

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRME VE FARKLI UYGULAMALAR**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Kimyager Seda KARAYÜNLÜ

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ümit AY

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRME VE FARKLI UYGULAMALAR**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Kimyager Seda KARAYÜNLÜ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 09 Haziran 2008

Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Ümit Ay

(.....)



Üye
Prof.Dr. Sabiha M. YALÇIN

(.....)



Üye
Doç.Dr. Kadir ESMER

(.....)



Üye
Yrd.Doç.Dr. Saadet K. BEYAZ

(.....)



Üye
Yrd.Doç.Dr. Deniz BİNGÖL

(.....)



KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çevre örneklerindeki eser elementlerin analizi canlılar için çok önemlidir. Çünkü zararlı elementler belli bir seviyenin üstüne çıktıklarında veya yararlı olan elementler belli bir seviyenin altında olduklarında canlıların yaşamsal faaliyetlerini etkilemektedirler. Çok çeşitli yöntemlerle eser elementler analiz edilmektedir. Bu çalışmada eser elementler için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemleri geliştirmemde, her türlü yardım ve ilgisini eksik etmeyen, bütün bilgisini, desteğini veren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ümit AY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmamın bir bölümünü 2006–2007 eğitim döneminde Erasmus öğrenci değişim programı ile Fransa'daki Paris 13 Üniversitesindeki CNRS-LIMHP laboratuvarında gerçekleştirmemde her türlü desteği esirgemeyen Kocaeli Üniversitesine çok teşekkür ederim. Bu bir yıllık süre içinde görevli izinli sayılmamı sağlayan sayın kimya bölüm başkanına ve Fen Edebiyat Fakültesi yönetim kurulu üyelerine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yrd. Doç. Dr. Saadet K. BEYAZ'a LIMHP'de gerçekleştirdiğim doktora çalışmamın bir bölümünü oluşturan çevre örneklerindeki eser elementlerin tayin yöntemlerinde iyon değiştirici ve adsorban olarak kullanılan zeolit sentezi, karakterizasyonu ve gaz adsorpsiyonu konusunda yapmış olduğu tüm yardım ve katkıları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

CNRS-LIMHP laboratuvarındaki çalışmalarım süresince beni yalnız bırakmayan bütün bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen Sayın Farida Lamari DARKRIM'e, Benno WEINBERGER'e ve bütün LIMHP ekip 1'deki kişilere şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, tez izleme komitesi üyelerinden sayın Doç. Dr. Kadir ESMER'e bilgi ve alakalarını esirgemeyerek çalışmama katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kimya bölümündeki çalışma arkadaşlarıma ve Özpınar ailesine her konudaki anlayış ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun süreç içerisinde bana her türlü maddi manevi desteğini sevgisini ve ilgisini eksik etmeyen çok değerli biricik sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1.Çevre Kirliliği	2
1.1.1. Hava kirliliği	3
1.1.2. Su kirliliği	5
1.2. Ağır Metaller	6
1.2.1. Ağır metallerin çevreye yayınımları	8
1.2.2. Arsenik	9
1.2.3. Çinko	13
1.3. Örnek Alma Yöntemleri	15
1.3.1. Katı Örnekler	15
1.3.2. Sıvı örnekler	16
1.3.3. Gaz örnekler	16
2. ESER ELEMENT ANALİZİ	17
2.1. Eser Elementlerin Önemi	18
2.2. Eser Element Analizlerinde Kullanılan Spektroskopik Yöntemler	20
2.3. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme	21
2.3.1. Damıtma ile ayırma	24
2.3.2. Özütleme ile ayırma ve zenginleştirme	25
2.3.3. Elektrogravimetri ve elektrolitik ayırma	26
2.3.4. Birlikte çökme ile ayırma	26
2.3.4.1. Kompleksleştiriciler (Çöktürücü reaktifler)	27
2.3.5. İyon değiştirme ve iyon değiştiriciler ile ayırma	29
2.3.5.1. İyon değiştirici olarak zeolitler	30
2.3.5.2. Zeolitlerin kullanım alanları ve yapılan çalışmalar	33
2.3.5.3. Zeolitler üzerinde gaz adsorpsiyonu	35
2.3.6. Flotasyon	36
2.3.6.1. Yüzey aktif maddeler	39
2.3.6.2. Flotasyonla yapılan çalışmalar	41
2.3.7. Adsorpsiyon	42
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	45
3.1. Noniyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilenamonyum- Hekzametilditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik İncelenmesi	45
3.1.1. Kullanılan malzemeler ve yöntem	45
3.1.2. Hekzametilditiyokarbamat sentezi	46
3.1.3. Arseniğin spektrofotometrik tayin yöntemi	46
3.1.4. Kalibrasyon grafiği	47
3.2. Zeolit Sentezi ve Gaz Adsorpsiyon Denemelerinde Kullanılan Malzemeler ve Yöntemler	48
3.2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar	48

