi vardır (Colthup, 1964). Ancak bu kip, CaA ve NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilen DEA'nın IR spektrumlarında gözlenmemiştir. Öte yandan, sıvı DEA'nın 1548 cm^{-1} 'de orta şiddetli olarak gözlenen N-H deformasyon bandı, NaX zeolitlerinde adsorbe edilen DEA için, (Şekil 4.2.2.3 te okla gösterilen) 1540 cm^{-1} deki band olarak, alçak frekans bölgesine kaymıştır. Benzer biçimde sıvı DEA'nın 864 cm^{-1} (Şekil 4.2.2.2 ve 3' te oklarla gösterilen) deki NH dalgalanma kipi her iki zeolit üzerinde adsorblanan DEA'nın IR spektrumlarında, sırasıyla 827 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} deki bandlar olarak alçak frekans bölgesine kayma göstermişlerdir.

Öte yandan, Çizelge 4.2.2.1 den görüldüğü gibi O-H gerilme titreşimleri, sıvı DEA'nın kilerine göre her iki bileşikte de alçak frekans bölgesine kaymaktadır. Bu bandlar, CaA üzerinde adsorbe edilen DEA için 3625 cm^{-1} ve 3584 cm^{-1} deki zayıf bandlarla

(Şekil 4.2.2.2 de oklarla) gösterilmişlerdir. NaX üzerinde sadece 3687 cm^{-1} (Şekil 4.2.2.3'te okla gösterilen) zayıf bandtır.

Kesim 4.2.1. de Şekil 4.2.1.4 ile şematik olarak gösterilen yorumlara uygun olarak yukarıda belirtilen OH grubu titreşimleri, aynı düşünce ile DEA'nın zeolitler üzerindeki adsorblanmasının kaynağı olarak gösterilebilir.

4.2.3 CaA ve NaX Zeolitleri Üzerinde Adsorbe Edilen Trietanolamin'in (TEA) IR İncelemesi

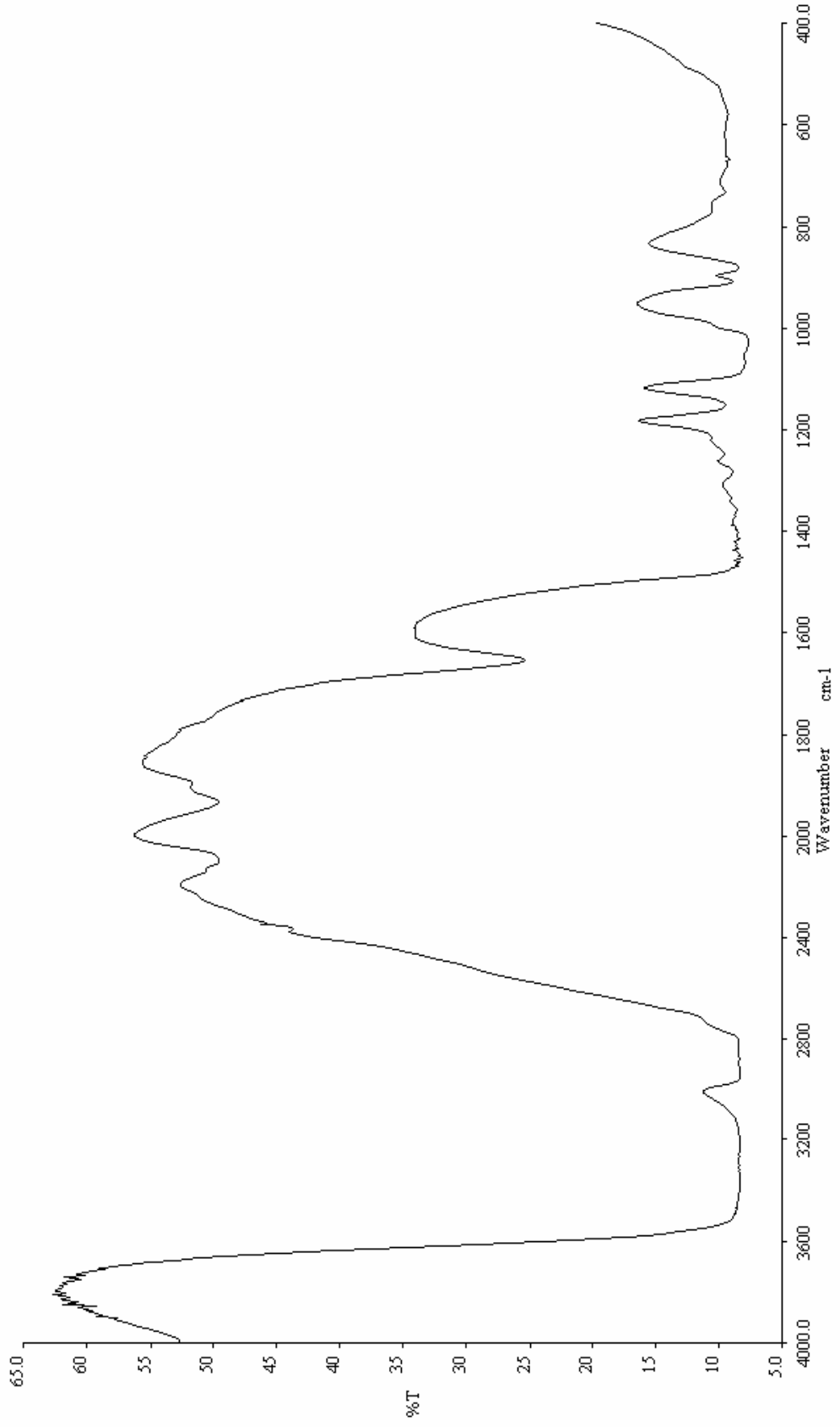
Kısa formülü $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ olan ve 2,2'2''- Nitrilotrietanol olarak ta bilinen sıvı TEA'nın kırmızı altı spektrumu Şekil 4.2.3.1'de verilmektedir. CaA ve NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilmiş TEA için IR spektrumlar ise sırasıyla, Şekil 4.2.3.2 ve Şekil 4.2.3.3 te verilmiştir. Kırmızı altı spektrumundan elde edilen bilgiler ise Çizelge 4.2.3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2.3.1 Sıvı TEA'nın ve CaA ile NaX zeolitleri üzerinde adsorbe edilen TEA'nın kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

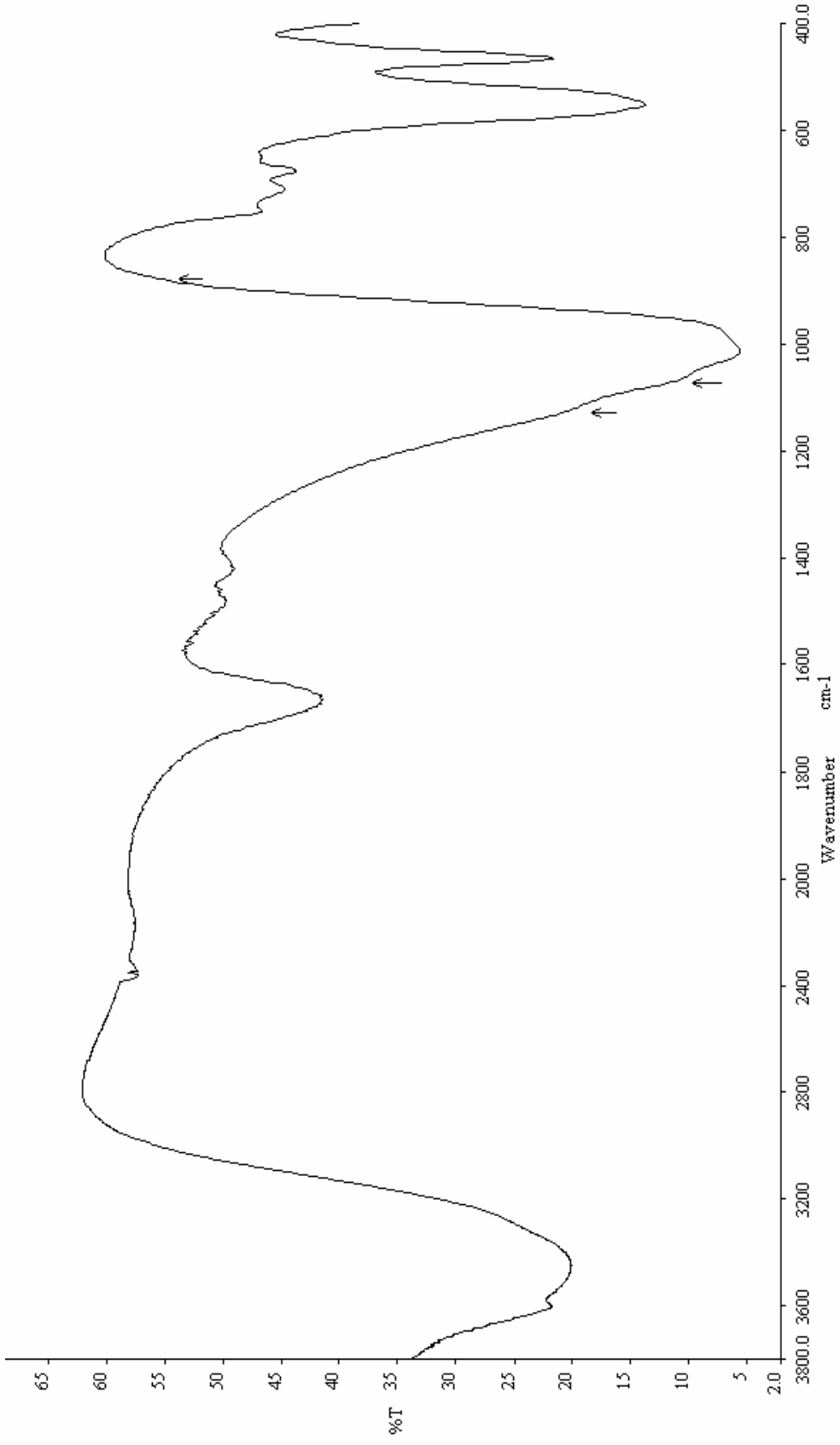
TEA	Atama	Adsorbe edilen TEA	
		CaA	NaX
3369 b	v (O-H)	3448 b	3267 m
2956 bw	v (C-H)	_____	2963 m
2723 sh	v (C-H)	_____	2898 m
1454 w	δ (CH ₂)	1483 w	1458 m
1281 w	v (C-N)	_____	1270 w
1152 m	v (C-N)	1126 sh	1132 sh
1075 w	v (C-C)	1067 sh	1067 w
1031 bw	v (C-O)	_____	1031 w
881 m	N-H dalgalanma	868 sh	878 w

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

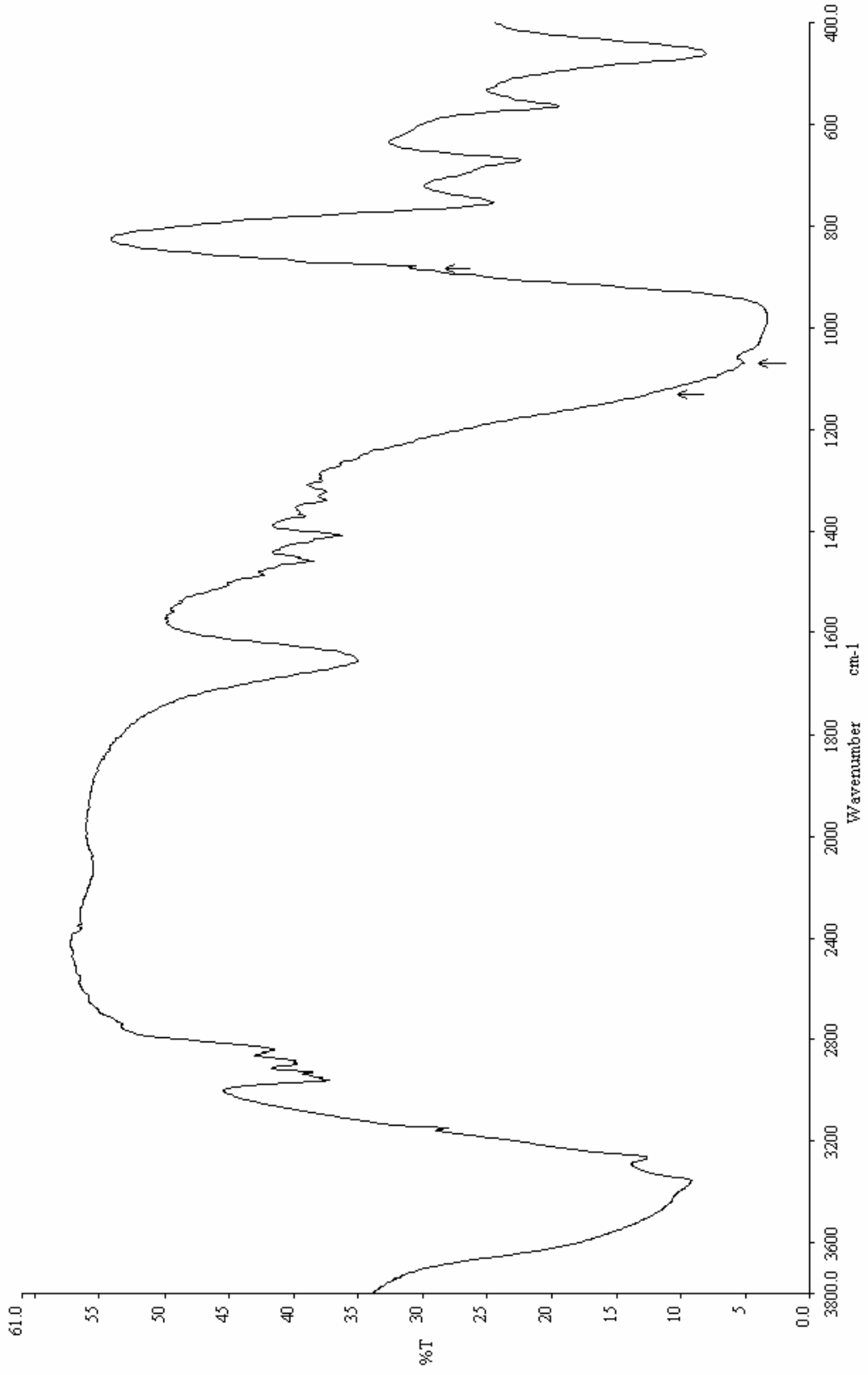
TEA'nın IR frekanslarının atamaları için Brannon ve ortakları, 1971; Colthup ve arkadaşları, 1964 tarafından yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır. Bilindiği üzere



Şekil 4.2.3.1. Saf TEA'nın kızılötesi spektrumu



Şekil 4.2.3.2 CaA zeolitinde adsorbe edilmiş TEA'nın kızılötesi spektrumu



Şekil 4.2.3.3 13X zeolitinde adsorbe edilmiş TEA'nın kızılötesi spektrumunu

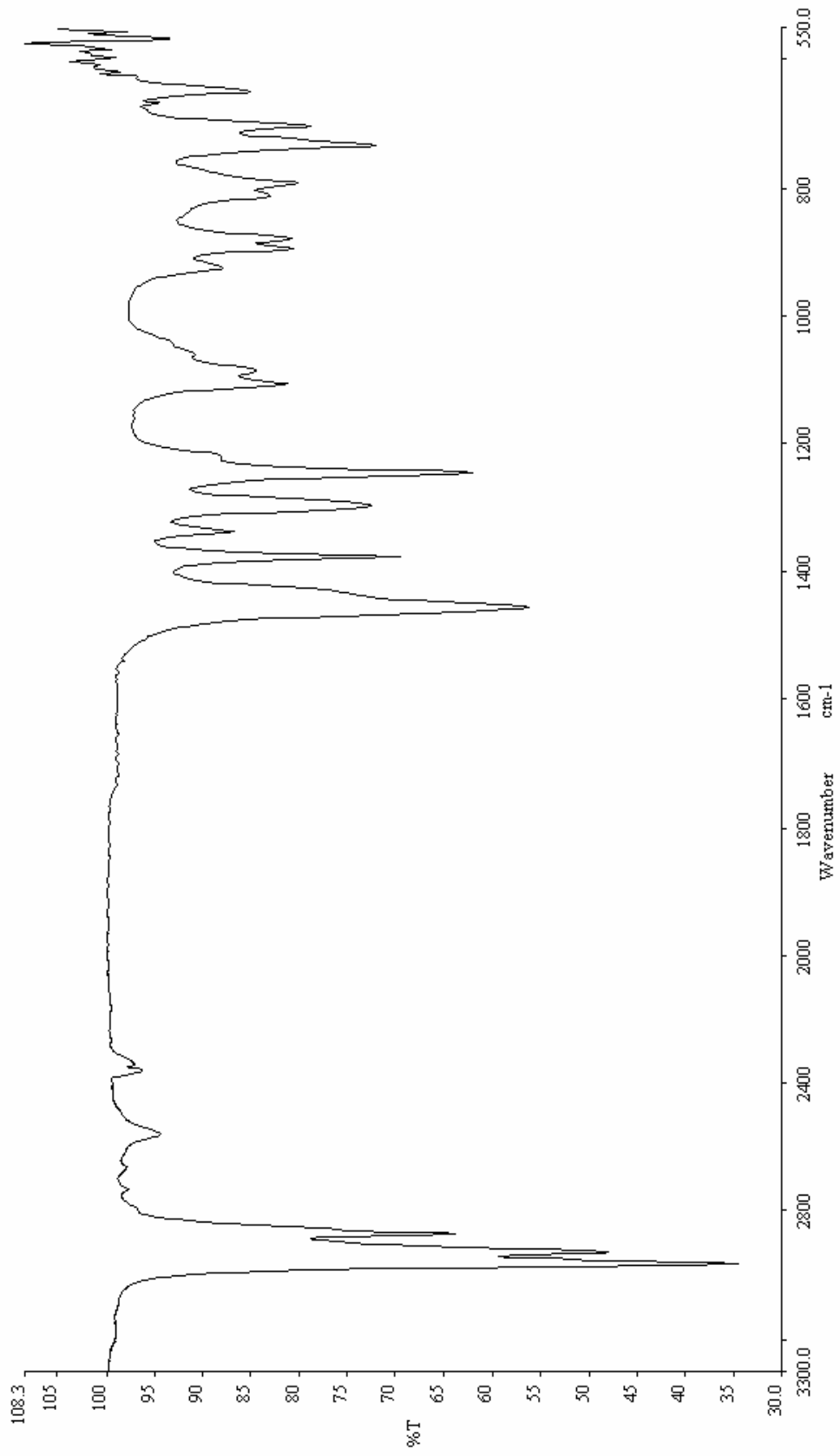
aminlerin, birincilinin iki belirtgen N-H gerilme titreşim kipi ve ikincilinin bir belirtgen N-H gerilme titreşim kipi olduğu halde, üçüncül amin grubunun N-H gerilme kipi yoktur. Şekil 4.2.3.2 üzerindeki oklar, 3448 cm^{-1} de geniş OH gerilme titreşim bandını, 1126 cm^{-1} deki $\nu(\text{C-N})$ titreşim kipini, 1067 cm^{-1} deki C-C gerilme bandını ve 868 cm^{-1} de NH dalgalanma bandını göstermektedir. Şekil 4.2.3.3 deki 1132 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} ve 878 cm^{-1} deki oklar ise, sırasıyla $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-O})$ ve NH dalgalanma bandlarını göstermektedirler.

Trietanolamin, Kesim 4.2'nin başlangıç kısmında belirtildiği gibi çok sayıda metal iyonları olan koordine edici ara madde olarak kullanılır (Sen, 1970; Karadağ, 2001; Kazak, 2003). Ayrıca koordinasyon bileşikleri gibi kafes yapıya sahip olan zeolitler için de Si/Al oranlarını değiştirerek zeolit taneciklerinin biçim ve boyutlarını büyütmede de katkı madde olarak kullanılmaktadır (Ban, 1999; Warzywoda, 2000). Öte yandan Ban ve ortakları, TEA'nın yanı sıra MEA ve DEA'nın da zeolitlerdeki Si/Al oranını değiştirmede ara katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

4.3 Metal Katyonlarla Katkılandırılmış Zeolitlerde N-Propil Merkaptan Adsorbe Edilmiş Örneklerin IR İncelemesi

Çalışmamızın bu kesiminde, 3A, 4A, 13X ve NaX zeolitlerine Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} katyonlarını katkılayarak bu katkılanmış zeolitlerde n-propil merkaptan sıvısının adsorbe edilmesiyle hazırlanan örneklerin kırmızı altı spektrumlarının incelenmesi verilmektedir. Örneklerin hazırlanması Kesim 3.3.3'te anlatılan metodolojiye uygundur.

N-propil merkaptan sıvısının diğer bir adı da 1-propanethioldür ve kısaca 1-PT olarak gösterilir. 1-PT nin başka bir kısa gösterimi ise (n-PrSH) olarak kullanılmaktadır (Han, 2003). 1-PT nin açık kimyasal formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ dir ve zincir bir yapıya sahiptir. Sıvı 1-PT nin HATR kullanılarak alınan kırmızı altı spektrumu Şekil 4.3.1 ile verilmektedir. Sıvı 1-PT'nin IR spektroskopisi ile incelenmesi Pennington ve ortakları, 1956; Hayashi ve ortakları, 1996; Scott ve



Şekil 4.3.1 Saf n-propil merkaptanın (1-PT nin) kırmızı altı spektrumu

Sabban, 1969 ile Trogrimsen ve Klaeboe, 1970 tarafından ve Raman spektroskopisi ile ilgili incelemesi ise Ventakeswaran, 1930 ile Radinger ve Wittek, 1940 tarafından yapılmıştır (Pennington, 1956; Hayashi, 1996; Scott, 1969; Trogrimsen, 1970; Ventakeswaran, 1930; Radinger, 1940).

Sıvı 1-PT'nin IR titreşim dalga sayılarının ataması, Trogrimsen ve Klaeboe'nin çalışmaları gözönüne alınarak yapılmıştır (Trogrimsen, 1970).