3.2.2. Hidrotermal zeolit sentezi.....	49
3.2.3. İyon değişimi deneyi	49
3.2.4. Gaz adsorbsiyon işlemleri	50
3.3. Çinkonun Bakır α -benzoinoksim ile Flotasyon Koşullarının İncelenmesi	52
3.3.1. Çinko analizinde kullanılan malzemeler ve yontemler	52
3.3.2. α -Benzoinoksim	54
3.3.3. Ön-deriştirme işlemi.....	55
3.3.4. Birlikte cökeltme.....	55
3.3.5. Flotasyon işlemi	55
4. BULGULAR VE TARTIşMA.....	57
4.1. Non-iyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilen Amonyum-Hekzametilenditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik Tayini.....	57
4.1.1. En uygun pH'ın belirlenmesi.....	61
4.1.2. En uygun HMA-HMDTC miktarının belirlenmesi.....	62
4.1.3. En uygun non-iyonik triton-X 100 miktarının belirlenmesi.....	64
4.1.4. Oluşturulan As(HMDTC) ₃ kompleksinin kararlılığının belirlenmesi.....	66
4.1.5. Girişim alışmaları	68
4.1.6. Geliştirilen yontemin doğal örneklere uygulanması	75
4.2. Hidrotermal Yontemle Zeolit Sentezi, Karakterizasyonu, Bakır İle İyon Değişimi ve Gaz Adsorbsiyon Kapasiteleri	76
4.2.1. SEM fotoğrafları	78
4.2.2. Zeolitlerin FT-IR Spektrumları.....	82
4.2.3 XRD sonuçlar	84
4.2.4. Sentezlenen zeolitlerin bakır (II) iyonu ile yerdeğiştirme alışması.....	85
4.2.5. Sentezlenen Na-LSX zeoliti ile CO ₂ ve N ₂ gaz adsorpsiyonu	91
4.2.5.1. Karbon dioksit gazının AC-35 üzerindeki adsorbsiyon izotermi.....	96
4.3. Çinkonun Bakır α -benzoinoksim ile Flotasyon Koşullarının İncelenmesi	98
4.3.1. En uygun pH değerinin belirlenmesi.....	99
4.3.2. En uygun α -benzoinoksim miktarının bulunması	100
4.3.3. Bakır miktarının etkisinin incelenmesi.....	101
4.3.4. Yüzey aktif maddenin etkisi	102
4.3.5. Kompleks oluşum süresi.....	103
4.3.6. Bazı metallerle girişim alışması	103
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
5.1. Non-iyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilen Amonyum Hekzametilenditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik Tayin Sonuçları.....	105
5.2. Zeolit Sentezi Ve Sentezlenen Zeolitler Üzerindeki Gaz Adsorpsiyon Deneme Sonuçları	106
5.3. Çinkonun Bakır- α -Benzoinoksim İle Flotasyon Koşullarının İncelenmesine İlişkin Sonuçlar.....	107
KIşİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	118
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEçMİş.....	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Ağır metal kirliliğine neden olan etkenler (Cesur, 2004).....	8
Şekil 2.1: Eser element tayinleri (Cesur, 2004).....	17
Şekil 2.2: AAS'da tayin aralığı.....	21
Şekil 2.3: Zeolit yapısının oluşum mekanizması Takahashi ve Fuji (2002).....	31
Şekil 3.1: Hekzametilenditiyokarbamatın yapısal formülü.....	45
Şekil 3.2: Gaz Adsorbsiyonunda Kullanılan Cihaz (Paris 13 Üniversitesi CNRS-LIMHP).....	51
Şekil 3.3: Volumetrik cihazın deneysel kurulum şeması; P; pompa, T; sıcaklık, C; numune haznesi, CH; ısıtma sistemi, R; rezervuar, A; adsorbant, p; barometre, BG; gaz tüpü.....	51
Şekil 3.4: α -Benzoinoksim yapısal formülü.....	52
Şekil 3.5: Flotasyon Düzeneği.....	53
Şekil 4.1. Arsenik kalibrasyon eğrisi 0.2-1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamında.....	60
Şekil 4.2: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ 'in ve 1 mL %1 triton-X 100'ün pH 3 ortamındaki soğurma spektrumları.(a-HMDTC ⁻ , b-As(HMDTC ⁻) ₃ , c-Triton-X 100).61	61
Şekil 4.3: En uygun pH değerinin bulunması: (0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As(III)).	62
Şekil 4.4: En uygun kompleksleştirici miktarının belirlenmesi: (0.25-2 mg HMDTC ⁻ 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında).....	64
Şekil 4.5: En uygun triton-X 100 miktarının belirlenmesi: (0.5-2 mL %1 triton-X 100, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mg/L As, pH 3 ortamında).....	66
Şekil 4.6: Oluşan kompleksin kararlılığının belirlenmesindeki UV-Vis spektrumları. (0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında zamanla kompleksin 256 nm deki absorbands şiddetinin azalması).....	67
Şekil 4.7. Kompleks kararlılığı. (0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında kompleksin 256 nm deki absorbands şiddetinin zamanla azalması).....	68
Şekil 4.8: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) K girişim spektrumları.....	69
Şekil 4.9. 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Na girişim spektrumları.....	70
Şekil 4.10: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Ca (II) girişim spektrumları.....	70
Şekil 4.11: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Mn (II) girişim spektrumları.....	71
Şekil 4.12: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cr (III) girişim spektrumları.....	72
Şekil 4.13: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cd (II) girişim spektrumları.....	72
Şekil 4.14: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC ⁻ , 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Co (II) girişim spektrumları.....	73

Şekil 4.15: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cu (II) girişim spektrumları.....	73
Şekil 4.16: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Fe (III) girişim spektrumları.....	74
Şekil 4.17: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Sn (II) girişim spektrumları.....	74
Şekil 4.18: NaA zeoliti Si/Al oranı 1 olarak hazırlanan zeolit. 10 kx büyütme görüntüsü.....	79
Şekil 4.19: NaA zeoliti Si/Al oranı 1 olarak hazırlanan zeolit. 40 kx büyütme görüntüsü.....	79
Şekil 4.20: Na-LSX zeoliti Si/Al oranı 1.18 olarak hazırlanan zeolit. 10 kx büyütme görüntüsü.....	80
Şekil 4.21: Na-LSX zeoliti Si/Al oranı 1.18 olarak hazırlanan zeolit. 20 kx büyütme görüntüsü.....	81
Şekil 4.22: Faujasit kafes yapısı(Walton ve diğ. 2006).	82
Şekil 4.23: Zeolit NaA'nın FT-IR spektrumu.	83
Şekil 4.24: Zeolit Na-LSX'in FT-IR spektrumu.	83
Şekil 4.25: NaA zeolitinin XRD sonucu.....	84
Şekil 4.26: Na-LSX zeolitinin XRD sonucu.	85
Şekil 4.27: NaA zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin XRD sonucu.....	88
Şekil 4.28: Na-LSX zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin XRD sonucu.	88
Şekil 4.29: NaA zeolitinin bakırla iyon değiştirme sonrası FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 4.30: NaA zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin SEM fotoğrafı.	90
Şekil 4.31: Na-LSX zeolitinin bakırla iyon değiştirme sonrası FT-IR spektrumu....	90
Şekil 4.32: Na-LSX zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin SEM fotoğrafı.....	91
Şekil 4.33: Elektrostatik yük modeli ve zeolit yüzeyindeki adsorbsiyon kuvvetleri Izumi ve diğ. (2002).....	92
Şekil 4.34: Azot gazının Na-LSX zeoliti üzerindeki üç farklı sıcaklıktaki adsorbsiyon izotermi.	93
Şekil 4.35: Karbon dioksit gazının Na-LSX zeoliti üzerindeki üç farklı sıcaklıktaki adsorbsiyon izotermi.	94
Şekil 4.36: Karbon dioksit gazının altı farklı sıcaklıkta AC-35 aktif karbon üzerindeki adsorbsiyon izotermi.....	97
Şekil 4.37: Çinkonun kalibrasyon grafiği.	98
Şekil 4.38: En uygun pH'ın belirlenmesi. pH 8-11'e NaOH ve HNO ₃ ile ayarlanmıştır.(Flotasyon koşulları; 2.5 mg Cu(II), 0.25 mg α-benzoinoksim, 1 mg/L Zn(II)).....	99
Şekil 4.39: En uygun α-benzoinoksim miktarının belirlenmesi. (Flotasyon koşulları; 0.05-0.5 mg α-benzoinoksim, 2.5 mg Cu(II), pH 10.25, 1 mg/L Zn(II)).....	101
Şekil 4.40: En uygun bakır miktarının belirlenmesi. (Flotasyon koşulları;0.5-5 mg Cu(II), 0.25 mg α-benzoinoksim, pH 10.25, 1 mg/L Zn(II)).	102