4.3.1 Pb⁺² Katyonu Katkılanmış Zeolitlerde Adsorbe Edilmiş 1-PT'nin IR İncelemesi

Bu kesimde metal katyon olarak kurşun Pb⁺² nin katkılandığı 3A (KA), 4A (CaA), 13X (NaX) ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi ele alınmıştır. IR incelemelerine, özellikle örneklerin hazırlanmasında yardımcı olarak Kesim 3'te sözü edilen AAS ile SEM tekniklerinden elde edilen sonuçları da bir kez daha ele almak yararlı olacaktır.

Bu çerçevede, AAS' de 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitlerinde Pb⁺² katyonunun ne ölçüde katkılandığını aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

Pb(NO₃)₂' nin saf sudaki 0.2 Molaritelik çözeltisi hazırlanmıştır. Zira Pb(NO₃)₂ çözeltisindeki Pb⁺² katyonunun, zeolitteki katyonla ne ölçüde yer değiştirdiğini çözümlenmesi gerekir. Stok denilen ve başlangıçta hazırlanan Pb(NO₃)₂ çözeltisinde Na⁺¹ iyonu bulunmamaktadır. Ancak bu çözelti ile her bir zeolit, 24 saat süre ile devamlı karıştırıldığından, bu karışımdan zeolitin süzülmesi sonucunda kalan sıvıdaki Na⁺¹ iyonunun AAS'de tespiti yapılmıştır.

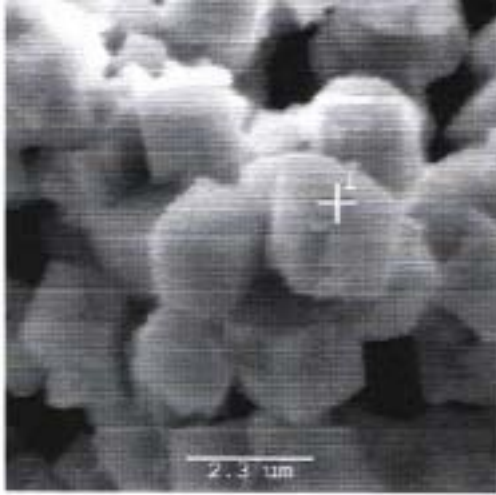
Buna göre stokta (yani başlangıçtaki) Pb(NO₃)₂ çözeltisindeki Pb⁺² katyonu, 41438 ppm iken AAS' deki analizin sonucu, Çizelge 4.3.1.1 de verilmektedir. Bu çizelgedeki 2. sütun, çözeltiden süzülen Pb⁺² katyonunun miktarını göstermektedir ve bu duruma göre, örneğin 3A zeolitine katkılanmış görünen Pb⁺² miktarı, 41438-648 = 40790 ppm olmaktadır.

Çizelge 4.3.1.1 Pb⁺² katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları

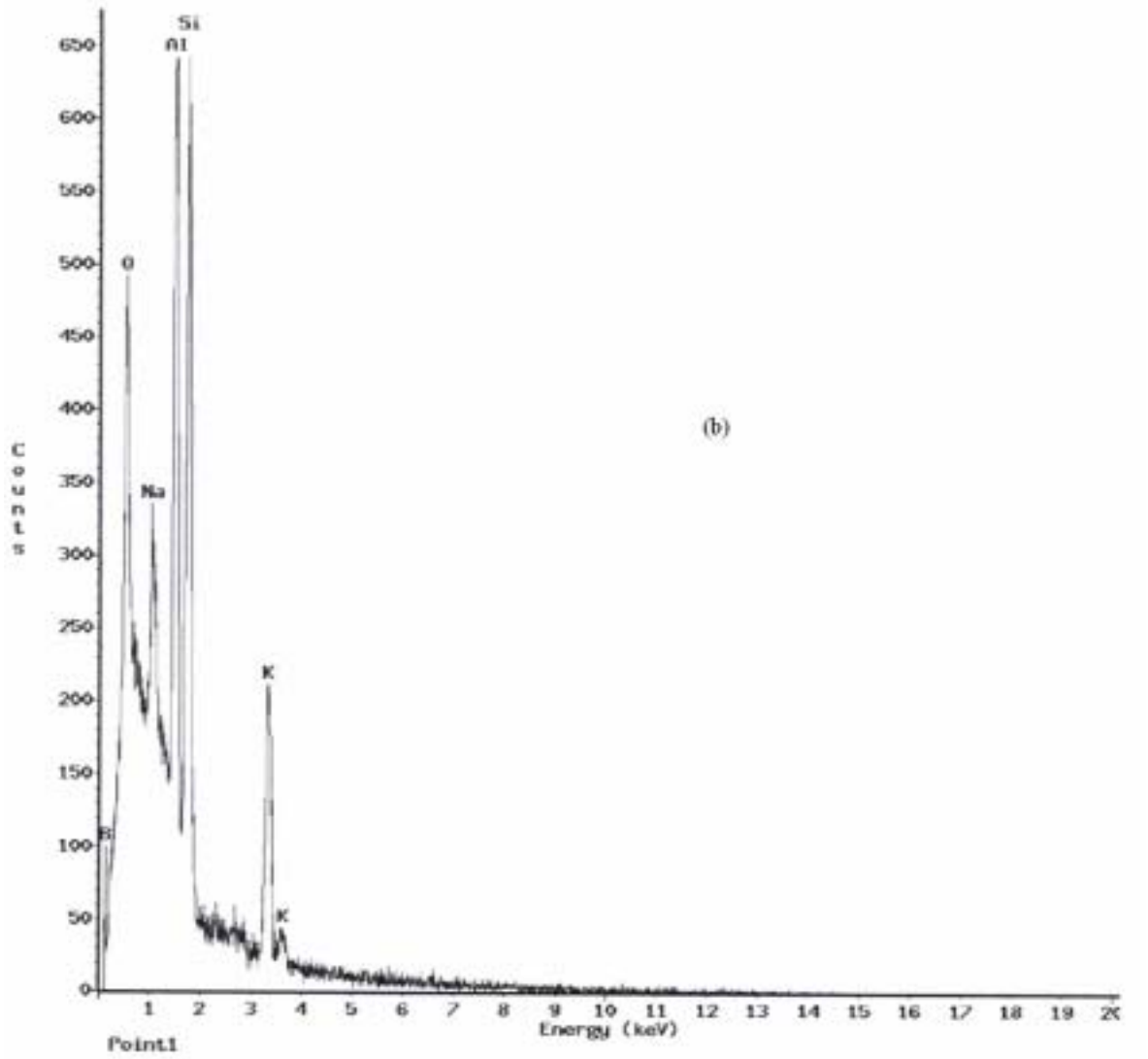
Örnek	Pb(ppm)	Na(ppm)	K(ppm)
3A	648	_____	2348
4A	2948	10272	_____
13X	2260	8640	_____
NaY	16596	7416	_____

Pb⁺² katyonu katkılanan bu zeolitlerde, 1-PT nin adsorbe edilmesiyle ve Kesim 3.3.3 teki gibi hazırlanan örnekler için ayrıca SEM kullanılarak ta başka bir analiz daha yapılmıştır. Bu analizlerin sonucu ise şöyle açıklanabilir. Önce katkılanmamış (saf) 3A zeolitinin SEM görüntüsü, Şekil 4.3.1.1 (a) da gösterilmektedir. SEM görüntüsündeki (+) işaretli olarak gösterilen konumda yapılan taramada bulunan elementler ise kısaca EDX (Energy Dispersive X-ray) denilen dağılım grafiği olarak Şekil 4.3.1.1 (b) de verilmektedir. Öte yandan Pb⁺² katkılanmış 3A zeoliti için alınan SEM görüntüsü Şekil 4.3.1.2 (a) da gösterilmektedir. Bu görüntülerdeki (+) işaretli konumun EDX grafiği ise Şekil 4.3.1.2 (b) de verilmiştir. Şekil 4.3.1.1 (a) ve (b) ile Şekil 4.3.1.2 (a) ve (b) nin karşılaştırılmasında Pb⁺² katkılı 3A zeoliti için elde edilen SEM görüntüsünün daha parlak olduğu ve EDX grafiğinde ise Pb⁺² piki, yani Pb⁺² nin katkılanmış olduğu açıkça görülmektedir. Benzer açıklamalar, saf 4A ve Pb⁺² katyonu katkılanmış 4A, saf 13X ve Pb⁺² katkılı 13X ve saf NaY ile Pb⁺² katkılı NaY için sırasıyla, Şekil 4.3.1.3 (a) ve (b), Şekil 4.3.1.4 (a) ve (b), Şekil 4.3.1.5 (a) ve (b), Şekil 4.3.1.6 (a) ve (b), Şekil 4.3.1.7(a) ve (b) ile Şekil 4.3.1.8 (a) ve (b) de için de yapılabilir.

Bu analizler sonucunda, Pb⁺² katyonunun katkılandığı belirlenmiş olan inceleme altındaki zeolitlere adsorbe edilen 1-PT nin IR spektrumları elde edilmiştir. Pb⁺² katkılı 3A, Pb⁺² katkılı 4A, Pb⁺² katkılı 13X ve Pb⁺² katkılı NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen 1-PT nin IR spektrumları, sırasıyla Şekil 4.3.1.9, 10, 11 ve 12 de verilmektedir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgiler ise Çizelge 4.3.1.2 de özet olarak sunulmaktadır.

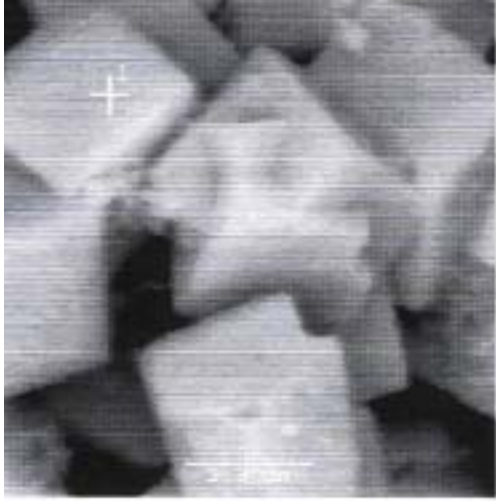


(a)

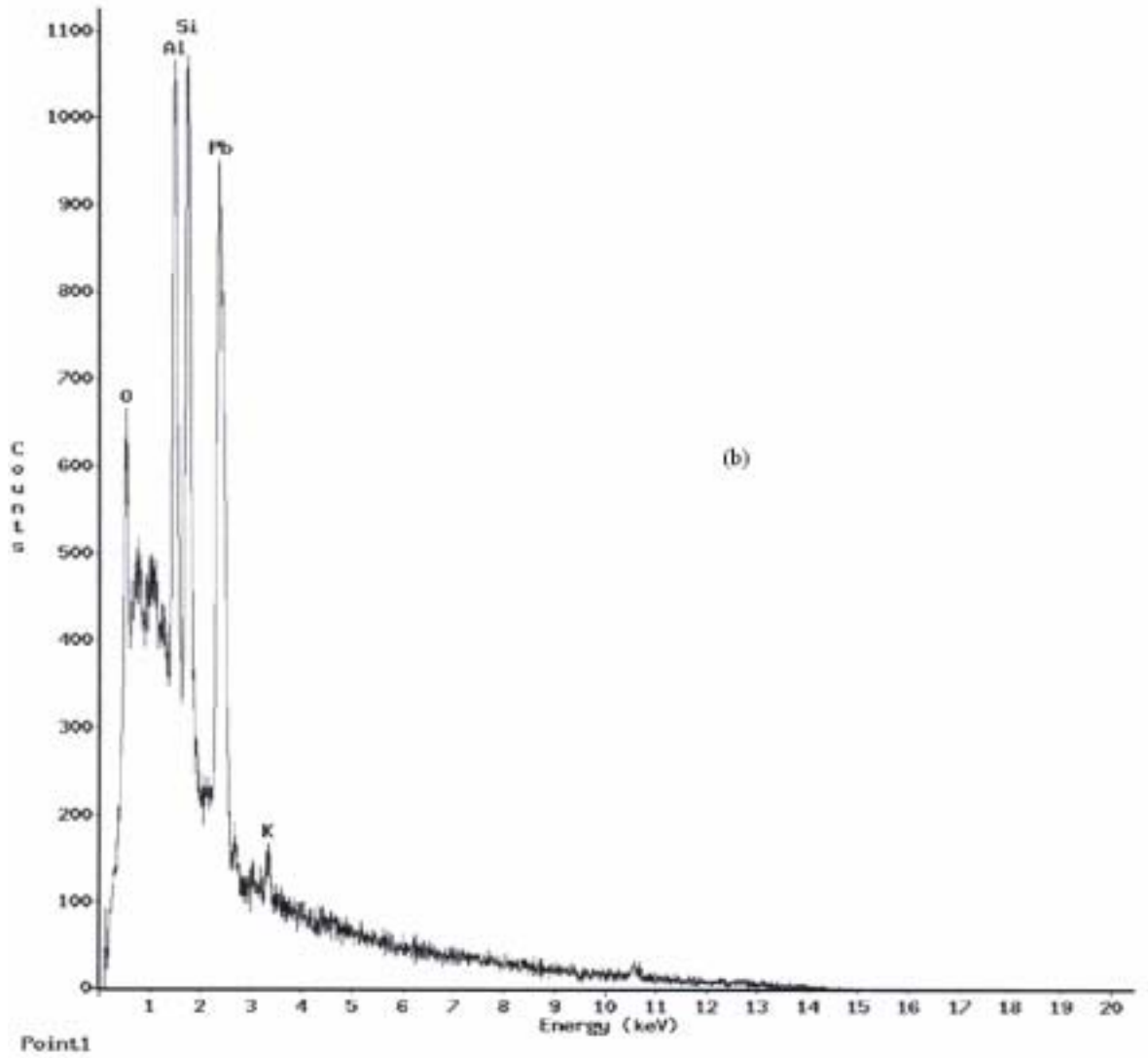


(b)

Şekil 4.3.1.1 (a) Saf 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

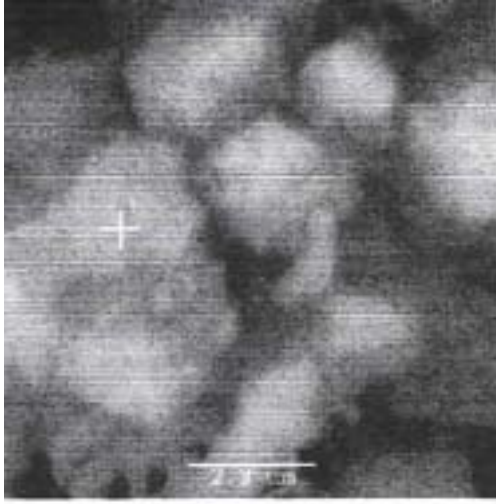


(a)

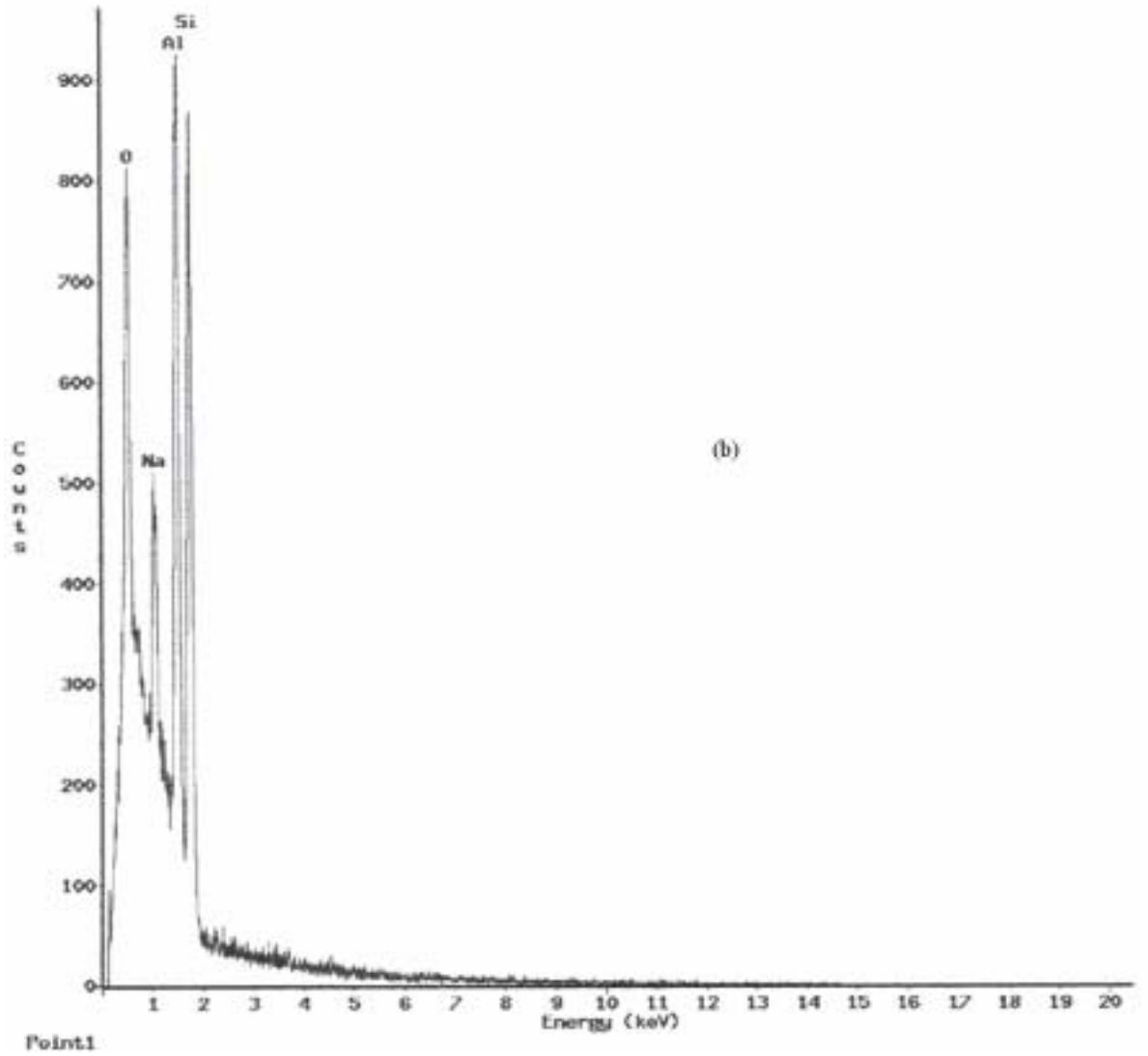


(b)

Şekil 4.3.1.2 (a) Pb katkılanmış 3A zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

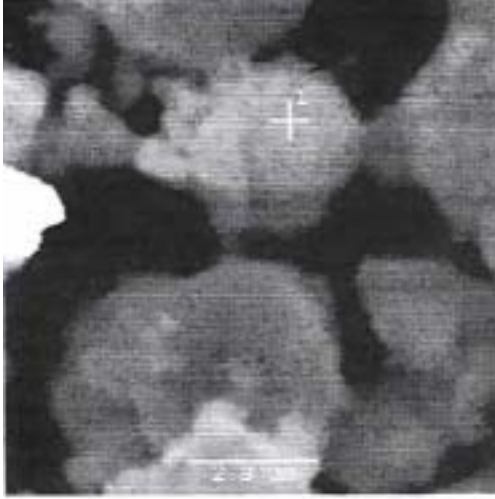


(a)

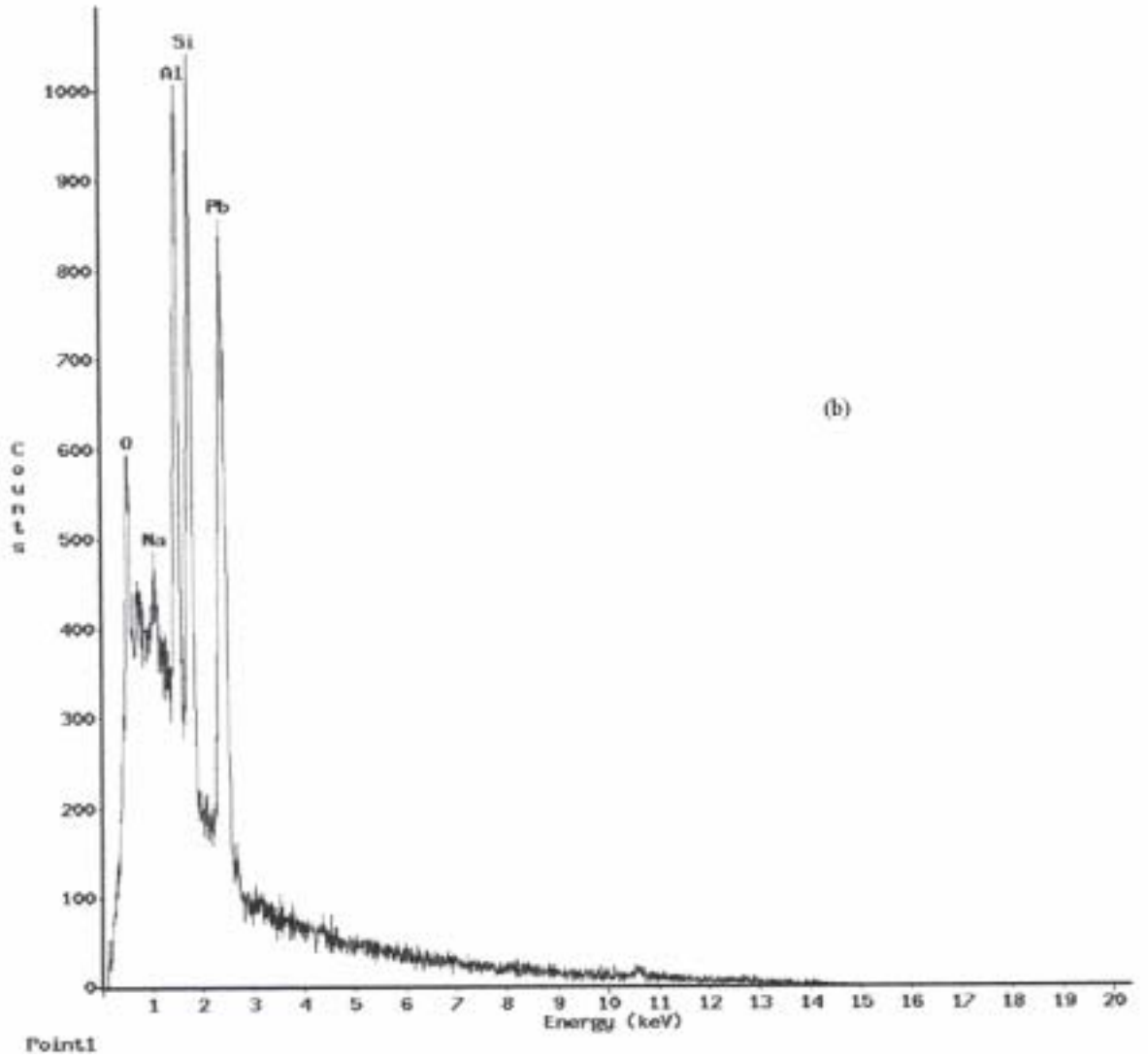


(b)

Şekil 4.3.1.3 (a) Saf 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

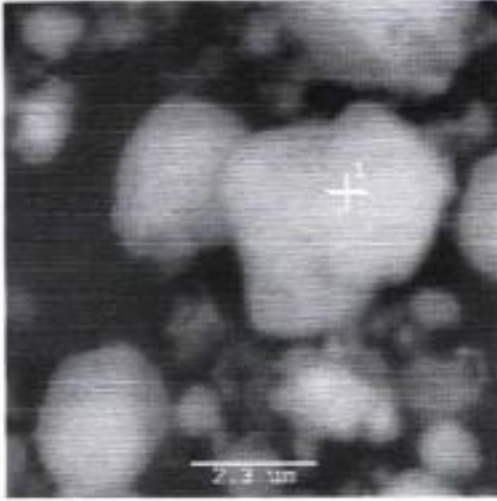


(a)

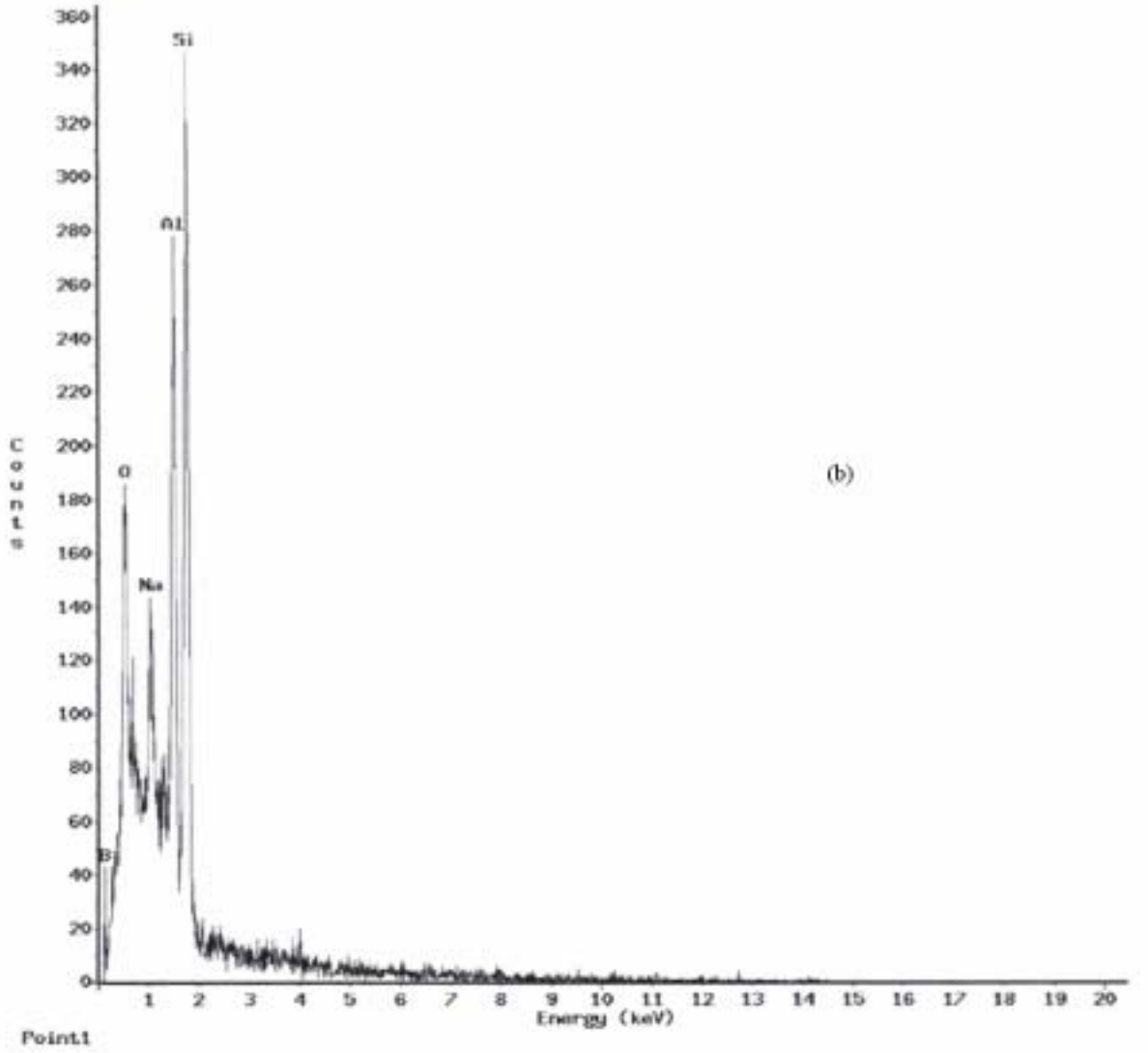


(b)

Şekil 4.3.1.4 (a) Pb katkılanmış 4A zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

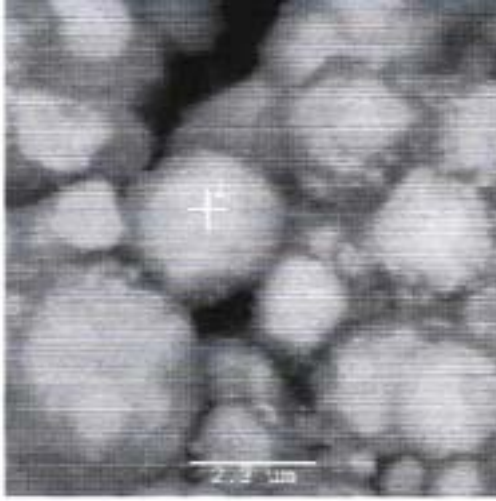


(a)

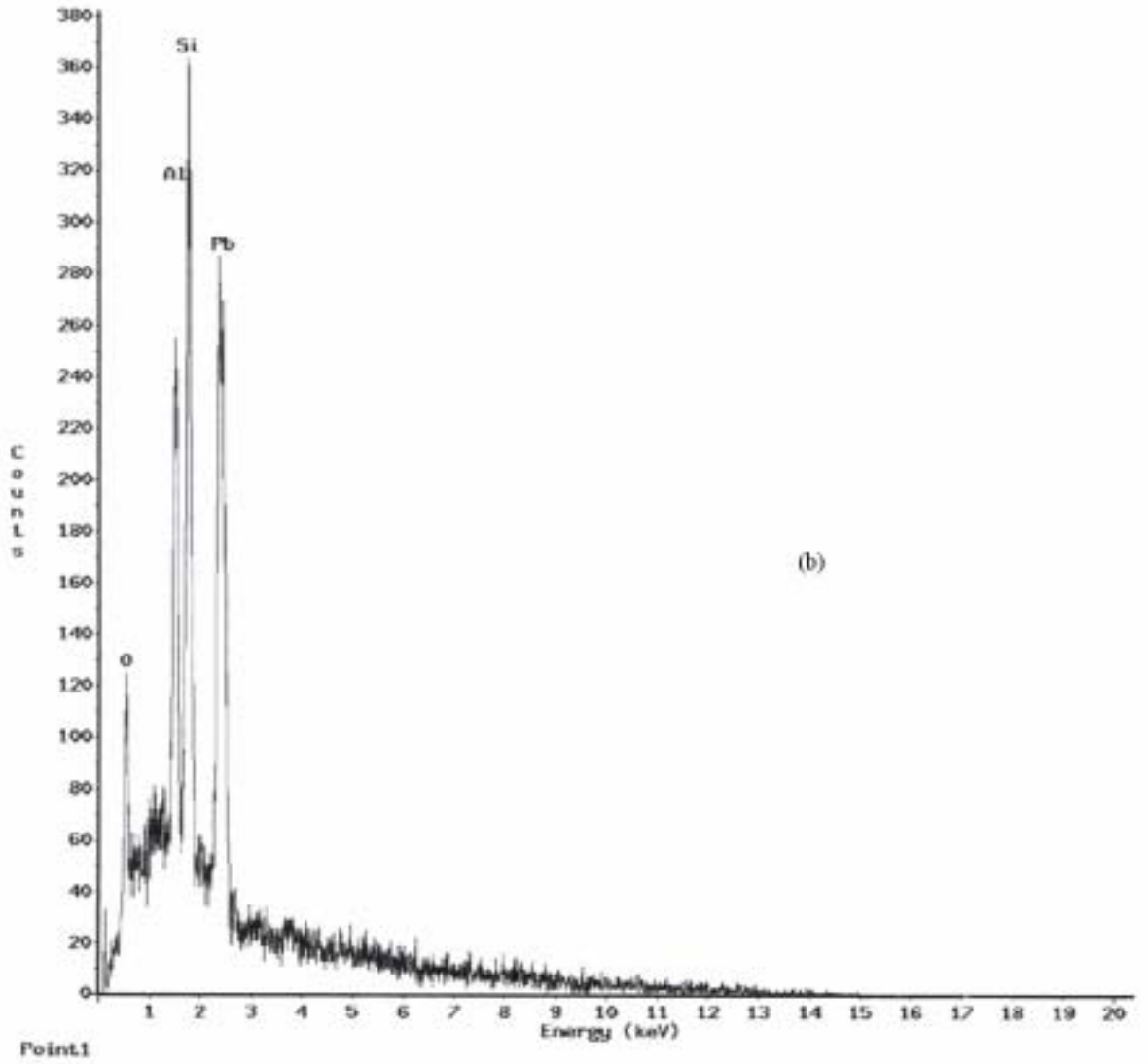


(b)

Şekil 4.3.1.5 (a) Saf 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

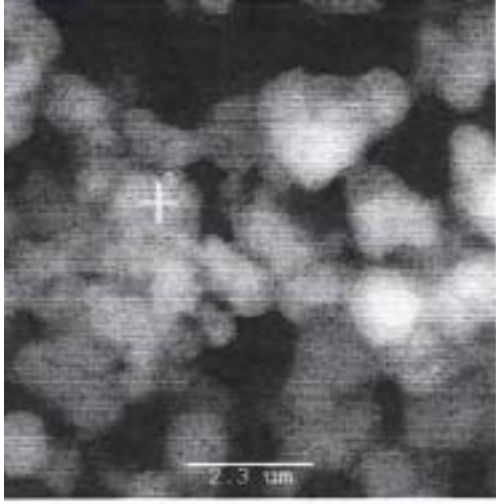


(a)

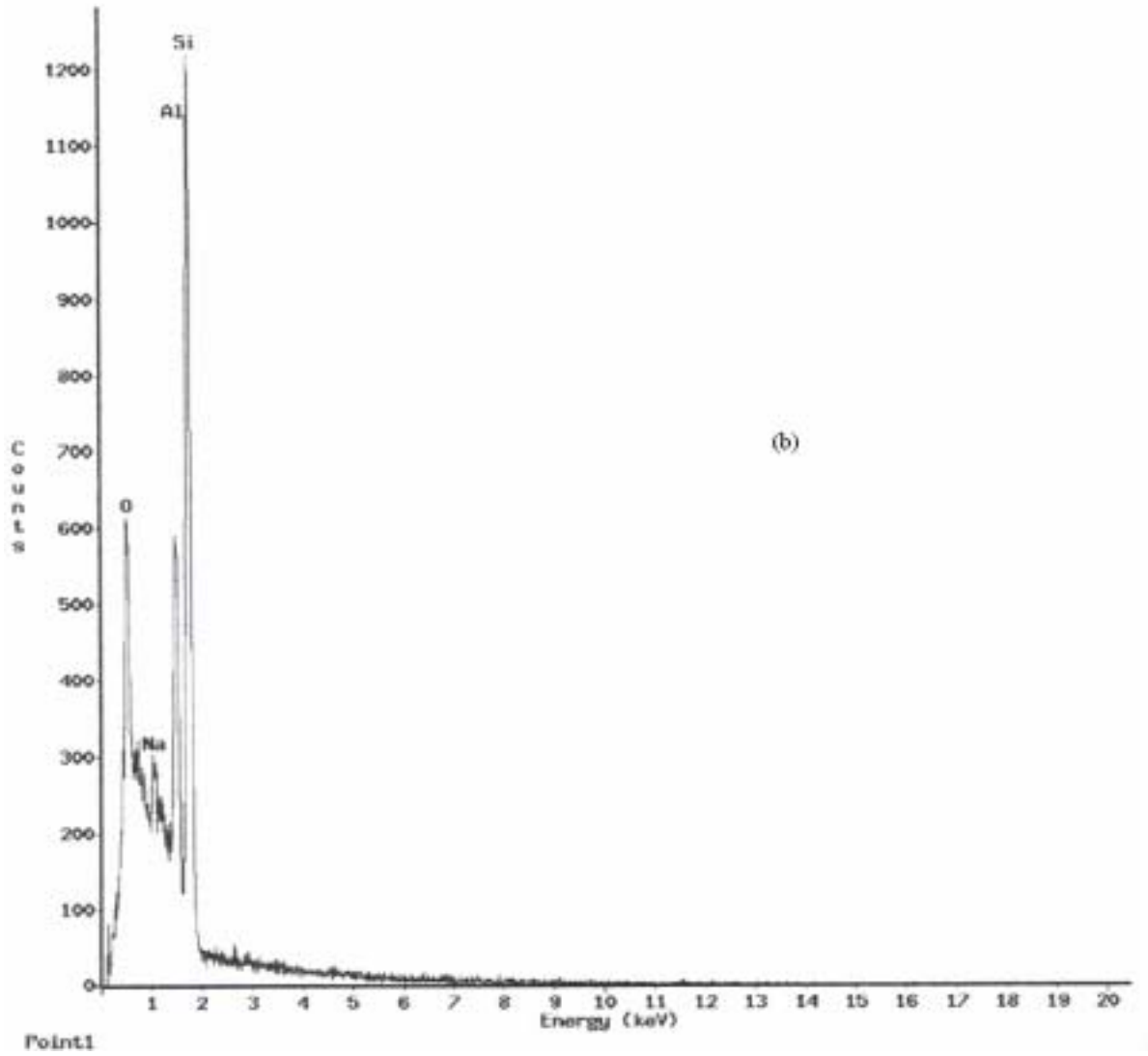


(b)

Şekil 4.3.1.6. (a) Pb katkılı 13X zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

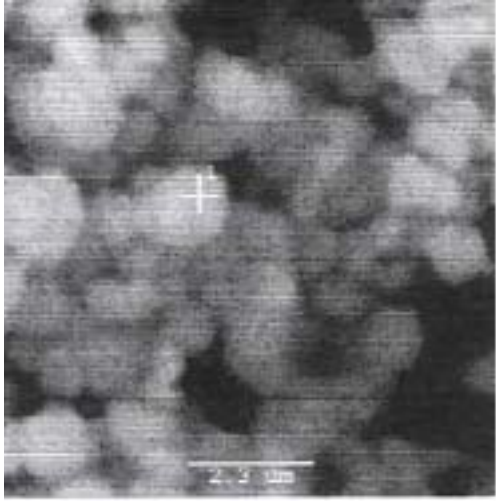


(a)

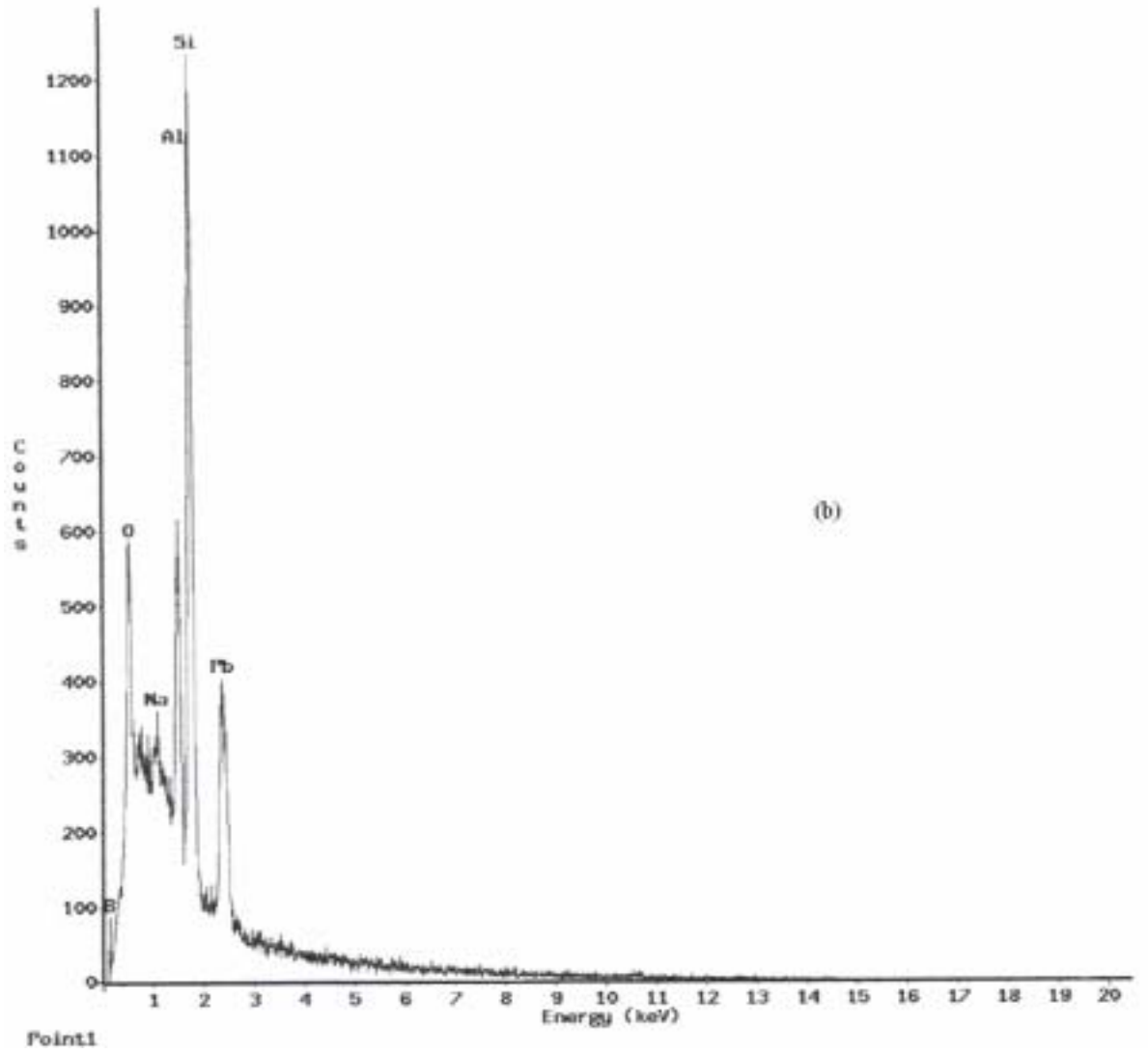


(b)

Şekil 4.3.1.7 (a) Saf NaY zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği

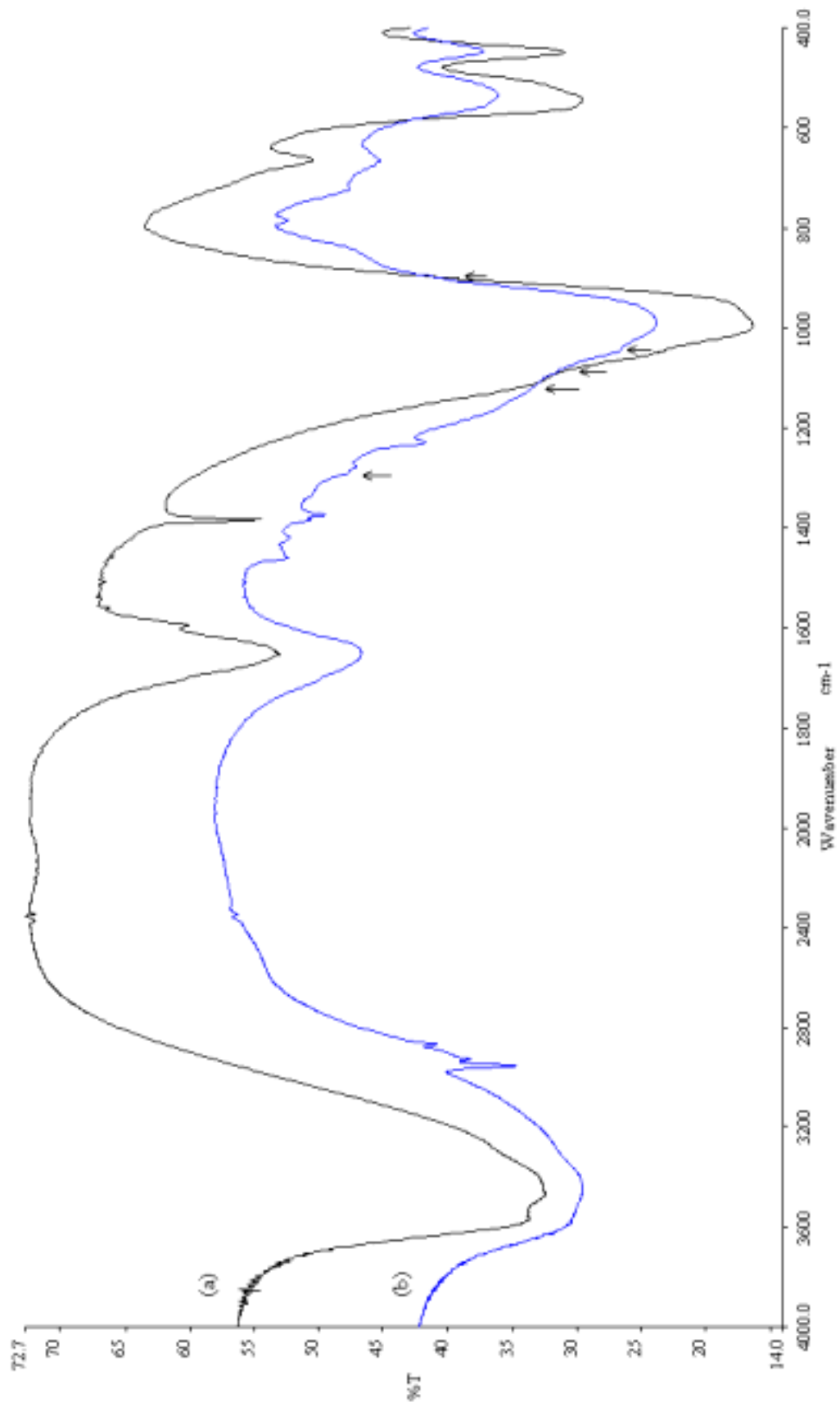


(a)