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1: Ağır metallerin zehirlilik derecesi ve canlı bünyedeki işlevlerine göre sınıflandırılması.	7
Tablo 1.2: Temel endüstrilerden atılan metal türleri Kahvecioğlu ve diğ. (2007)	9
Tablo 2.1: Eser elementlerin çevresel ilgisi (Swaine, 2000).	19
Tablo 2.2. Bazı yüzey aktif maddeler	39
Tablo 3.1: Zeolit sentezinde kullanılan formülasyon	49
Tablo 3.2: Zn(II) için standart atomik soğurma koşulları	54
Tablo 4.1: Geliştirilen yöntemin doğal örneklere ilişkin sonuçları	75
Tablo 4.2: Cd(II), Pb(II), Ca(II) ve Co(II) metalleri varlığında Zn'nun geri kazanımı.	104

ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME VE FARKLI UYGULAMALAR

Seda KARAYÜNLÜ

Anahtar Kelimeler: Eser elementler, ön-deriştirme, ayırma, zeolit sentezi, flotasyon, arsenik, çinko.

Özet: Bu araştırmada, çevre örneklerindeki eser elementlerin analizi için farklı tayin yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, arsenik hegzametilen ditiyokarbamat ile non-iyonik triton-X 100 yüzey aktif madde ortamında spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Çeşme suyu örneklerindeki toplam anorganik arsenik miktarı bu yöntemle tayin edilmiştir. Oluşturulan arsenik hegzametilen ditiyokarbamat kompleksinin pH 3 ortamında oda sıcaklığında kararlı olduğu bulunmuş ve bu yöntemin diğer çevre örneklerindeki arsenik tayini için duyarlı, kolay, ucuz ve basit bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

Eser elementlerin ayrılmasında ve ön-deriştirilmesinde zeolitler iyon değiştirici ve adsorban gibi birçok amaç için kullanılmaktadır. Bu çalışmada iki farklı tip zeolit sentezlenmiş ve X ışınımlı difraksiyon (XRD), kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bakır iyonu ile iyon değiştirme işlemi her iki zeolitle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen bir tür zeolitın gaz adsorbsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

Diğer bir eser element olan çinko için ise birlikte çökelme flotasyon koşulları belirlenmiştir. Bakır- α -benzoinoksim kompleksi ile çinko pH 10.25 ortamında 20 kat %95 geri kazanımla deriştirilmiştir. Bu yöntemin çevre örneklerine uygulanabilirliği daha sonraki çalışmalarımızda gerçekleştirilecektir.

METHOD DEVELOPMENT FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL SAMPLES AND DIFFERENT APPLICATIONS

Seda KARAYÜNLÜ

Key Words: Trace elements, pre-concentration, separation, zeolite synthesis, flotation, arsenic, zinc.

Abstract: In this study, the development of different determination methods for trace elements analysis in environmental samples is purposed. For this purpose, arsenic determination conditions have investigated with hexamethylene dithiocarbamate in the non-ionic triton-X 100 surfactant media by spectrophotometric method. And also the total inorganic arsenic in the tap water has found by this method. It has been found that the complex formed by arsenic and hexamethylene dithiocarbamate is stable at pH 3 media and it is understood that this method is cheap, easy, sensitive and simple to investigate the other environmental samples which are containing arsenic.

Zeolites are used for many purposes like ion exchange and adsorbent for separation and pre-concentration of trace elements. In this study, two different type of zeolites have been synthesized and characterized with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy. Copper ion-exchange process has been studied with these two zeolites also. In addition, the gas adsorption capacity has been examined on one type of zeolite.

For trace element zinc, co-precipitate flotation conditions have been investigated. Zinc has been pre-concentrated 20 times with % 95 recovery by copper- α -benzoinoxime in the pH 10.25 media. The applicability studies for environmental samples of this method are still being continued.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu yaşamını sürdürebilmek ve gelişebilmek için gerekli olan her şeyi doğal çevresinden elde etmektedir. Fakat ne yazık ki yüzyıllardır bize her türlü yaşam kaynağı sağlayan doğamızı ve çevremizi gelecek kuşakları düşünmeden tüketmeye ve kirletmeye devam etmekteyiz. Solunacak temiz havanın, içilecek temiz suyun, yenecek temiz gıdaların ve dört mevsim kavramının sonu gelmektedir. İklim değişikliği, küresel ısınma ve çevre kirliliği artık bütün dünyanın önem verdiği ve üzerinde çalıştığı konulardır.