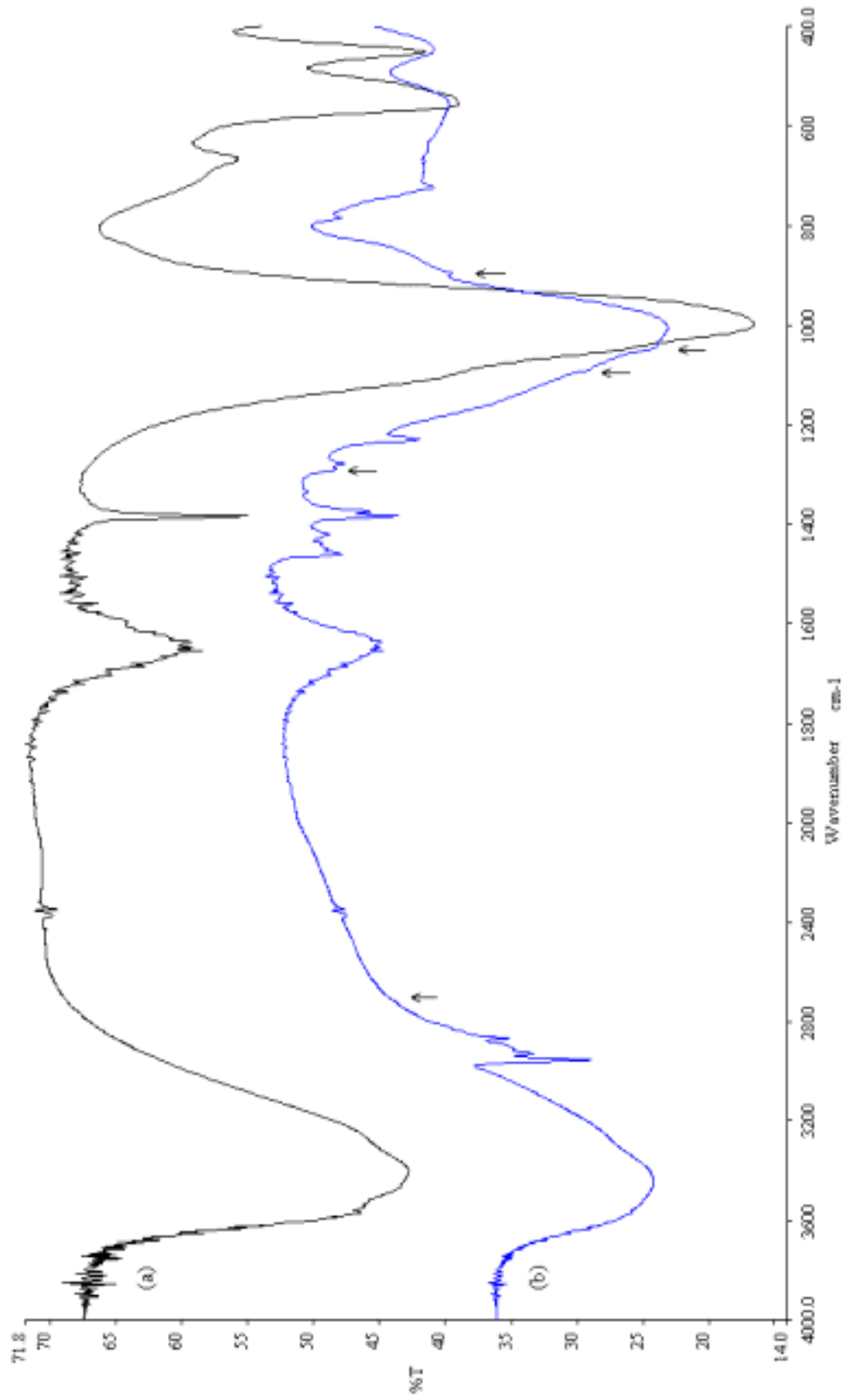


(b)

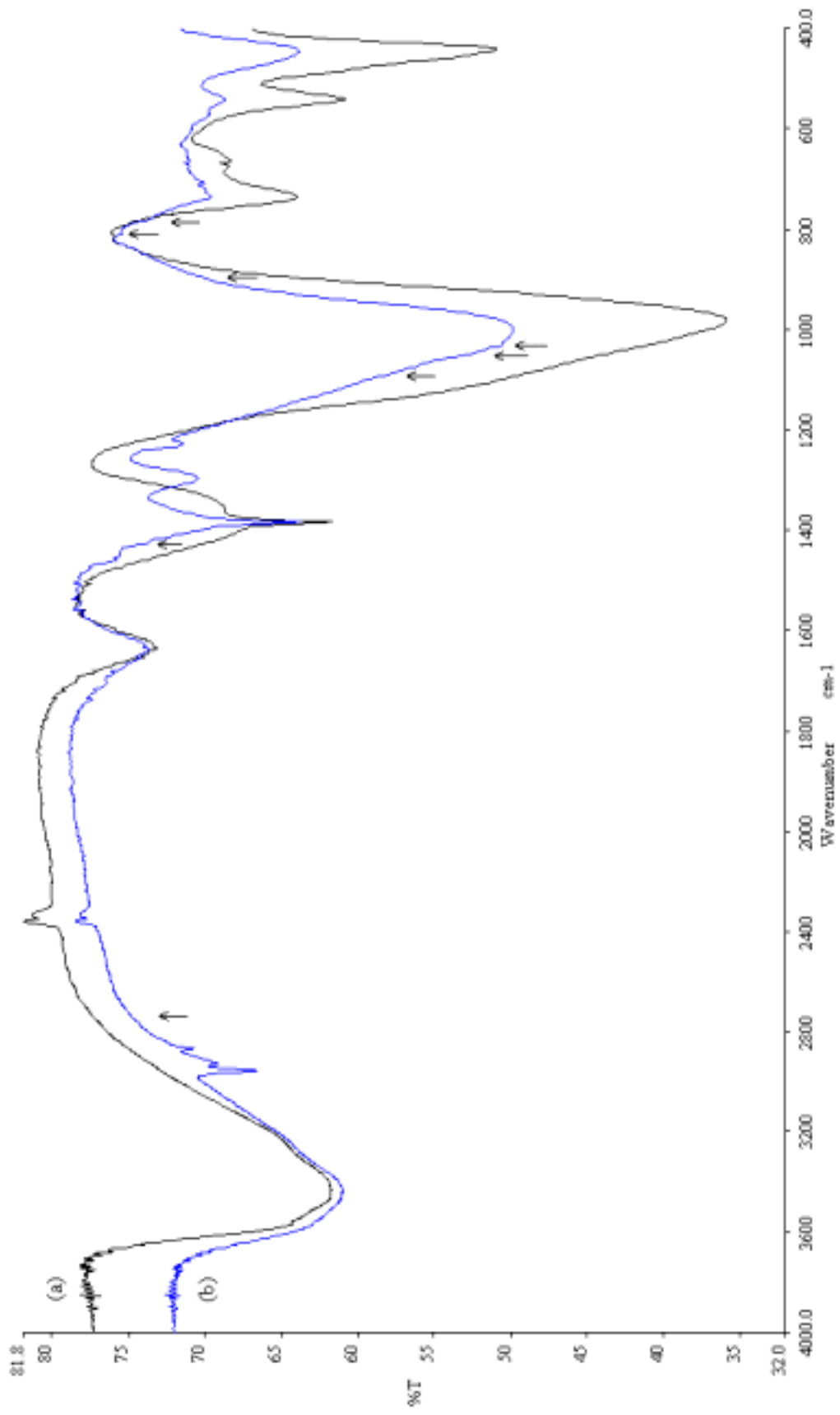
Şekil 4.3.1.8 (a) Pb katkılı NaY zeolitinin SEM görüntüsü ve (b) (+) işaretli konum için EDX grafiği



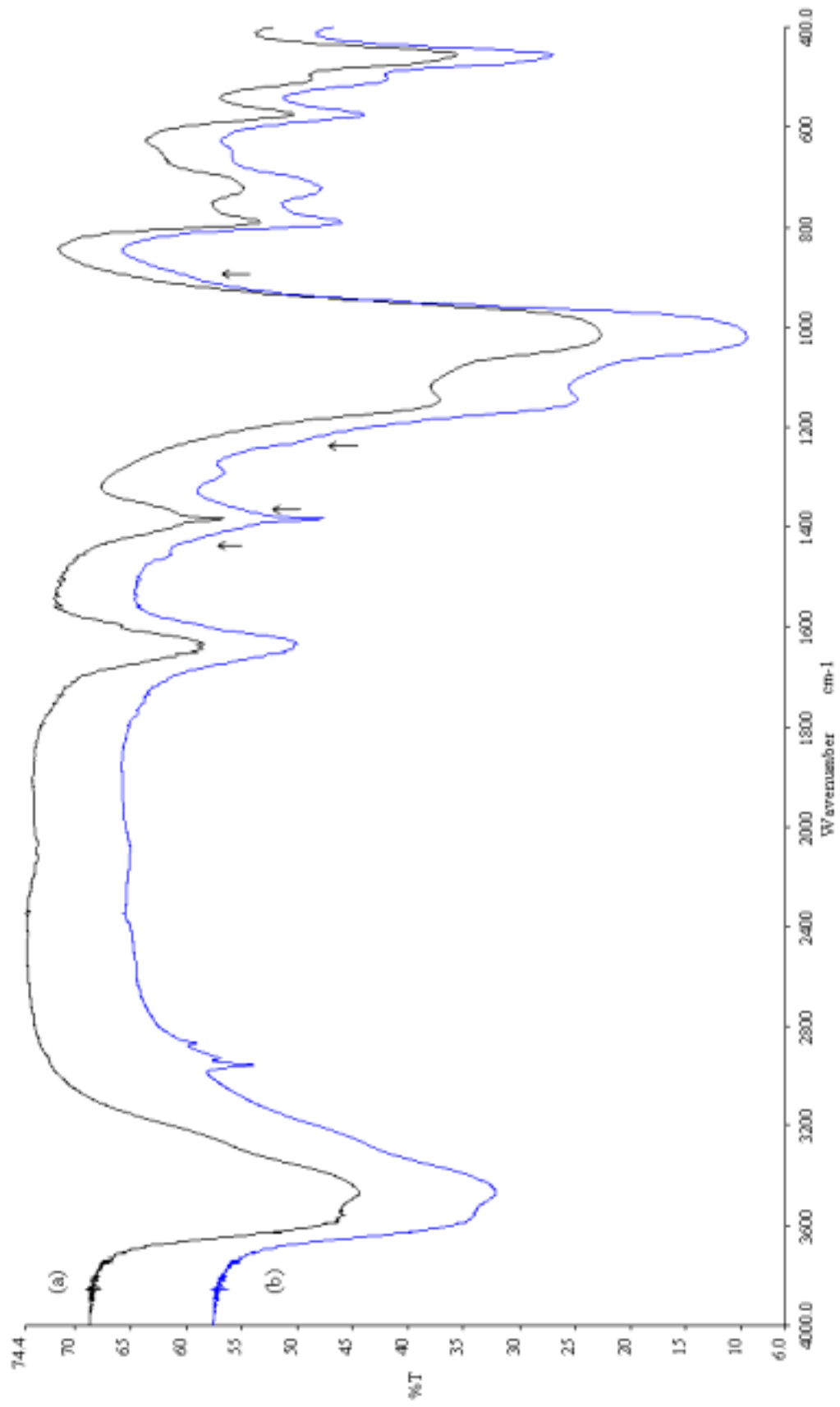
Şekil 4.3.1.9 (a) Pb²⁺ katyonu katılan 3A zeolitin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Pb²⁺ katyonu katılı 3A zeolitin IR spektrumu



Şekil 4.3.1.10 (a) PF₆⁻ katyonu katkulanmış 4A zeolitin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş PF₆⁻ katyonu katkılı 4A zeolitin IR spektrumu



Şekil 4.3.1.11. Pb²⁺ katyonu katkılanmış 13X zeolitinin IR spektrumu (a) 1-PT adsorbe edilmiş Pb²⁺ katyonu katkılı 13X zeolitinin IR spektrumu



Şekil 4.3.1.12. P⁶ katyonu katılanmış NaY zeolitin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş P⁶ katyonu katılı NaY zeolitin IR spektrumu

Çizelge 4.3.1.2 Sıvı 1-PT nin ve Pb^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen 1-PT nin kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

1-PT	Atama	Adsorbe edilen 1-PT			
		3A	4A	13X	NaY
2961 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2956 s	2955 s	2957 s	2958 s
2930 vs	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2928 m	2929 m	2928 m	2929 w
2872 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2868 m	2867 m	2867 m	2868 w
2732 w		___	2720 sh	2723 sh	___
1456 s	CH ₃ asimetric def.	1460 w	1459 w	1459 w	1455 w
1438 s	CH ₂ makaslama	1419 w	1419 m	1425 sh	1426 sh
1376 s	CH ₃ simetric def.	1374 m	1374 m	___	1374 sh
1338 m	CH ₂ dalgalanma	1333 w	1334 w	___	___
1297 s	CH ₂ dalgalanma	1290 vw	1290 vw	1297 m	1292 m
1246 s	CH ₂ kıvrılma	1277 w	1277 w	___	___
1216 s	CH ₂ kıvrılma	1229 m	1229 m	1227 w	1230 sh
1106 s	CC gerilme	1122 sh	___	1123 bsh	1145 m
1085 m	CH ₃ sallanma	1089 sh	1088 sh	1090 sh	___
1055 vw	CC gerilme	1045 sh	1041 sh	1048 sh	___
1032 vw	CC gerilme	___	1025 vw	1031 vw	___
894 m	CH ₂ sallanma	896 sh	894 sh	894 sh	891 sh
836 w	CH ₂ sallanma	843 bsh	842 bsh	___	___
814 w	CSH def.	___	___	809 vw	___
792 m	CSH def.	784 m	783 w	778 sh	788 m
731 s	CH ₂ sallanma	723 w	723 w	735 w	720 m
704 m	CS gerilme	___	___	706 w	___
650 m	CS gerilme	___	647 bw	___	646 bw

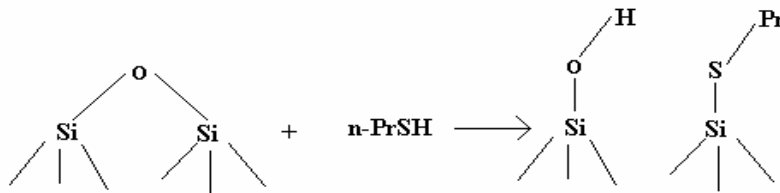
s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Şekil 4.3.1.9 (a), 4.3.1.10 (a), 4.3.1.11 (a) ve 4.3.1.12 (a), yalnızca Pb^{+2} kasyonu katkılanmış zeolitlerin IR spektrumlarını göstermektedir. Bilindiği üzere A, X ve Y türü zeolitlerde kısaca TO_4 olarak gösterilen SiO_4 ve AlO_4 tetrahedronlarının titreşim bandlarının 200-1300 cm^{-1} IR bölgesindeki atamaları, genel olarak şöyledir. 770-800 cm^{-1} Si-O eğilme, 680-780 cm^{-1} simetrik Al-O gerilmesi ve 540-640 cm^{-1} T-O zincir titreşimi ve 960-1050 cm^{-1} deki çok şiddetli band ise Si-O-Si ya da Si-O-Al asimetrik gerilmesidir (Flanigen, 1976 ve Markovic, 2003).

Öte yandan metal kasyonu katkılanmış zeolitler için bu değerlerde çok az bir kayma gözlenir. Örneğin, 780-680 cm^{-1} ve 640-540 cm^{-1} bölgesinde yerleşik olan TO_4 titreşim frekanslarında 20-30 cm^{-1} kadar azalma görülmektedir (Mozgawa, 2000).

Ayrıca, bu spektrumlarda göze çarpan bir başka farklılık ise, 1384 cm^{-1} deki orta şiddette ve/veya zayıf şiddetteki bandları zeolitler üzerindeki artık NO_3 grubunun asimetrik gerilme titreşimine atamak mümkündür (Bonn, 2001).

Çizelge 4.3.1.1 de vurgulanmış olan çok zayıf ve omuz bandlar, Şekil 4.3.1.9 (b), 4.3.1.10 (b), 4.3.1.11 (b) ve 4.3.1.12 (b)'de oklarla gösterilmişlerdir. Bu şekillerdeki 2958-2867 cm^{-1} bölgesindeki kırmızı altı bandları, zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT' nin metil (CH_3) ve metilen (CH_2) gruplarının CH gerilme titreşimlerine atamak mümkündür. Buna göre, n-PrSH (ya da 1-PT) nin Pb^{+2} kasyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorblanmasını, zeolitlerin yüzeyinde (SiOH) silanol hidroksil (OH) grubu ile tepkimeye girmesine bağlayabiliriz (Rochester, 1977). Bu tepkime diyagramı olarak Şekil 4.3.1.13'te verilmiştir.



Şekil 4.3.1.13. 1-PT sıvısının zeolit yüzeyinde silanol grup ile tepkimeye girmesi

Öte yandan sıvı 1-PT' nin kırmızı altı spektrumunda gözlenen 2559 cm^{-1} deki S-H gerilme titreşim bandı, Pb^{+2} katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin IR incelemesinde gözlenmemiştir. Ancak, $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş band, yalıtılmış OH grubunun hidrojeninin SH grubuna bağlanmasına karşılık gelen bir titreşime atanabilmektedir (Koranyi, 1997).

4.3.2 Cd^{+2} Katyonu Katkılanmış Zeolitlerde Adsorbe Edilmiş 1-PT'nin IR İncelemesi

Bu kesimde metal katyon olarak Cd^{+2} nin katıldığı 3A (KA), 4A (NaA), 13X (NaX) ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilmiş 1-PT'nin IR incelemesi ele alınmıştır. IR incelemelerine, özellikle örneklerin hazırlanmasında yardımcı olarak Kesim 3'te sözü edilen AAS ile SEM tekniklerinden elde edilen sonuçlara da yer verilmiştir.

Bu çerçevede, CdCl_2 'nin ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 'nin saf sudaki 0.2 Molaritelik çözeltileri hazırlanmıştır. CdCl_2 çözeltisindeki ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki Cd^{+2} katyonunun, Na^{+1} katyonu ile ne ölçüde yer değiştirdiğini çözümlmek için ilk önce bu iki farklı çözeltide stok denilen ppm düzeyindeki Cd^{+2} katyonunun miktarı ölçülmüştür. Böylece 4A zeolitinde Cd^{+2} katyonunun ne ölçüde yer aldığını anlamak üzere AAS kullanılmıştır. AAS analizinin sadece 4A zeoliti için sonucu, Çizelge 4.3.2.1 de verilmektedir.

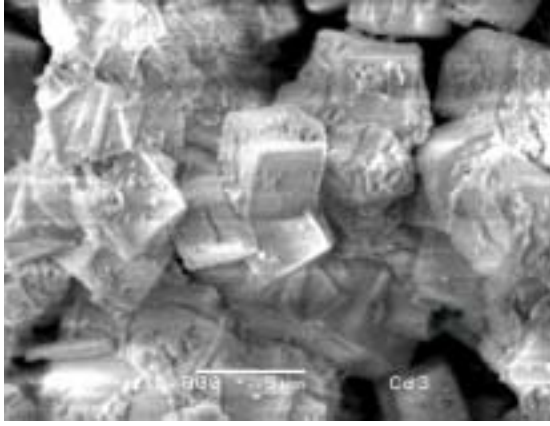
Çizelge 4.3.2.1. Cd^{+2} katyonu katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları

Örnek	Cd (ppm)	Na (ppm)
CdCl_2	21863	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	22713	
CdCl_2 ve 4A	16000	3075
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ve 4A	15075	2844

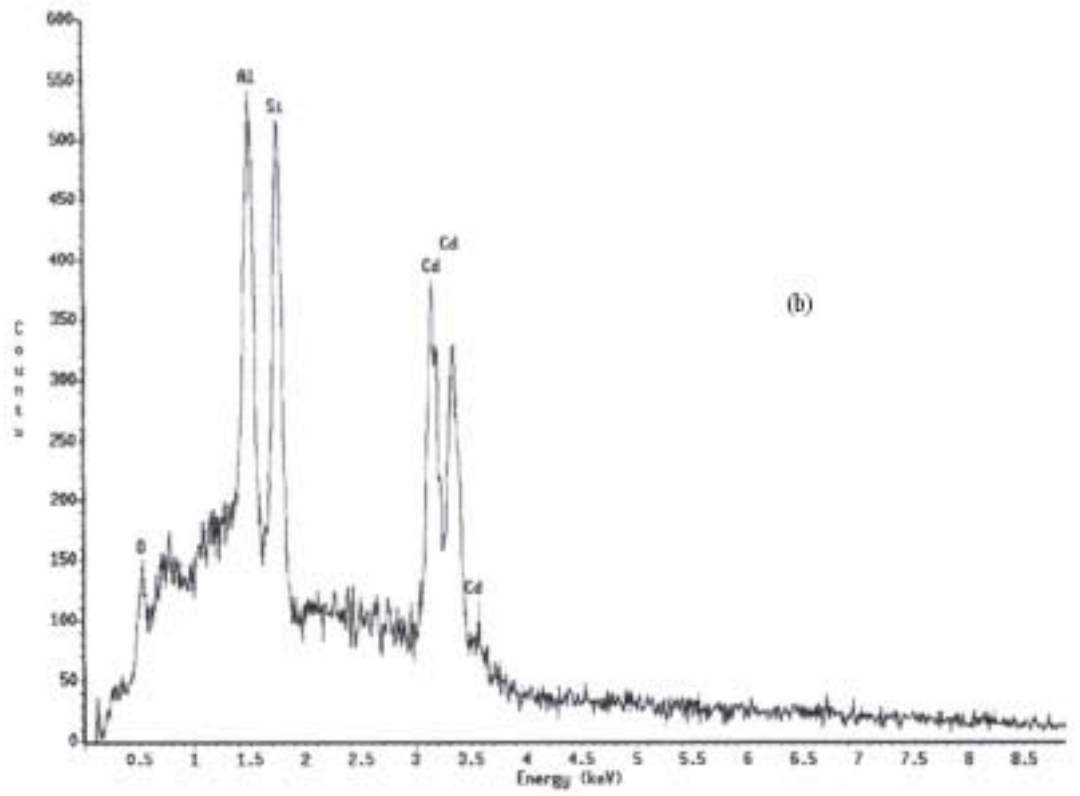
Çizelge 4.3.2.1'den CdCl_2 çözeltisi kullanıldığında Cd^{+2} katyonu daha fazla katkılındığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalara tüm zeolitlere Cd^{+2} katkılanmak üzere CdCl_2 çözeltisi ile devam edilmiştir.