Bu olayların hepsi birbirleri ile ilişkilidir. Teknolojik gelişmeler ve hızlı tüketim sonucunda ortaya çıkan her türlü kirlilik çeşitli analitik yöntemlerle belirlenmekte ve önlenmektedir. Her ortamda bulunan ağır metaller, en etkili kirlilik sebebidir. Özellikle eser miktarda bulunan ağır metallerin belirlenmesi ve uzaklaştırılması şarttır. Çünkü bu metallerin eser düzeyleri bile zehirli etkiler göstermektedir.

Eser metallerin belirlenmesinde ön-deriştirme ve ayırma yöntemlerinin kullanımı gereklidir. Birlikte çöktürme, flotasyon ve iyon-değiştirme en çok kullanılan yöntemlerdir. Ağır metallerin ön-deriştirme ve ayrılmasından sonraki analizlerinde spektroskopik yöntemler çok kullanılmaktadır. Günümüzde arsenik ağır metalinin tehlikeleri herkes tarafından bilinmektedir.

Arseniğin (As(III)), mor-ötesi görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometrisinde triton-X-100 bulunan ortam da heksametilen ditiyokarbamat kompleksiyle tayin edilebilme koşullarının belirlenmesi çalışmamızın bir bölümünü oluşturmaktadır. As(III) tayin koşulları belirlendikten sonra bu yöntem, çeşme suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz bu yöntem arsenik tayini için basit, hızlı, ucuz ve analitik duyarlılıkta bir yöntemdir.

İyon değiştirmede, adsorbsiyon çalışmalarında ve daha birçok alanda katı yüzey olarak kullanılan sentetik ve doğal zeolitlerin bu alanlardaki başarısı açıktır. Bu sebeple çalışmamızın ikinci kısmını zeolit sentezi, karakterizasyonu, bakır ile iyon değişimi ve sentezlenen zeolit üzerindeki gaz adsorbsiyonu oluşturmaktadır. Hidrotermal yöntemle sentezlediğimiz düşük silisyum içerikli NaA ve Na-LSX zeolitlerinin karakterizasyonu; taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışınlı kırınımı (XRD), infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli (be) iyon değiştirme yöntemi ile bakır iyon değişimi çalışılmıştır. Sentezlenen Na-LSX zeoliti üzerinde azot (N₂) ve karbon dioksit (CO₂) gazlarının yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçtaki adsorbsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca ticari bir aktif karbon olan AC-35 aktif karbonu üzerinde de karbon dioksit gazının farklı sıcaklıklardaki adsorbsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanında canlı organizmalar için gerekli olan doğada çok kolay bulunan inko (Zn(II)) elementi için yeni bir toplayıcı reaktif ile flotasyon koşullarının belirlenmesi çalışmamızın son bölümünü oluşturmaktadır. Bakır--benzoinoksim kompleksiyle çinkonun oluşturduğu yapı sodyum dodesil sülfat (NaDDS) yüzey aktif maddesi ile yüzdürülerek 20 kat zenginleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş inko içeren ozeltelerin analizleri, alevli atomik absorbsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak yapılmıştır ve en uygun flotasyon koşullarında yapılan analizden %95 geri kazanım elde edilmiştir.

1.1.evre Kirliliği

evre; bütün canlıların hayatları süresince karşılıklı olarak etkileştikleri fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır. Yani evre, ilk canlının var olması ile meydana gelen ve bir organizmanın var olduğu ortam ya da şartlardır.

evre kirliliği veya kirlenmesi, bütün canlıların sağlığını ve yaşamını olumsuz yönde etkileyen ve cansızlar da yapısal zararlar meydana getiren ve onların özelliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Veya "evre kirliliği, ekosistemlerde doğal dengeyi bozan ve insanlardan

kaynaklanan ekolojik zararlarıdır”. Çevre kirliliği; hava, su, toprak, radyoaktif kirlilik ve gürültü kirliliği olarak sınıflandırılmaktadır (Çevre kirliliği, 2008).

Dünyadaki teknolojik gelişmeler sonunda hava kirliliği ve su kirliliği hızla artmaktadır.

1.1.1. Hava kirliliği

Toz, duman, gaz, koku ve saf olmayan su buharı gibi kirleticilerin atmosferde, insanlar ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verebilecek miktarlara yükselmesi, “Hava Kirliliği” olarak açıklanmaktadır. Havayı kirleten maddelerin havada zararlı olmayacak derecedeki en yüksek değerleri, her ülkede çevre kanunları ve yasaları ile belirlenir. Farklı özelliklere sahip olan kirletici maddelerin, canlılara vereceği zarar şekil ve dereceleri de değişir. Hava kirliliğine karşı alınabilecek önlemler, kirlilik kaynağına göre (fabrika, termik santral, konutlar, taşıt araçları) çok çeşitlidir. Çepel ve Ergün (2008).

Hava, içinde yaşadığımız gaz ortamı oluşturmanın yanında yaşam için temel bir gaz olan ve yanma olaylarını da sağlayan temel bir madde olan oksijeni tutar. Temiz hava atmosferin alt katmanında bulunmaktadır. Bu katman, azot, oksijen, karbondioksit ve çok az miktarda diğer gazlardan oluşur. Ayrıca atmosferin üst katmanında bir de ozon gazının (O_3) oluşturduğu tabaka vardır. Ozon tabakası, güneşten gelen zararlı ışınların çoğunu yansıtıp bir kısmını tutarak yeryüzüne ulaşmasını engeller. Havanın bileşimi, evlerin, iş yerlerinin, sanayi kuruluşlarının ve otomobillerin çevreye verdikleri gaz atıklarıyla değişmektedir. Başlıca, kükürt dioksit (SO_2), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), kurşun bileşikleri, karbon parçacıkları (duman), toz, ağır metaller gibi kirleticiler, havaya karışan zararlı maddelerdir. Ayrıca çeşitli yerlerde kullanılan azot oksitleri, metan, freon gazları ile bazı uçaklardan çıkan atıklar da havayı kirletir. Zararlı gazların (özellikle kükürt bileşikleri ve ağır metal gazları); yağmur, bulut, kar gibi ıslak ya da yarı ıslak maddelerle karışmaları sonucunda asit yağmurları oluşur. Asit yağmurları da bir yandan orman alanları vb. yeşil alanları yok etmekte bir yandan da suları kirletmektedir. Ozon tabakasını incelten gazlardan dolayı, güneşin zararlı ışınları

yeryüzüne ulaşarak cilt kanseri gibi hastalıklara ve ölümlere neden olmaktadır (Baran, 2007).

Karbon dioksit, azotoksitler, metan, kükürtdioksit, su buharı ve kloroflorokarbon sera etkisini yaratan kaynaklardır. Sera etkisi de küresel ısınmaya neden olmaktadır. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların geçmişten günümüze enerji kaynağı olarak kullanımı karbon dioksit gibi sera gazlarının artmasına sebep olmaktadır. Bütün fosil yakıtları karbon içerir. Yakıtın yanması sırasında da karbon oksijenle tepkimeye girerek karbon dioksiti oluşturmaktadır. Karbon dioksit, sera gazlarının % 50 sinden fazlasını oluşturmaktadır (CO₂net, 2005). Yeryüzünde, aşırı artan CO₂, atmosferin üst katmanlarında birikerek ısının, atmosfer dışına çıkmasını engeller. Böylece yeryüzü giderek daha fazla ısınır. Bu da buzulların eriyerek denizlerin yükselmesine kıyıların sularla kaplanmasına neden olabilecektir. Bu durum sera etkisi olarak bilinmektedir (Baran, 2007).

Gelişmiş ülkelerde karbon dioksit yayımının dünya için ciddi tehlikeler oluşturduğu anlaşılmış ve bu tehlikeleri azaltacak bilimsel ve teknik araştırmalar hızla ilerlemektedir. Bazı ülkelerdeki karbon vergisi de çevre kirliliğini azaltmayı olumlu yönde etkilemektedir.

Hava kirliliğini oluşturan zararlı salınımları önleme yöntemleri genel olarak;

- Ev, sanayi gibi her yerde enerji tasarrufu,
 - Alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması,
 - Sanayi ve güç kuruluşlarının atıklarını havaya vermelerinin önlenmesi,
 - Toplu taşımacılığın yaygınlaştırılması ve alternatif kaynakların kullanılması,
 - Karbon dioksitin tutulması ve depolanması,
 - Üretim ve tüketimde verimliliğin arttırılması,
 - Yeşil alanların artırılması, orman yangınlarının önlenmesi,
 - Ozon tabakasına zarar veren maddeler kullanılmaması,
- olarak sıralandırılabilir.

Enerji faaliyetlerinin giderek artması, yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarının verimliliği ve uygulanabilirliği; fosil yakıtlarının birçoğundan daha az olması sebebiyle, gelecek yıllarda da fosil kaynaklı yakıtların kullanılması devam edecektir. Bu durum birçok bilim adamı ve sanayi kuruluşunca ortaya çıkacak karbon dioksitin yakalanması ve depolanması çalışmalarını hızla arttırmaktadır.