Öte yandan, Kesim 4.3.1 deki SEM analizinden farklı olarak, bu kesimde Cd^{+2} katyonu katkılanmış zeolitlerin SEM taramasında (+) işaretli konum yerine daha geniş olarak alan taraması yapılmıştır. Burada, daha genel bir ortalama değere ulaşmak istenmiştir. Bu amaca yönelik olarak Cd^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitlerinin SEM alan görüntüleri ve bunlara ait EDX grafikleri sırasıyla, Şekil 4.3.2.1 (a) ve (b), Şekil 4.3.2.2 (a) ve (b), Şekil 4.3.2.3 (a) ve (b) ve Şekil 4.3.2.4 (a) ve (b) de verilmektedir. Özellikle EDX grafiklerinde önceki kesimden (Kesim 4.3.1) farklı olarak Cd^{+2} katyonunun birden fazla pike sahip olarak çıkmasının nedeni, bu örneklerde SEM alan görüntüsünün alınmasıdır. Ayrıca Cd^{+2} katyonu katkılanmış NaY üzerine adsorbe edilmiş 1-PT' li örnek için SEM alan görüntüsü ve EDX grafiği, sırasıyla Şekil 4.3.2.5 (a) ve (b) verilmiştir. Özellikle Şekil 4.3.2.5 (b) de sülfür (S) pikinin görülmesi, Cd^{+2} katyonunun katkılanmasının yanı sıra, örneklerimizde 1-PT' nin adsorbe edilmiş olmasının açık kanıtı olarak gözönüne alınabilir.

Öte yandan Cd^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitleri üzerine adsorbe edilmiş kırmızı altı spektrumları ise sırasıyla, Şekil 4.3.2.6, Şekil 4.3.2.7, Şekil 4.3.2.8 ve Şekil 4.3.2.9 da sunulmaktadır. Bu kırmızı altı spektrumunlardan elde edilen bilgiler ise Çizelge 4.3.2.2' de özetlenmiştir.

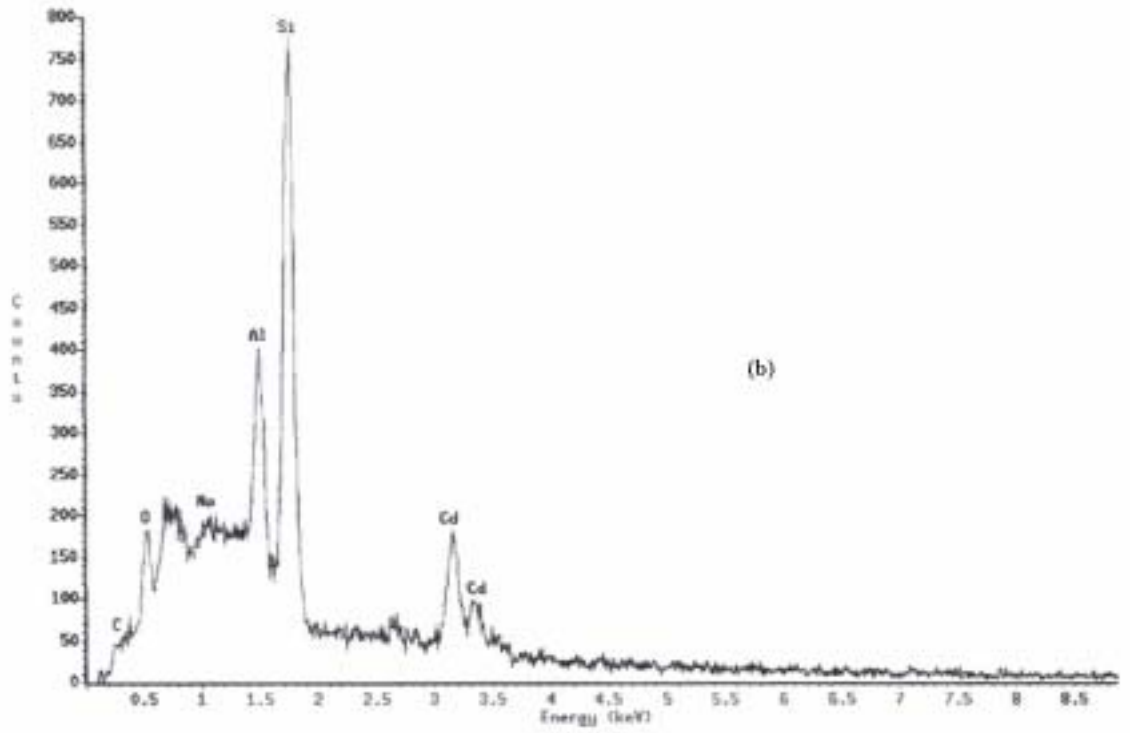
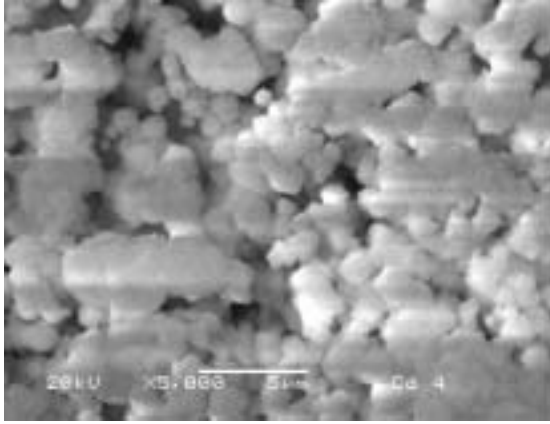


(a)

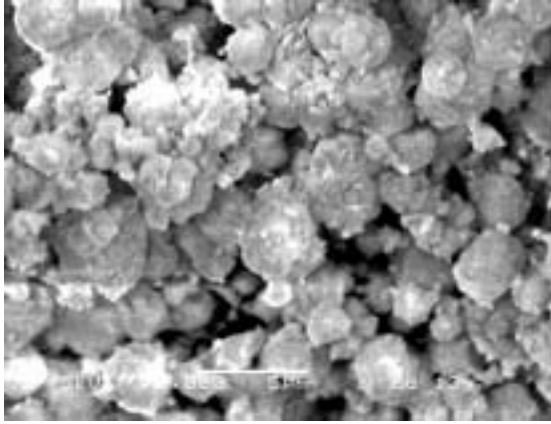


(b)

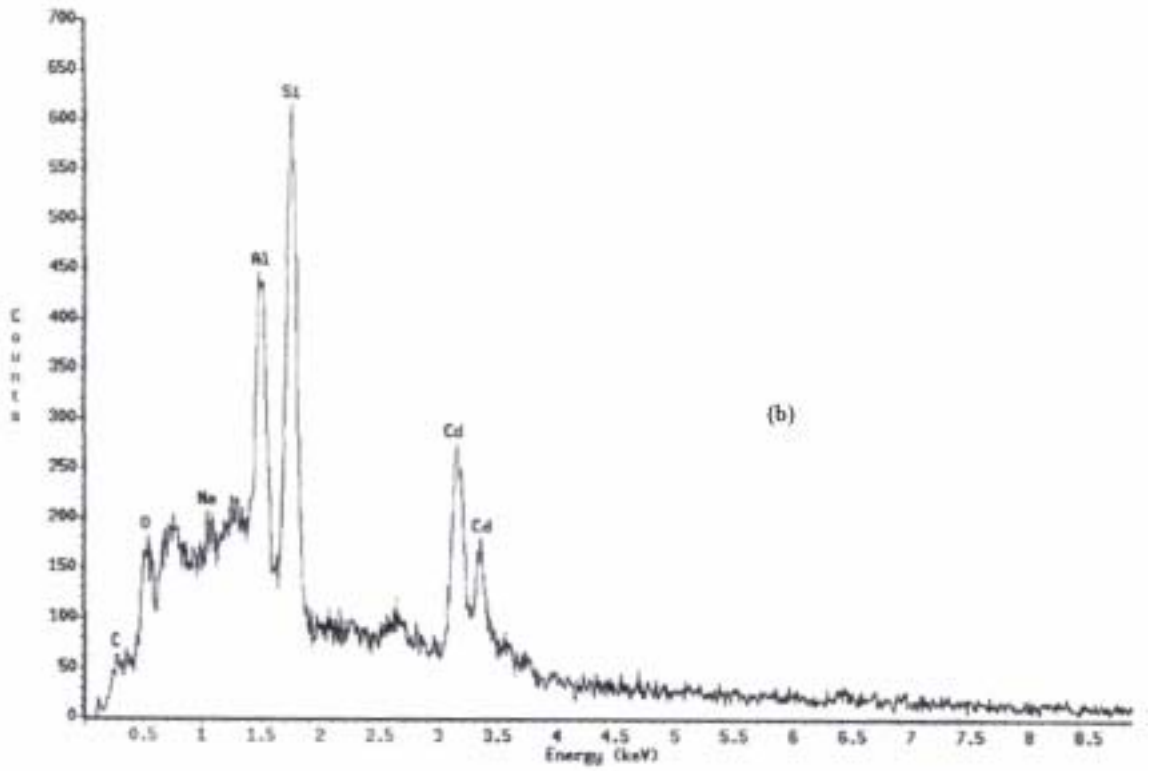
Şekil 4.3.2.1. (a) Cd katkılanmış 3A zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



Şekil 4.3.2.2. (a) Cd katkılanmış 4A zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği

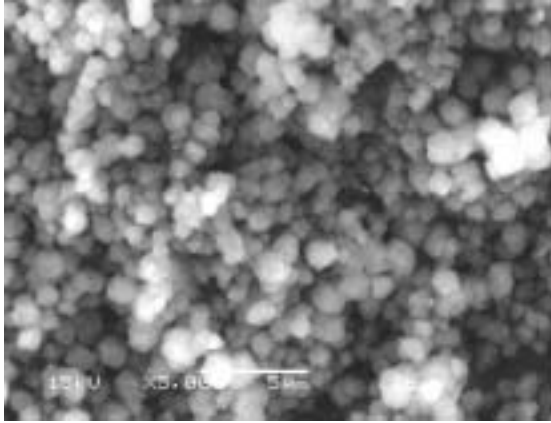


(a)

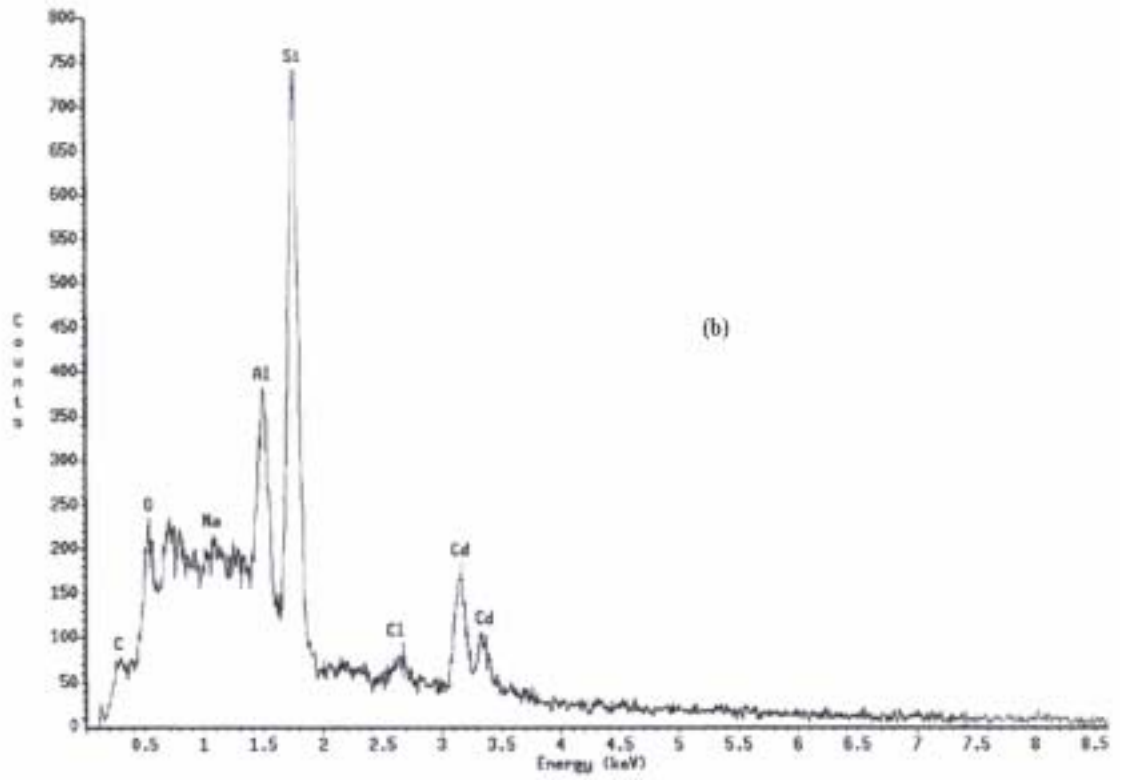


(b)

Şekil 4.3.2.3. (a) Cd katkılanmış 13X zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği

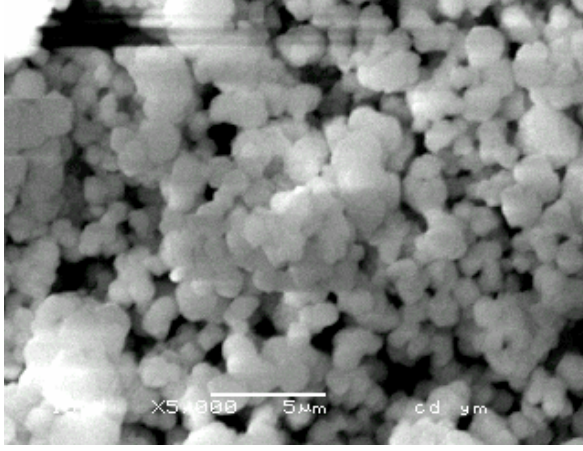


(a)

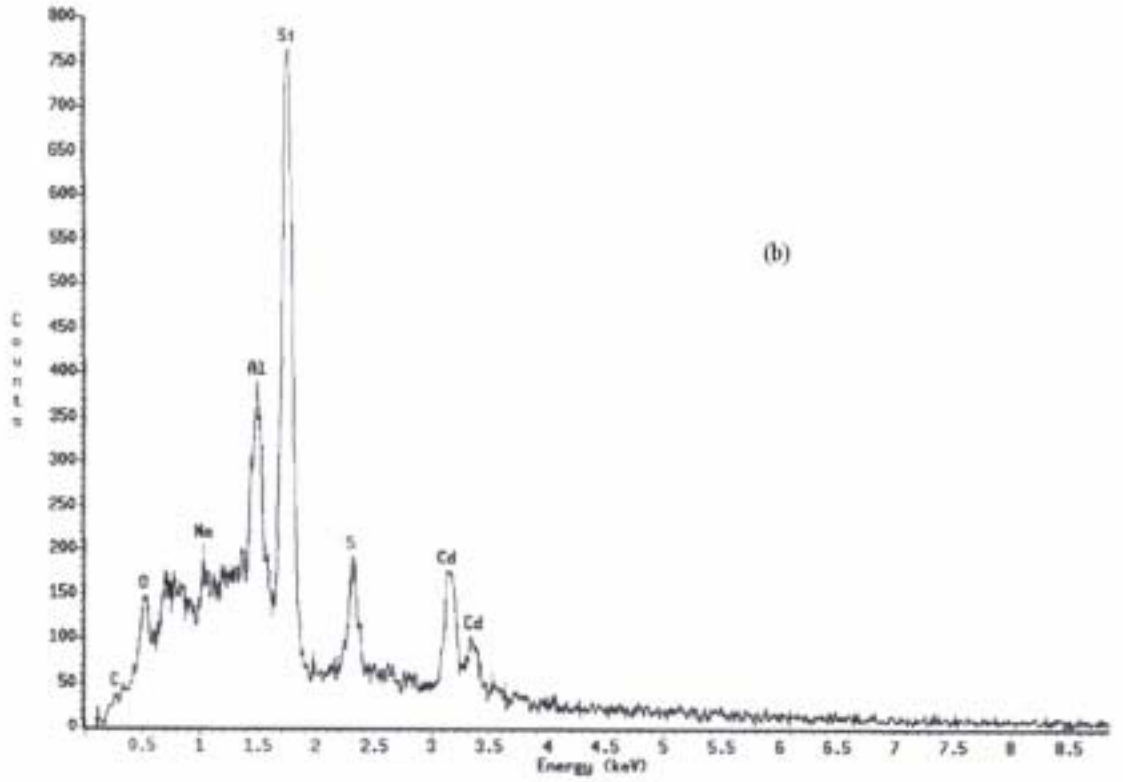


(b)

Şekil 4.3.2.4. (a) Cd katkılanmış NaY zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği

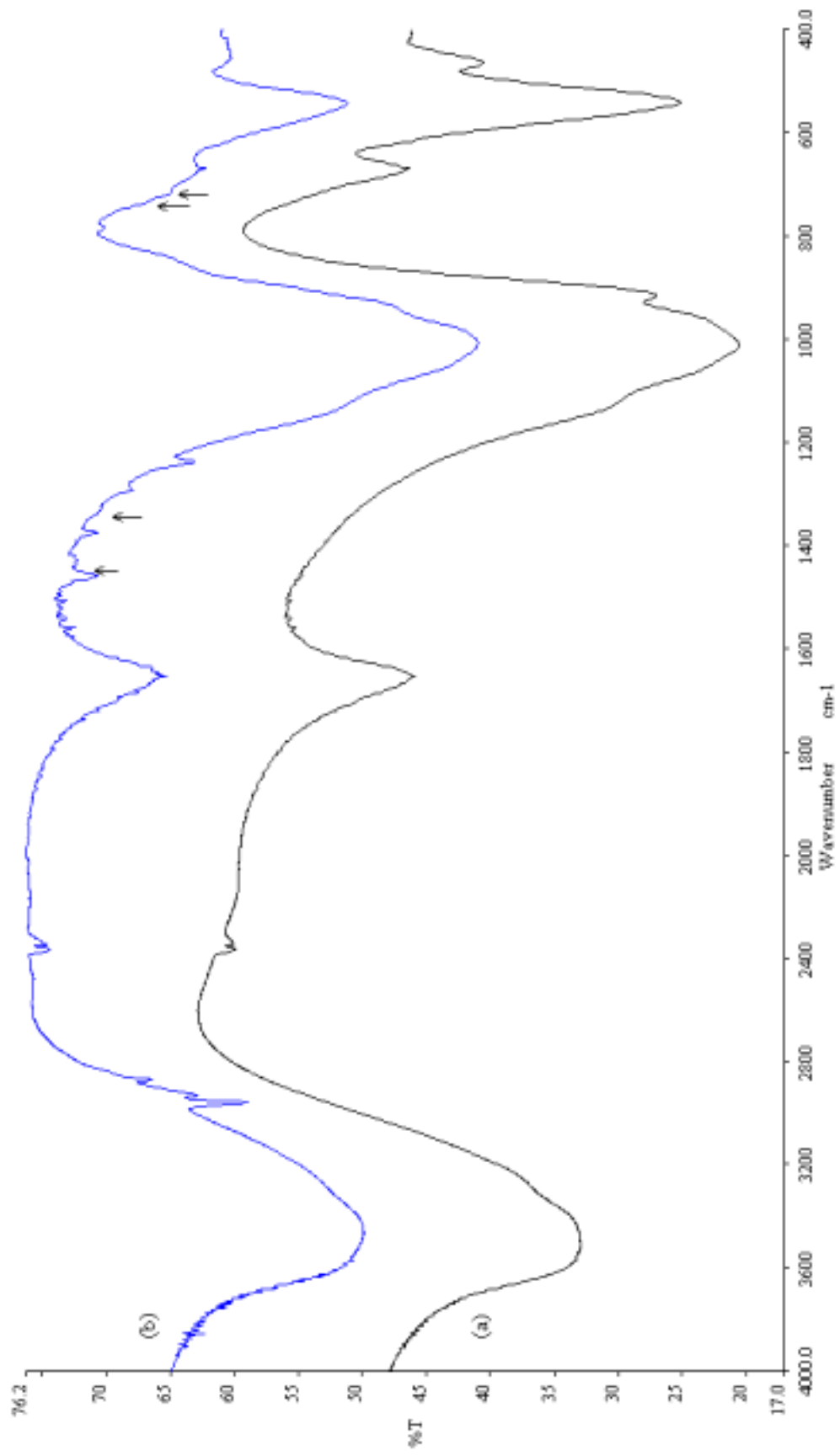


(a)

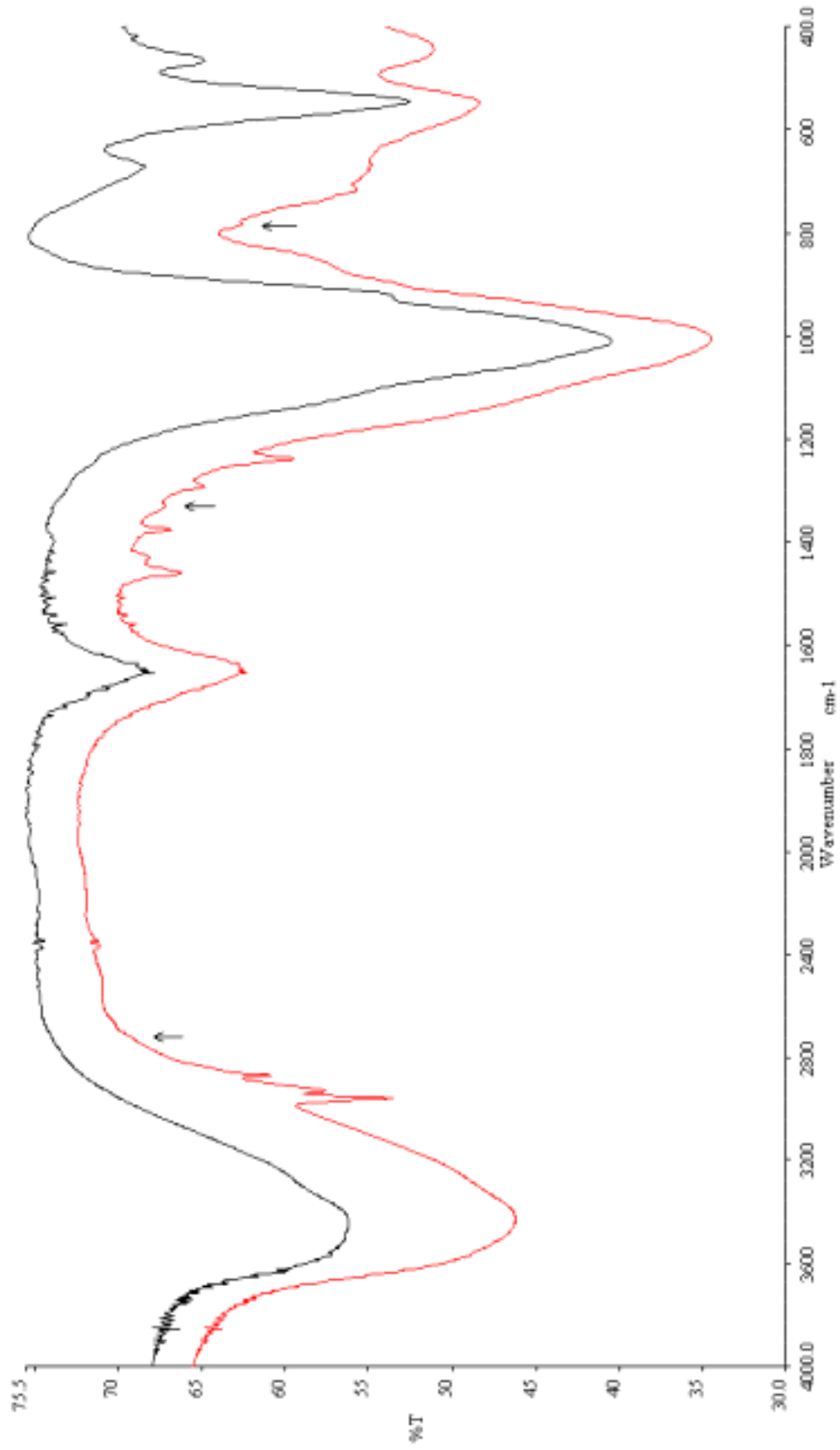


(b)

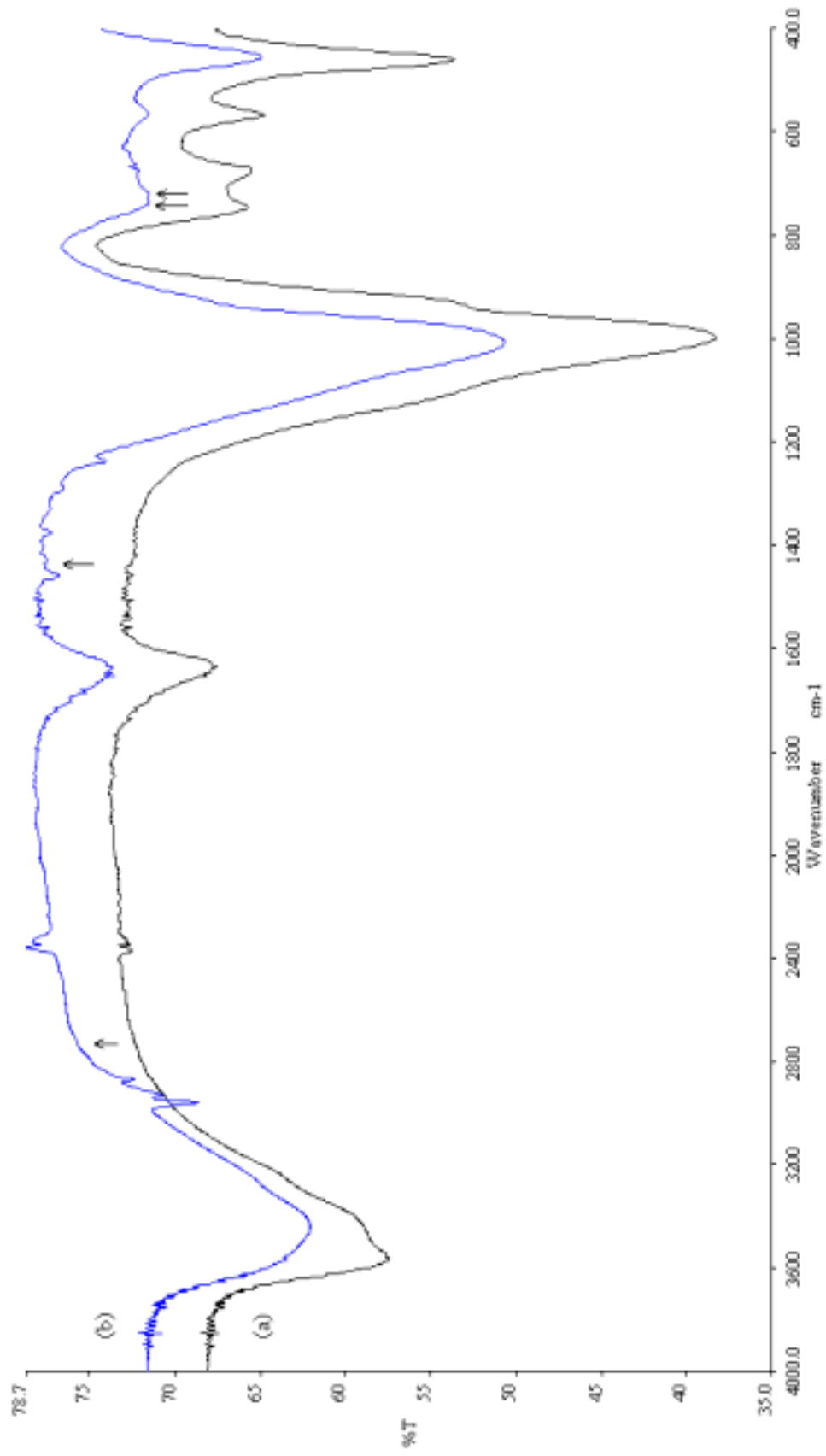
Şekil 4.3.2.5. (a) Cd katkılanmış ve 1-PT'li NaY zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



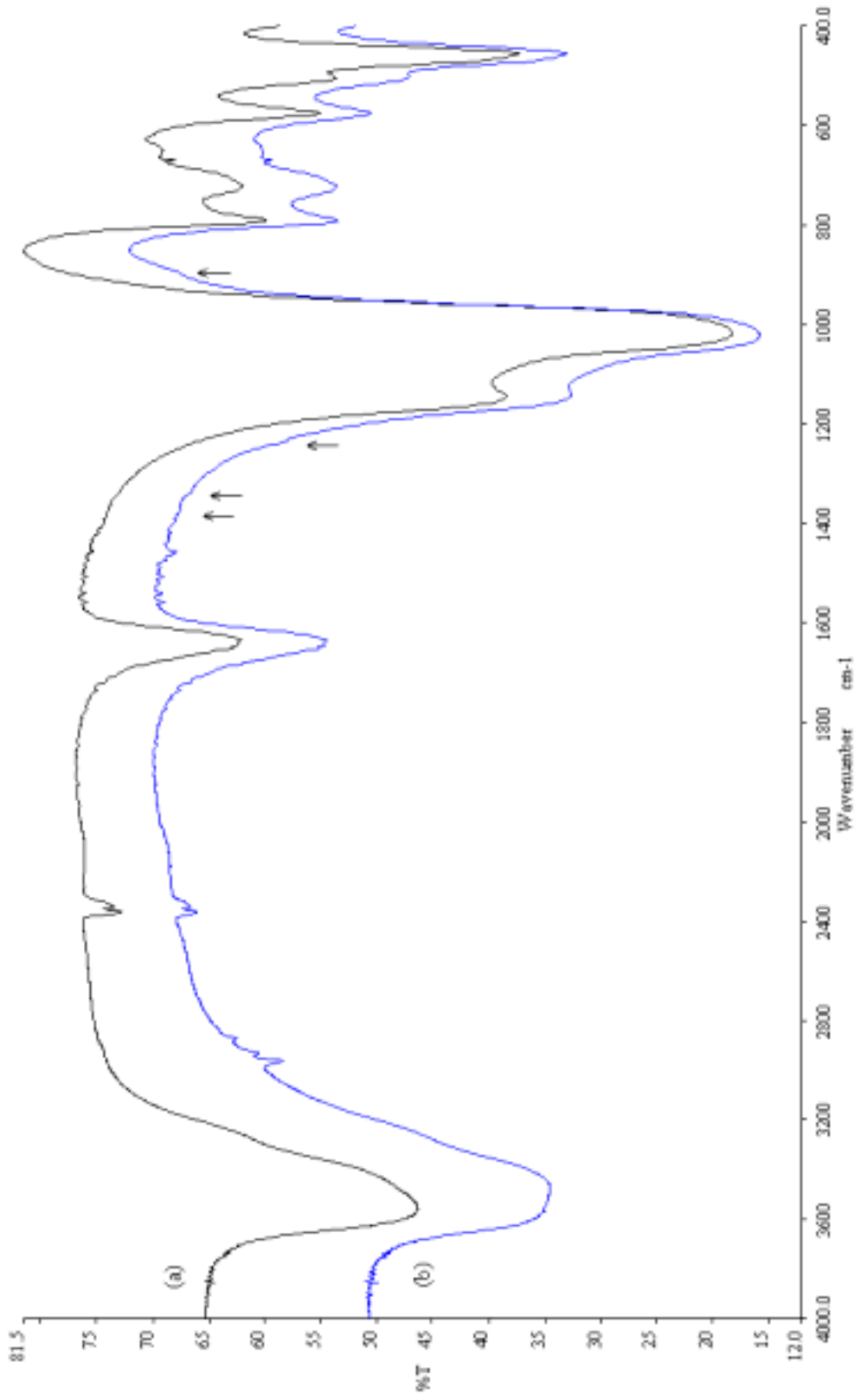
Şekil 4.3.2.6. (a) Cd katyonu katılanmış 3A zeolitin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Cd katyonu katılmış 3A zeolitin IR spektrumu



Şekil 4.3.2.7. (a) Cd³⁺ katyonu katkılı 4A zeolitin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Cd²⁺ katyonu katkılı 4A zeolitin IR spektrumu



Şekil 4.3.2.8. (a) Cd²⁺ katyonu katılmış 13X zeolitinin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Cd²⁺ katyonu katılmış 13X zeolitinin IR spektrumu



Şekil 4.3.2.9. (a) Cd²⁺ katyonu katkılı NaY zeolitinin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Cd²⁺ katyonu katkılı NaY zeolitinin IR spektrumu

Çizelge 4.3.2.2 Sıvı 1-PT nin ve Cd^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A, 13X ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen 1-PT nin kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

1-PT	Atama	Adsorbe edilen 1-PT			
		3A	4A	13X	NaY
2961 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2960 m	2960 m	2960 m	2964 w
2930 vs	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2931 w	2930 m	2933 w	2935 w
2872 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2870 w	2870 m	2871 w	2873 w
2732 w		_____	2729 sh	2724 sh	_____
1456 s	CH ₃ asimetric def.	1458 m	1458 m	1458 m	1458 w
1438 s	CH ₂ makaslama	1436 vw	1429 w	1430 vw	_____
1376 s	CH ₃ simetric def.	1375 w	1376 m	1376 w	1374 vw
1338 m	CH ₂ dalgalanma	1337 vw	1329 vw	1329 bw	1339 sh
1297 s	CH ₂ dalgalanma	1293 w	1291 w	1291 w	_____
1246 s	CH ₂ kıvrılma	1238 m	1238 m	1237 w	1235 sh
1106 s	CC gerilme	1133 bsh	1125 bsh	1126 bsh	1144 bw
1055 vw	CC gerilme	1054 bsh	1050 bsh	_____	_____
894 m	CH ₂ sallanma	_____	895 bsh	_____	893 sh
878 m	CH ₂ sallanma	851 bsh	857 bsh	_____	_____
792 m	CSH def.	784 w	782 sh	782 bsh	789 m
731 s	CH ₂ sallanma	733 sh	_____	733 vw	720 m
704 m	CS gerilme	717 sh	715 w	717 vw	_____

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Çizelge 4.3.2.2'de çok zayıf ve omuz olarak gösterilen bandlar, Şekil 4.3.2.6 (b), 4.3.2.7 (b), 4.3.2.8 (b) ve 4.3.2.9 (b) üzerinde oklarla gösterilmiştir.

Önceki kesimde Pb^{+2} katyonu katkılanmış zeolitler için yapılan IR spektrumundaki yorumlar, bu kesimde Şekil 4.3.2.6 (a), 7 (a), 8 (a) ve 9 (a) gösterilen IR spektrumlarında da geçerlidir. Ancak, Cd^{+2} katyonu katkılanmış zeolitlerde artık 1384 cm^{-1} deki NO_3 grubuna ait asimetric gerilme bandı görülmemektedir. Zira

kesim başlangıcında açıklandığı üzere AAS analizlerinde CdCl_2 çözeltisi kullanılmıştır.

Yine saf 1-PT için 2550 cm^{-1} gözlenen S-H gerilme bandının, Cd^{+2} katyonu katkılanmış zeolitler üzerinde adsorbe edilen 1-PT'nin IR spektrumlarında gözükmemesi, bu bandın, $3350\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş band içerisine kayması (silanol OH grubuna bağlanması sonucu olarak) biçiminde yorumlanabilir (Koranyi, 1997).

4.3.3 Co^{+2} Katyonu Katkılanmış Zeolitlerde Adsorbe Edilmiş 1-PT'nin Kırmızı altı İncelemesi

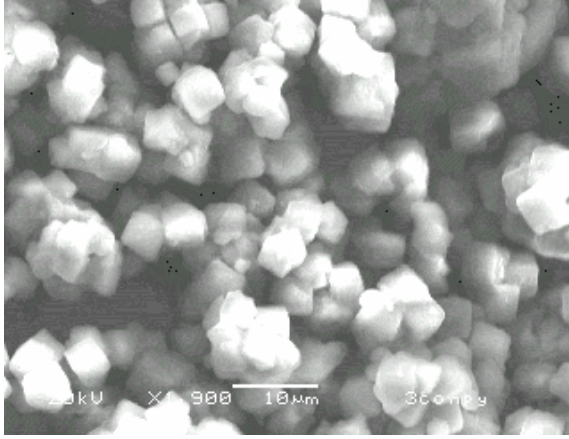
Bu kesimde 3A, 4A ve 13X zeolitlerine Co^{+2} katyonu katkılanması yapılmıştır. Önceki kesimlerde açıklandığı üzere AAS ile yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.3.3.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.3.3.1. Co katkılanmış zeolitler için AAS sonuçları

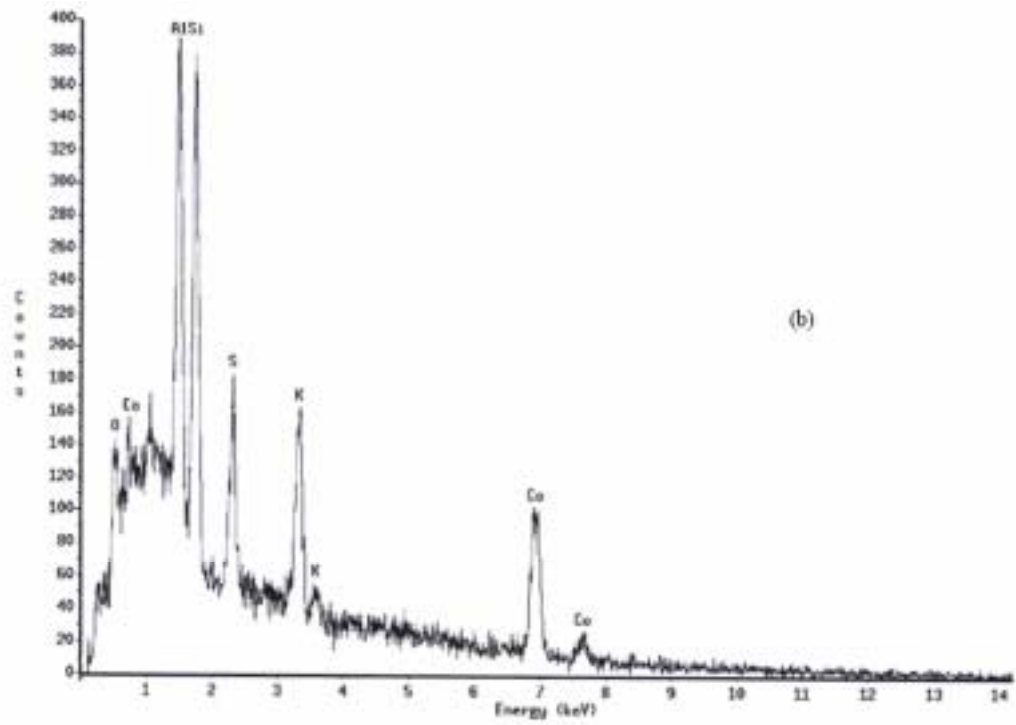
Örnek	Co(ppm)
Stok	11470
3A	11040
4A	10950
13X	11140

SEM tekniği kullanılarak elde edilen görüntüler ve EDX grafikleri ise Co^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A ve 13X zeolitlerine adsorbe edilen 1-PT içeren örnekler için sırasıyla, Şekil 4.3.3.1. (a) ve (b), Şekil 4.3.3.2. (a) ve (b) ile Şekil 4.3.3.3. (a) ve (b)'de verilmektedir.

Co^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A ve 13X zeolitleri üzerine adsorbe edilen 1-PT'nin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3.3.4, Şekil 4.3.3.5. ve Şekil 4.3.3.6' da verilmiştir.