Fosil yakıt kullanan elektrik üretim tesislerinde yanma öncesi ve sonrasında karbon dioksiti yakalama işlemleri ile yaklaşık %85 oranında yakalama verimine ulaşılmıştır. Kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

- Absorblama
- Adsorblama
- Gaz ayırma membranları
- Düşük sıcaklıkta yoğunlaştırma
- Mineralleştirme ve biyomineralleştirme
- Tekrarlanabilen uzaklaştırma yöntemidir (CCR, 2007).

Bu bağlamda karbon dioksit gazının yakalanması ve depolanması çalışmaları gelecekte yaşanabilecek bir çevre için çok önemlidir.

1.1.2. Su kirliliği

Çevre kirlenmesi denince toprak, hava ve su kirlenmesi ilk akla gelenlerdir. En kolay su kirlenir çünkü kirlenen bir şey suyla temizlenir. Hidrosfer, yeryüzünü saran bütün sular ve atmosferdeki su buharının tümüne denir. Güneş enerjisi etkisiyle, yeryüzündeki sular buharlaşarak atmosfere çıkarlar ve bu yoğunlaşan sular tekrar yeryüzüne dönerler. Bu çevrim sürekli devam eder ve “Hidrolojik Çevrim” olarak tanımlanır. İnsanların yaşamları boyunca en fazla ihtiyaç duydukları şey sudur. Her konuda suya gereksinimleri vardır ve bu suyu hidrolojik çevrimden alırlar. Bu çevrim sırasında suya karışan çeşitli maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin değişmelerine neden olurlar. Bu etkenler sonucunda oluşan değişiklikler su kirliliği olarak adlandırılır ve sulardaki bu değişimlerde aynı zamanda sularda yaşayan çeşitli canlı varlıkları da etkiler. Böylece su kirlenmesi

suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir (Yaman, 2008).

Başka bir deyişle, su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır. Su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklar, konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddelerdir. İçme, sulama amacıyla kullanılan göl, dere, nehir gibi doğal sularda bulunan birçok kimyasal madde zararlıdır. Bunlar arasında ağır metaller yaygın kirliliklerdir. Bunlar, özellikle sanayileşmiş bölgelerde dere ve nehir akıntılarında oluşur. Sudaki ağır metallerin mikro derişimlerinin çevre üzerine de zararlı etkileri vardır. Ağır metaller sudaki en zehirli maddelerdendir.

Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Suların kirlenmesine karşı alınabilecek önlemler iki ana grupta toplanabilir:

(1) Su kullanımında tasarruf sağlayacak önlemler (ev idaresi, tarımsal sulama, sanayide su kullanımı vb.).

(2) Suları temizleyen teknik önlemler.

Birinci gruba giren önlemler, atık kirliliğini azaltmayı öngörmektedir. Teknik önlemler ise, suyun kirlenmesini ve kirlenmiş suların arıtılmasını sağlarlar (Baran, 2007).

1.2. Ağır Metaller

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Ağır metallerin kesin bir tanımı yoktur. Geçmişten günümüze; yoğunlukları, ağırlıkları, özgül ağırlıkları, periyodik tablodaki yerlerine göre farklı birçok ifade bulunmaktadır. Genel bir ifade

ile yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katından daha fazla olan metallerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Eser elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için hayati öneme sahiptirler. Bununla birlikte yüksek derişimlerde zehirli olabilirler.

Ağır metaller tehlikelidir çünkü biyo-birikme eğilimlidirler. Biyo-birikim zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal derişiminin, kimyasalın doğadaki derişimiyle karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşikler herhangi bir zamanda canlı şeylerde birikebilirler ve onların vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır (Foodinfo, 2007).

Biyo-birikim olayından dolayı bazı biyokimyasal reaksiyonlar engellenebilir veya katalitik bozunmaya uğrayabilir. Sonuç olarak, organizmadaki çoğu değişimler aslında doğal çevreyi değiştirebilir ve zarar verebilir. Bu sebeple, sudaki ağır metal derişimleri hakkında doğru bilginin biyolojik ve çevresel önemi oldukça fazladır Ay ve diğ. (2004).

Tablo 1.1: Ağır metallerin zehirlilik derecesi ve canlı bünyedeki işlevlerine göre sınıflandırılması.

I. grup	Pb, Cd, Hg
II. grup	As, Bi, In, Sb, Ta
III. grup	Cu, Zn, Co, Ni, Va, Se, Cr, Fe

Bilinen en zararlı ağır metaller kurşun, kadmiyum ve civadır. Bu metaller her derişimde zehirlidir ve herhangi bir biyolojik işlevlerinin olmadığı belirtilmektedir.