(a)

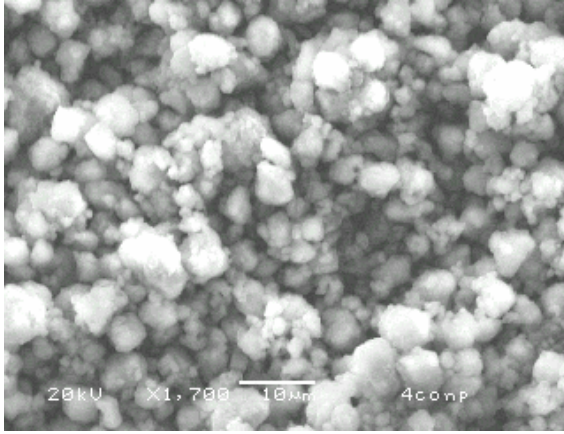


(b)

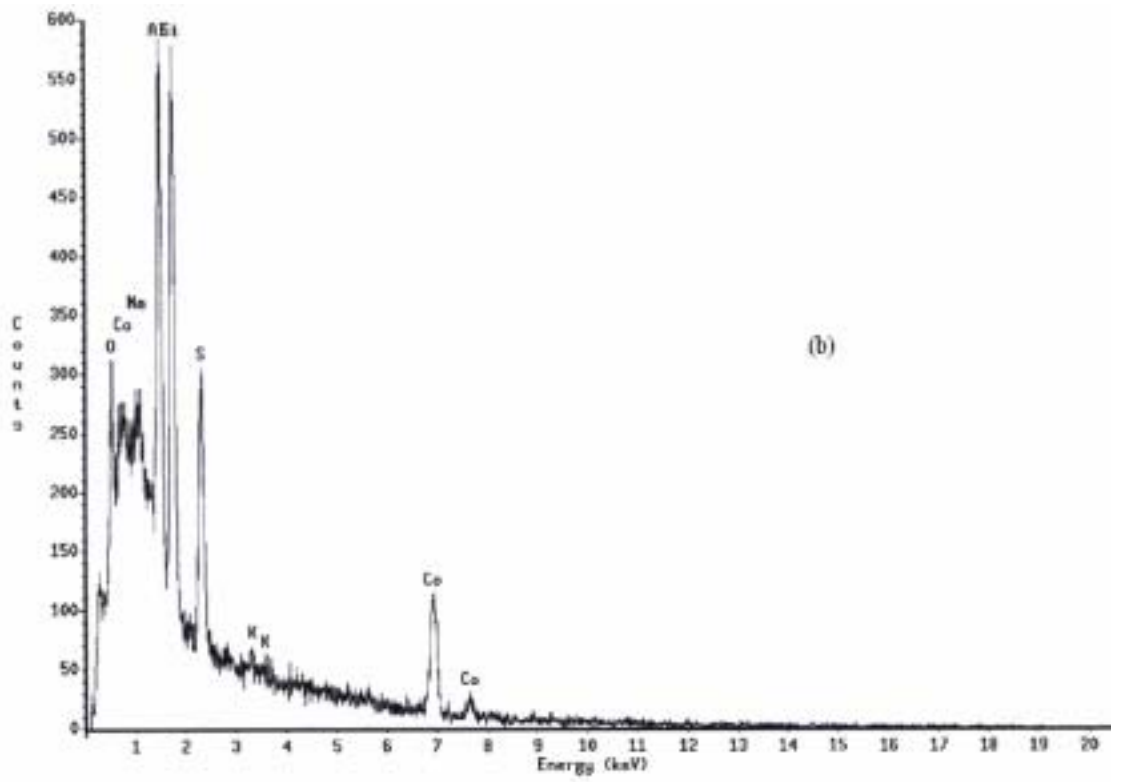
Element	k-ratio (calc.)	ZNF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err.	No. of Cations
O -K	0.0423	4.256	22.82	18.41	+/- 1.59	---
Al-K	0.0916	1.814	17.56	15.51	+/- 0.80	0.526
Si-K	0.1055	1.771	18.98	18.69	+/- 0.80	0.578
Na-K	0.0086	3.264	3.58	2.89	+/- 0.82	0.109
K -K	0.0773	1.295	8.97	9.95	+/- 0.35	0.252
S -K	0.0695	1.567	8.12	9.12	+/- 0.67	0.247
Co-K	0.2127	1.163	11.97	24.72	+/- 1.00	0.385
Total			100.00	100.00		2.047

The number of cation results are based upon 1 Oxygen atoms

Şekil 4.3.3.1. (a) Co katkılanmış ve 1-PT'li 3A zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



(a)

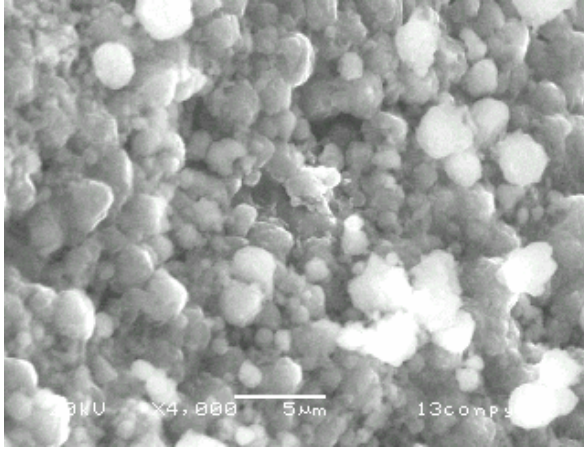


(b)

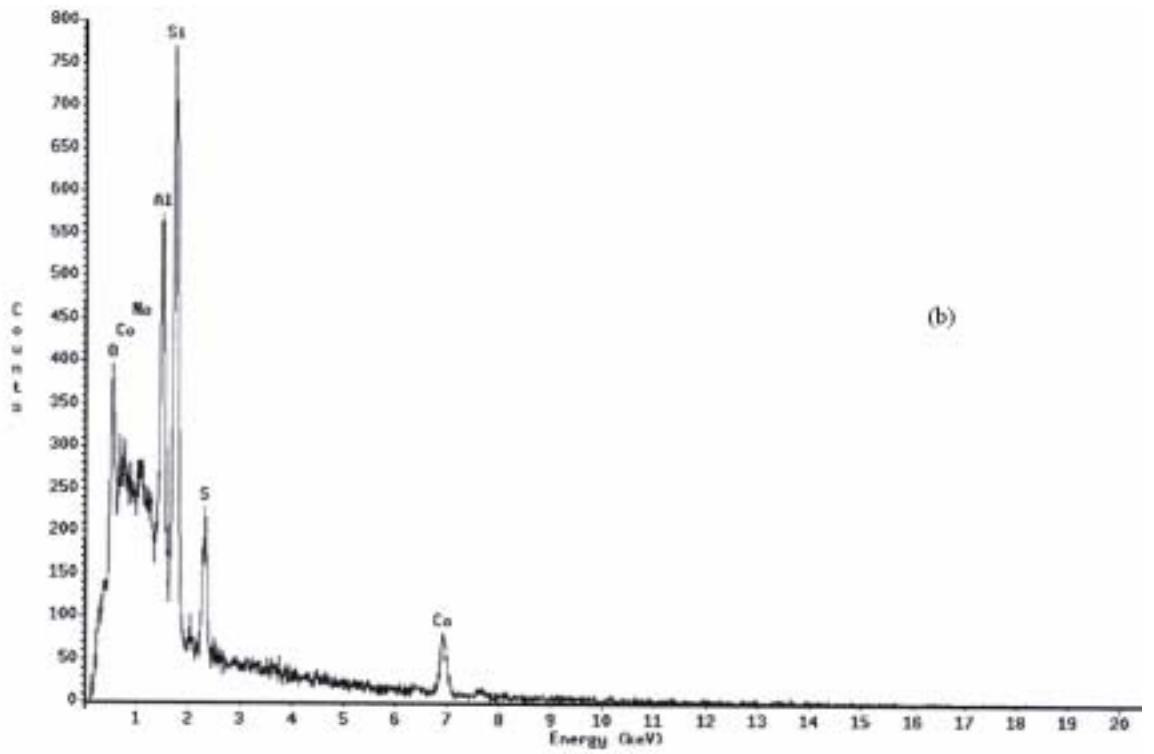
Element	k-ratio (calc.)	ZNF	Atom %	Element Mt %	Mt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.0718	3.736	42.86	26.82	+/- 1.84	---
Al-K	0.0941	1.727	15.40	16.26	+/- 0.68	0.359
Si-K	0.1187	1.720	18.58	20.41	+/- 0.69	0.433
Na-K	0.0091	3.110	3.13	2.82	+/- 0.73	0.073
K -K	0.0046	1.290	0.39	0.59	+/- 0.21	0.009
S -K	0.0952	1.525	11.58	14.52	+/- 0.61	0.270
Co-K	0.1569	1.184	8.06	18.57	+/- 1.19	0.188
Total			100.00	100.00		1.333

The number of cation results are based upon 1 Oxygen atoms

Şekil 4.3.3.2. (a) Co katkılanmış ve 1-PT'li 4A zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



(a)

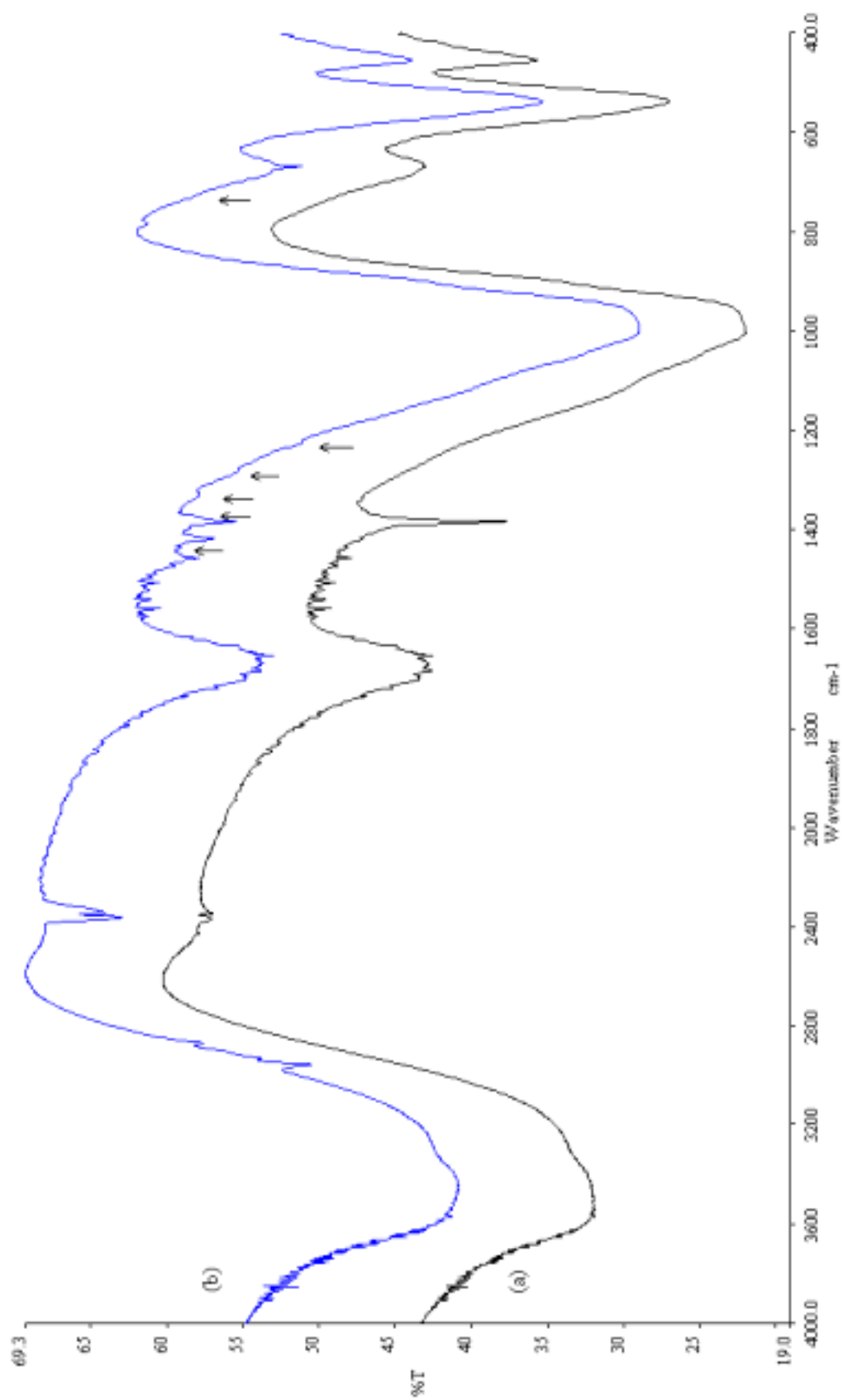


(b)

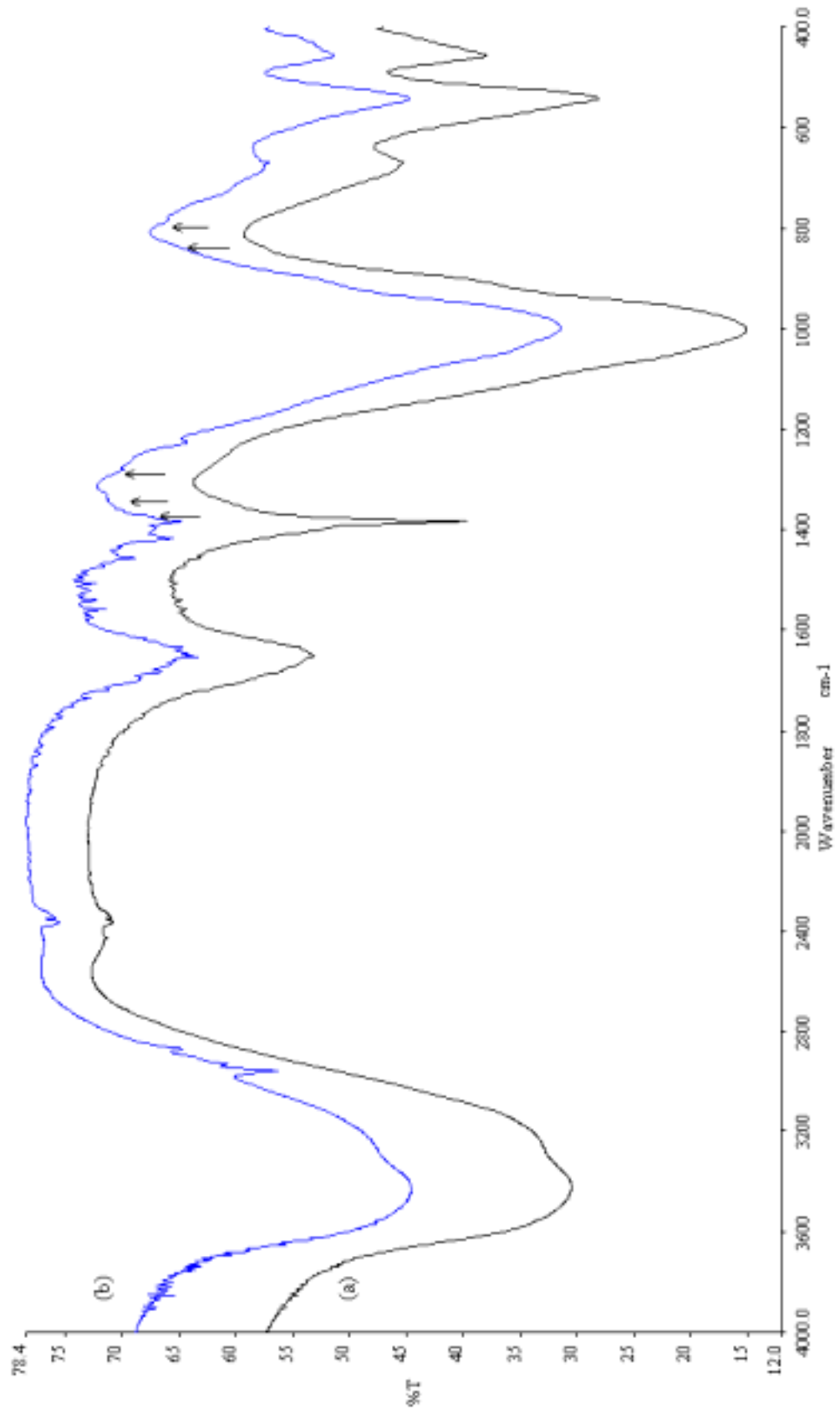
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.1045	3.436	52.39	35.92	+/- 1.72	---
Al-K	0.0829	1.653	11.85	13.70	+/- 0.31	0.226
Si-K	0.1641	1.831	22.23	26.76	+/- 0.59	0.424
Na-K	0.0060	2.962	1.80	1.77	+/- 0.66	0.034
K -K	0.0018	1.290	0.14	0.24	+/- 0.17	0.003
Co-K	0.1034	1.205	4.93	12.46	+/- 0.62	0.094
S -K	0.0581	1.575	6.66	9.15	+/- 0.29	0.127
Total			100.00	100.00		0.909

The number of cation results are based upon 1 Oxygen atoms

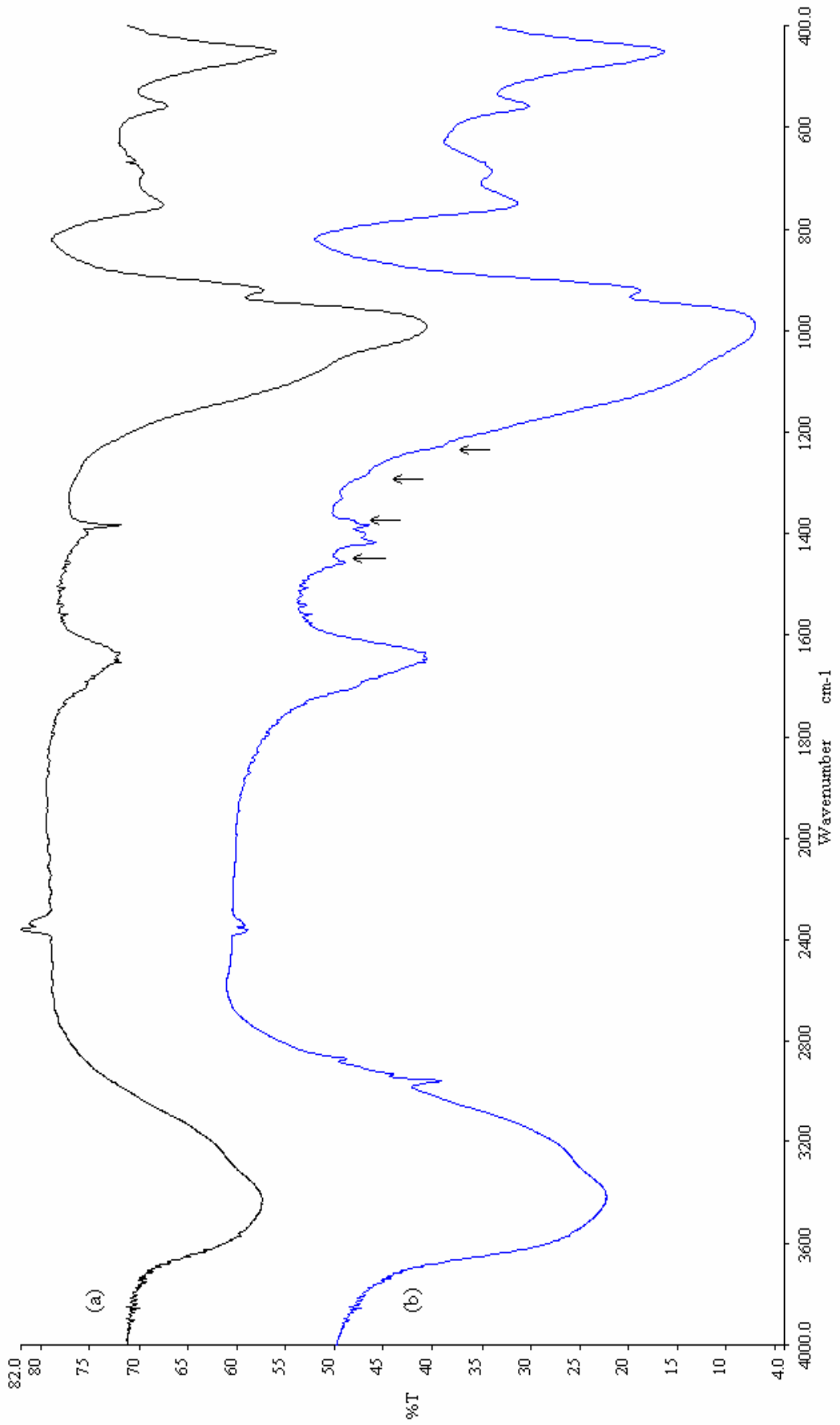
Şekil 4.3.3.3. (a) Co katkılanmış ve 1-PT'li 13X zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



Šekil 4.3.3.4 (a) CO₂ kationu katkū 3A zeolitin IR spektrums (b) 1-PT adsorbe edilniš CO₂ kationu katkū 3A zeolitin IR spektrums



Şekil 4.3.3.5. (a) CO₂ katyonu katkılı 4A zeolitinin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş CO₂ katyonu katkılı 4A zeolitinin IR spektrumu



Şekil 4.3.3.6. (a) Co^{+2} katyonu katkılı 13X zeolitinin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Co^{+2} katyonu katkılı 13X zeolitinin IR spektrumu

spektrumlarından elde edilen bilgiler ise Çizelge 4.3.3.2.' de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3.3.2 Sıvı 1-PT nin ve Co^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A ve 13X zeolitleri üzerinde adsorbe edilen 1-PT nin kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

1-PT	Atama	Adsorbe edilen 1-PT		
		3A	4A	13X
2961 s	CH_3 ve CH_2 gerilme	2959 m	2959 m	2960 m
2930 vs	CH_3 ve CH_2 gerilme	2931 w	2931 w	2932 w
2872 s	CH_3 ve CH_2 gerilme	2872 w	2871 w	2871 w
1456 s	CH_3 asimetric def.	1458 m	1457 m	1458 w
1438 s	CH_2 makaslama	1437 vw	1436 w	1437 vw
1376 s	CH_3 simetric def.	1374 sh	1375 sh	1375 sh
1338 m	CH_2 dalgalanma	1339 sh	1340 vw	1329 w
1297 s	CH_2 dalgalanma	1284 sh	1279 sh	1279 sh
1216 s	CH_2 kıvrılma	1227 sh	1226 w	1229 sh
1106 s	CC gerilme	1126 bsh	_____	_____
1055 vw	CC gerilme	1055 bsh	1045 bsh	_____
894 m	CH_2 sallanma	_____	897 bsh	919 w
836 w	CH_2 sallanma	_____	829 sh	830 bsh
792 m	CSH def.	783 w	782 w	_____
731 s	CH_2 sallanma	728 sh	727 sh	747 m

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

Çizelge 4.3.3.2'de çok zayıf ve omuz olarak vurgulanan bandlar, Şekil 4.3.3.4. (b), 4.3.3.5. (b) ve 4.3.3.6. (b)' de oklarla gösterilmişlerdir.

Şekil 4.3.3.4. (a), 5(a) ve 6(a)'da 1384 cm^{-1} deki band, nitratların Co^{+2} katyonunun kaynağı olarak kullanılmasıdır. Bu iki değerlikli Co^{+2} katyonu katkılanmış 3A, 4A ve 13X zeolitlerinin IR spektrumları için önceki iki kesimde vurgulanan yorumlar geçerli olmaktadır.

n-PrSH'nin Co^{+2} katyonu katkılanmış zeolitlerde adsorblanması, Şekil 4.3.1.13'te verilen tepkime biçiminde açıklanabilir.

4.3.4 Ni^{+2} Katyonu Katkılanmış 13X Zeolitinde Adsorbe Edilmiş 1-PT'nin IR İncelemesi

Yine 0.2 Molaritelik $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hazırlanan çözelti ile 13X zeolitine Ni^{+2} katyonun ile katkılanması gerçekleştirilmiştir. Ni^{+2} katyonun katkılanma miktarı AAS analizinin sonucu olarak Çizelge 4.3.4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.3.4.1. Ni^{+2} katyonu katkılanmış 13X zeoliti için AAS sonuçları

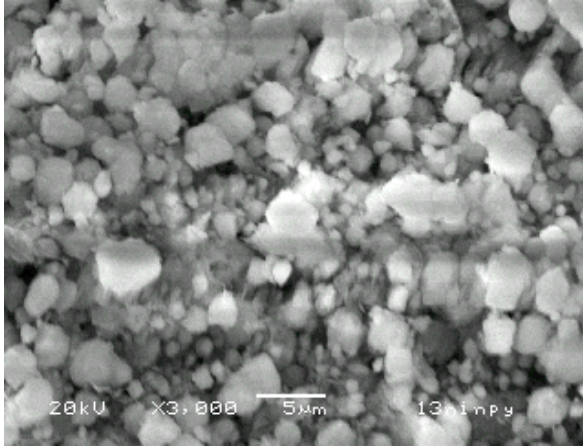
Örnek	Ni(ppm)
Stok	10590
13X	9720

Öte yandan, Ni^{+2} katyonu katkılanmış 13X zeolitinde adsorbe edilen 1-PT örneğinin SEM alan görüntüsü ve EDX grafiği ise Şekil 4.3.4.1 (a) ve (b) de verilmiştir. Bu incelemelerden Ni^{+2} katyonunun 13X zeolitine katıldığı ve 1-PT'nin adsorbe edildiği sonucuna ulaşmaktayız.

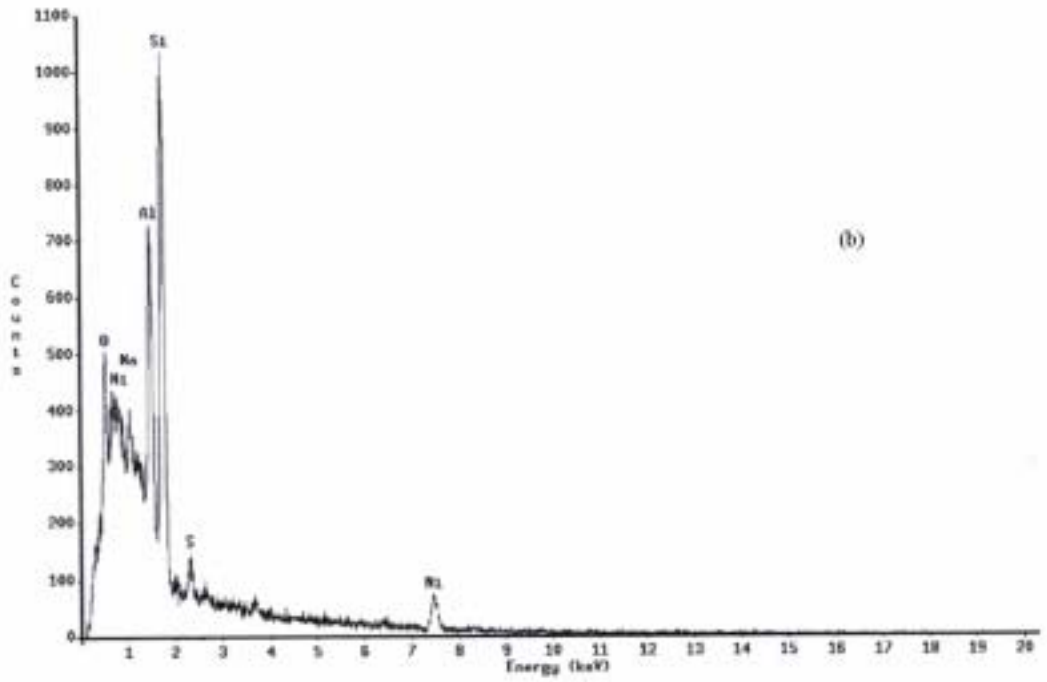
Ni^{+2} katyonu katkılanmış 13X zeoliti üzerine adsorbe edilen 1-PT'nin IR spektrumu ise Şekil 4.3.4.2. de verilmektedir ve bu spektrumdan elde edilen bilgiler, Çizelge 4.3.4.2 de özetlenmiştir.

Şekil 4.3.4.2 (a)'da 1384 cm^{-1} deki band, nitratın Ni^{+2} katyonun kaynağı olarak kullanılması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4.3.4.2' deki çok zayıf ve omuz bandlar Şekil 4.3.4.2 (b)'deki oklarla gösterilmiştir.

Öte yandan, 1-PT'nin Ni^{+2} katyonu katkılanmış 13X zeolitinde adsorbe edilmesinin IR incelemesi, önceki üç kesimdeki gibi yapılabilir.



(a)

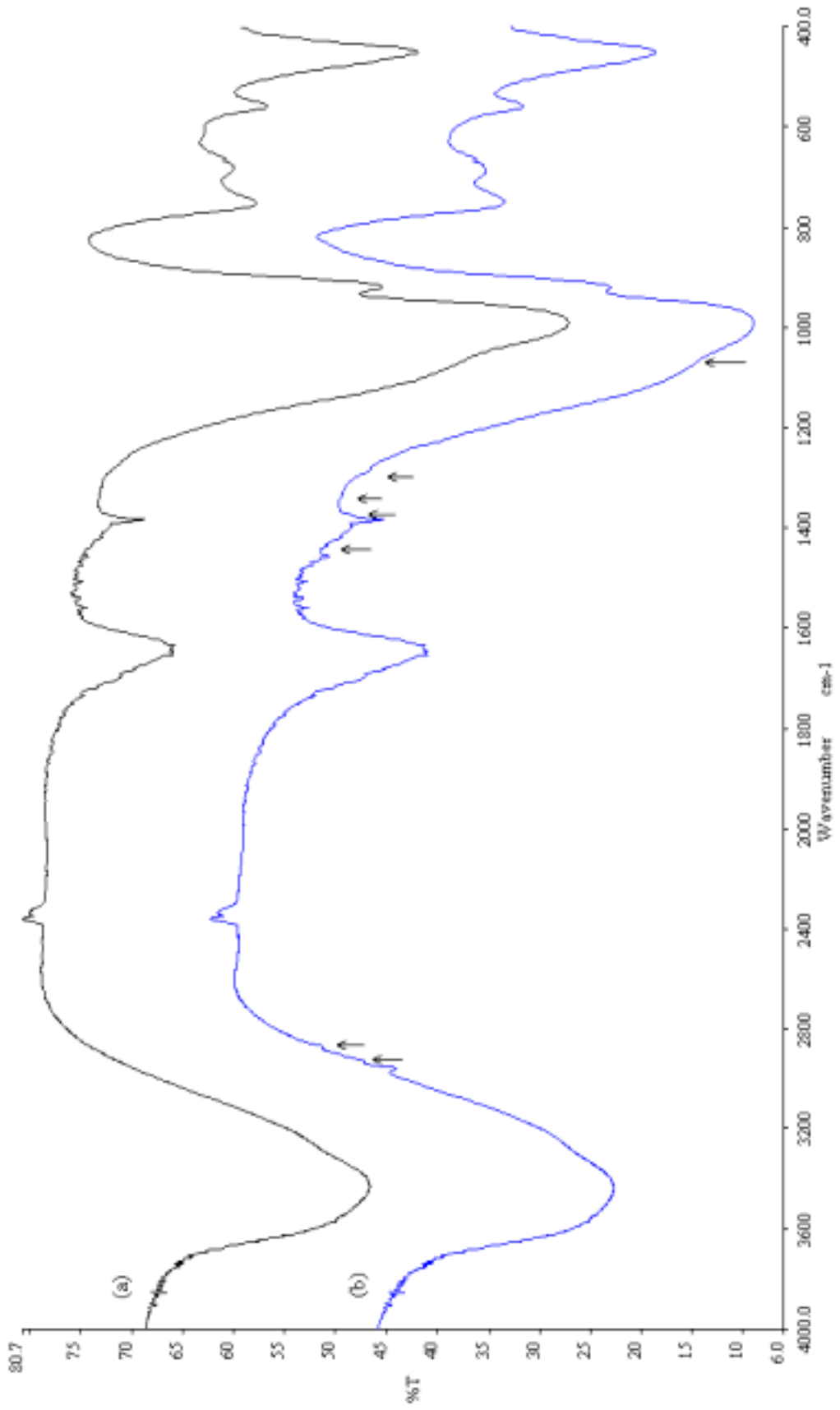


(b)

Element	k-ratio (Calc.)	ZNF	Atom %	Element Wt %	Nt % Err. (1-Signal)	No. of Cations
O -K	0.0957	3.460	59.01	34.50	+/- 1.70	—
Al-K	0.0947	1.677	13.66	15.09	+/- 0.61	0.273
Si-K	0.1781	1.109	24.98	30.25	+/- 0.63	0.500
Na-K	0.0123	2.500	3.60	3.57	+/- 0.65	0.072
K -K	0.0018	1.209	0.14	0.24	+/- 0.17	0.003
S -K	0.0025	1.655	2.02	2.09	+/- 0.45	0.056
Ni-K	0.0017	1.187	4.21	10.64	+/- 0.57	0.004
Ca-K	0.0005	1.187	0.59	1.02	+/- 0.18	0.012
Total			100.00	100.00		1.000

The number of cation results are based upon 1 Oxygen atoms

Şekil 4.3.4.1. (a) Ni katkılanmış ve 1-PT'li 13X zeolitinin SEM görüntüsü (b) aynı örneğin EDX grafiği



Şekil 4.3.4.2. (a) Ni kasyonu katkılı 13X zeolitinin IR spektrumu (b) 1-PT adsorbe edilmiş Ni kasyonu katkılı 13X zeolitinin IR spektrumu

Çizelge 4.3.4.2. Sıvı 1-PT nin ve Ni²⁺ katyonu katkılanmış 13X zeoliti üzerinde adsorbe edilen 1-PT nin kırmızı altı titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

1-PT	Atama	Adsorbe edilen 1-PT'li 13X
2961 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2960 w
2930 vs	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2929 vw
2872 s	CH ₃ ve CH ₂ gerilme	2869 vw
1456 s	CH ₃ asimetrik def.	1458 w
1438 s	CH ₂ makaslama	1437 vw
1376 s	CH ₃ simetrik def.	1374 sh
1338 m	CH ₂ dalgalanma	1338 vw
1297 s	CH ₂ dalgalanma	1287 sh
1216 s	CH ₂ kıvrılma	1229 bsh
1106 s	CC gerilme	1123 bsh
1055 vw	CC gerilme	1052 sh
894 m	CH ₂ sallanma	923 w
731 s	CH ₂ sallanma	748 m

s: strong (şiddetli), m: medium (orta), w: weak (zayıf şiddetli), vw: very weak (çok zayıf), bw: broad weak (geniş zayıf), sh: shoulder (omuz), b: broad

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Günümüzde, tekstil, gıda, temizlik, petrol ve çevre kirliliği ile ilgili hemen tüm sanayilerde geniş bir kullanım alanına sahip zeolitlere yönelik bilimsel çalışmalara ilgi, yoğun bir biçimde sürmektedir. Bu nedenle, zeolitler üzerinde yapılan çalışmalar ve özellikle daha yeni sentetik zeolitlerin üretilmesi de dahil olmak üzere pek çok bilimsel araştırmalar, çekiciliklerini korumaktadır.

Bu çerçevede yapmış olduğumuz çalışmalar, yararlı bulgular ortaya koymuştur. Bulgularımızın ilk kesiminde, benzoil klorürün A-tipi zeolitler üzerinde adsorblanmasının kırmızı altı spektroskopisi ile incelenmesi sonucunda, daha önce asiditesi fazla olan zeolitlerdeki benzoil klorürlü çalışmalara ek bir katkıda bulunulmuştur. Zira kozmetik ve eczacılık sektöründe benzoilleme yönteminin kullanımı ile ilgili çalışmalara, bu tür incelemeler yararlı olacaktır.

Benzer biçimde, bulgularımızın ikinci kısmında verilmiş olan monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) ve trietanolamin (TEA) sıvılarının, sentetik zeolitler üzerindeki adsorblanmasının IR incelemesi de, zeolitlerde Si/Al oranını değiştirici olarak kullanılan TEA'nın yanı sıra, MEA ve DEA'nın da bu oranı değiştirmede yararlı olabileceği konusundaki çalışmaları destekleyici olabilir.

Öte yandan, çalışmalarımızda kullanılan 3A, 4A, 5A, 13X ve NaY zeolitleri üzerine adsorbe edilen 1-PT'nin iyi sonuç vermemesi sonucunda, bu zeolitlere Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} kationlarının katkılanması ile ilgili araştırmalarımızda, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. Önce $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $Co(NO_3)_2$ ve $Ni(NO_3)_2$ 'nin çeşitli molariteleri hazırlanmıştır. Ancak iyi sonuç, 0,2 Molariteli olanlarından alınmıştır. Daha sonra söz konusu kationların zeolitlerde katkılanmış olduğunu onaylamak üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Gerek SEM görüntülerinden ve gerekse EDX grafiklerinden bu metal kationların katkılanmış olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra Pb^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} kationlarının katkılanmış olduğu KA, NaA, NaX ve NaY zeolitleri üzerinde adsorbe edilen n-propil merkaptan (ya da 1-PT veya n-PrSH) sıvısının IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla büyük bir uyum göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Alpert, N.L., Keiser, W.E., and Szymanski, H.A., 1964. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, , New York, 379 p.
- Ban, T., Ohwaki, T., Ohya, Y., and Takahashi, Y., 1999. Influence of the addition of alkanolamines and tetramethylammonium hydroxide on the shape and size of zeolite-A particles, *Int. J.Inorg. Materials*, 1, 243-251 p.
- Basaldella E.I., and Tara, J.C., 1998. Modification of crystallite morphology during synthesis of LTA zeolite using triethanolamine as additive, *Material Letters*, 34, 119-123 p.
- Bhattacharya, D., Sharma, S., and Singh, A.P., 1997. Selective benzylation of naphthale to 2-benzylnaphtalene using zeolite H-beta catalysts, *App. Catalys. A: General* 150, 53-62 p.
- Bonn, O., Hammerl, A., Klapötke, T. M., Mayer, P., Piotrowski, H., and Zewen, H., 2001. Plume Deposits from Bipropellant Rocket Engines : Methylhydrazinium Nitrate and N,N-Dimethylhydrazinium Nitrate, *Z.Anorg. Allg. Chem.* 627, 2011-2015 p.
- Brannon, D.G., Morrison, R.H., Hall, J.L., Humphrey G.L., and Zimmerman, D.N., 1971. Spectra and Bonding for Copper(II)- Aminoalcohol Complexes-I, *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 981-990 p.
- Chang, Raymond., 1971. Basic Principles of Spectroscopy, McGraw Hill 23, 24, 149, 153, 156 p.
- Coleman, Patricia B., 1993. Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, CRC Press, 6 p.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., and Wiberley, S.E., 1990. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3.edition,11, Academic Press, Boston.
- Colthup, Norman B., Daly, Lawrence H. and Wiberley, Stephen E., 1964. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press,
- Cronstedt, A., 1756. *Fr. Kongl. Svenka Vetenskaps Acad. Handlingar*, 17, 120 p.
- Dyer, A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley.
- e-print:<http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas>

- Erdik, Ender., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi kitabevi, 82 s.
- Flanigen, M., 1976. Zeolite Chemistry and Catalysis, Ed: Rabo, J. A., American Chemical Society 2, Washington, 80-99 s.
- Gündüz, Turgut., 2002. İnstümental Analiz, 6. Baskı, Gazi kitabevi, Ankara.
- Han, W.S., Kim, Y.J., and Lee, S.W., 2003. Reactivity of [Pt(dppf)Cl₂] toward simple Organic Thiolates, Bull Korean Chem. Soc., 24, 66-64 p.
- Hannus, I., Kollár, T., Kónya, Z., and Kiricsi, I., 2000. IR spectroscopic investigations of the adsorption of benzoyl chloride in zeolites, Vibrational Spectroscopy, 22, 29-37 p.
- Hayashi, M., Shiro, Y., Murata, H., 1966. Bull Chem. Soc., Japan, 39, 112
- Hecht, E., 1987. Optics, Addison Wesley, 42 p.
- Ingle, James D., and Crouch, Jr, Stanley R., 1988. Spectrochemical Analysis, Prentice Hall, 404 p.
- Jacob, B., Sugunan, S., and Singh, A.P., 1999. Selective benzylation of o-xylene to 3,4 dimethylbenzophone using various zeolite catalysts, J. Mol. Catalysis A: Chem., 139, 45-53 p.
- Karadağ, A., Yılmaz, V.T., and Thoene, C., 2001. Di- and triethanolamine complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) with thiocyanate: synthesis, spectral and thermal studies. Crystal structure of dimeric Cu(II) complex with deprotonated diethanolamine, [Cu₂(μ-dea)₂ (NCS)₂]⁺ Polyhedron 20, 635-641 p.
- Kazak, C., Hamamcı, S., Topçu Y., ve Yılmaz, V.T., 2003. An eight-coordinate strontium complex with two tetradentate triethanolamine ligands: synthesis, IR spectra, thermal analysis and crystal structure of bis (triethanolamine) strontium (II) saccharinate, J. Mol. Structure.
- Konya, Z., Hannus I., and Kirisci, I., 1996. Infrared spectroscopic study of adsorption and reactions of methyl chloride on acidic, neutral and basic zeolites, Applied Catalysis B: Environmental 8, 391-404 p.
- Koranyi, T.I., Moreau, F., Rozanov V.V., and Rozanova E. A., 1997. Identification of SH groups in zeolite-supported HDS catalysts by FTIR spectroscopy, J.Mol. Structure, 410-411, 103-110 p.
- Laidlaw, P., Bethell, D., Brown, S.M., Hutchings, G.J., 2001. Benzylation of substituted arenes using Zn- and Fe-exchanged zeolites as catalysts, J. Mol. Catalysis. A: Chem. 174, 187-191 p.

- Little, L. H., 1966. Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London p16-17.
- Loewenstein, W., 1954. Am. Mineral., 39, 92 p.
- Markovic, S., Dondur, V., and Dimitrijevic, R., 2003. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline, J. Mol. Structure, 654, 223-234 p.
- Meier, G., and Olson, D.H., 1987. Atlas of Zeolite Structure Types (2.nd edition), University Pren, Cambridge, U.K.
- Meyers, R.A., 2000. Encyclopedia of Analytical Chemistry, Infrared of Interpretation Spectra, A Practical Approach, John Wiley & Sons.1 p.
- Mozgawa, W., 2000. The influence of some heavy metal cations on the FTIR spectra of zeolites, J. Mol. Structure, 555, 299-304 p.
- Mumpton, F.A., Mondale, K.D., Aplan, F.F., 1978. Beneficiation of Natural Zeolites from Bowie, Arizona : A Preliminary Report.
- Nakamoto. Kazuo., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second edition, Jonh Wiley & Sons Inc, New York, 5 p.
- Orhun, Ö., 1997. Zeolitlerde İyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Eskişehir.
- Pennington, R.E., Scott, D.W., Finke, H.L., McCullough, J.P., Messerly, J.F., Hossenlopp, I.A., and Waddington, Guy., 1956. The Chemical Thermodynamic Properties and Rotational Tautomerism of 1-Propanethiol, Journal of American Chemical Society, 78, 3266-3272 p.
- Perkin Elmer 1998. HATR Accesory user guide, 12,36 p.
- Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR User's Guide 1998. Perkin Elmer Corp. 29 p.
- Pirngruber, G.D., Eder-Mirth, G., and Lercher, J.A., 1997. Sorption and Surface Chemistry of Aminoethanol and Ethanediamine on H-Mordenite, J.Phys. Chem. B. 101, 561-568 p.
- Rabo, Jule A., 1976. Zeolite Chemistry and Catalysis. American Chemical Society.
- Radinger, G., and Wittek, H.Z., 1940. Physik. Chem., B, 45, 329 p.
- Rao, C.N.R., and Venkataraghawan, R., 1962. Infrared spectra of sunstituted benzoyl chlorides and benzoyl bromides:Explanation of the anomalous carbonly band-splittings Spectrochimica Acta, 18, 273-278 p.

- Rasmussen, R.S., and Brattain, R.R., 1949. Infrared Spectra of Some Carboxylic Acid Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1073-1079 p.
- Rochester, C.H., Terrell, R.J., 1977. Infrared Study of the Adsorption of Sulphur Compounds on Silica and Silica-supported Nickel, *Faraday Trans.* 73, 596-608 p.
- Rodriguez, F., et al., 1991. *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier.
- Scott, Donald W., and El-Sabban, M.Zaki., 1969. A Valence Force Field for Aliphatic Sulfur Compounds: Alkanethiols and Thioalkanes, *Journal of Molecular Spectroscopy* 30, 317-337 p.
- Sen, B., and Dotson, R.L., 1970. Characterization and Studies of some Triethanolamine Complexes of Transition and Representative Metals, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2707-2716 p.
- Silverstein R.M., and Webster, F.X., 1998. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th edition, 3, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Silverstein, R.M., Bassler, G. Clayton and Morrill, Terence C., 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 91 p.
- Smith, Brian C., 1996. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press.
- Smith, Brian C., 1999. *Infrared Spectral Interpretation*, CRC Press.
- Suzuki, M., 1989 *Adsorption Engineering*, University of Tokyo, Elsevier.
- Torgrimsen, Torgrim., and Klæboe, Peter., 1970. The Vibrational Spectra and Stable Conformers of 1-Propanethiol, *Acta Chemica Scandinavica*, 24, 1139-1144 p.
- Townshend, Alan., 1995. *Encyclopedia of Analytical Science*, Volume 4, Academic Press, 2153 p.
- Warzywoda, J., Valcheva-Traykova, M., Rossetti Jr, G.A., Baç, N., Joesten, R., Suib, S.L., and Sacco Jr, A., 2000. Characterization of zeolites A and X grown in low earth orbit, *Journal of Crystal Growth*, 220, 150-160p.
- Varsanyi, G., and Szöke, S., 1969. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, Budapest.
- Venkateswaran, S., 1930. Raman Spectra of Mercaptans, *Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for Cultivation of Science*, 5, 219-236 p.

Ward, J.W., 1971. Infrared Spectroscopic Studies in Molecular Sieves Zeolites-I, Editor: R.F.Gould, Advanced in Chemistry Series 101, American Chemical Society, Washington, 29, 380-405 p.

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorbsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Belgin Bardakçı

Doğum Yeri : İzmir

Doğum Yılı : 1968

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1982-1985 İzmir Buca Lisesi

Lisans 1992-1996 Ege Üniversitesi, Fen Fak. Fizik

Y. Lisans 1996-1999 S.D.Ü, Fen-Ed. Fak. Fizik

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi:

1996-2001 MEB' de öğretmen (Fizik ve İngilizce)

2001-2004 S.D.Ü'de uzman (Merkezi Araş. Lab.)