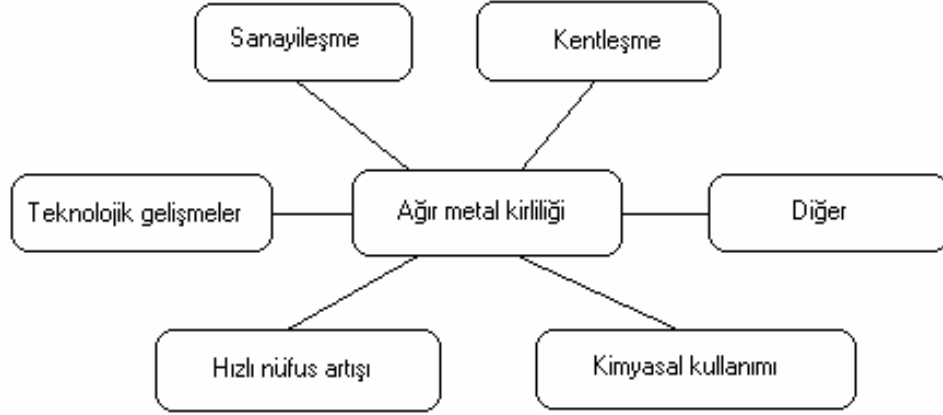
İnsan vücudunun biyokimyasal açıdan gereksinim duymadığı ikinci grup metaller arsenik, bizmut, indiyum, antimon ve talyumdur; fakat bu metallerin eser düzeyleri diğer bazı biyokimyasal sistemlerde tolere edilebilir.

Biyokimyasal olarak gerekli metaller üçüncü grup metallerdir. Bunlar bakır, çinko, kobalt, nikel, vanadyum, selenyum, krom ve demirdir. Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelmektedirler. Bu grup

elementlerden nikel, krom, bakır ve selenyum nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki gösterdiği belirtilmektedir Nişli ve Ertaş (2002).

1.2.1. Ağır metallerin çevreye yayını

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlarının söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Ağır metal kirliliğine sebep olan bazı başlıca etkenler şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Ağır metal kirliliğine neden olan etkenler (Cesur, 2004).

Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli faktör endüstriyel faaliyetlerdir. Bunlar arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri başta gelenlerdir. Tablo 1.2 de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Hava da bulunan ağır metaller, karaya ve bitkilere yerleşirler. Buradan da hayvanlara ve insanlara besin zinciri yoluyla ulaşırlar. Aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan doğrudan solunma yoluyla da alınır. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Tablo 1. 2: Temel endüstrilerden atılan metal türleri Kahvecioğlu ve diğ. (2007).

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Hg	Fe	Pb	Ni	Zn
Kağıt Endüstris	-	+	+	+	-	+	+	+
Klor-Alkali End.	+	+	-	+	+	+	-	+
Petrokimya	+	+	-	+	+	+	-	+
Gübre Sanayii	+	+	+	+	+	+	+	+
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+
Tekstil	+	+	-	+	+	+	+	-
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+

Halen daha, ağır metallere kaynaklanan gıda zehirlenmeleri çok nadirdir ve çoğu durum sadece çevresel kirlenmeden sonra meydana gelir. Böyle bir çevresel kirlenmeye 1932-1955 yılları arasında Japonya'da meydana gelen kaza gösterilebilir. 1932 yılından itibaren, Japonya'daki Chisso's kimyasal firması civa içeren atığı Minimata sahiline serbest bırakmıştır. Serbest bırakılan civa deniz ürünlerinde zamanla birikmiştir. Daha sonra bu ürünlerle beslenen nüfusta civa zehirlenmeleri gözlenmiştir. 1952'de, civa zehirlenmesinin ilk kanıtı Japonya'da Minimata nüfusunda ortaya çıkmıştır. 1950'ler de toplam 500 ölüm vakası kaydedilmiştir. Ondan sonra; Japonya, endüstri dünyasının en katı çevresel kanunlarını çıkarmıştır ve hastalık da Minimata sendromu olarak bilinmektedir (Foodinfo, 2007).

Başka bir örnek ise; Hindistanın Batı Bengal bölgesinden verilebilir. 1983 yılında yeraltı sularının arsenikle kirlenmesi sonucunda arsenik zehirlenmeleri ilk defa burada rapor edilmiştir. Bu olaydan sonra, Batı Bengal'deki sekiz bölgede ve ülkenin farklı yerleşim yerlerinde arsenikle kirlenmiş yeraltı suları tespit edilmiştir. Bir milyon insanın arsenikle kirlenmiş suları içtiği belirtilmiş ve 0.2 milyon insanın arsenikten kaynaklanan hastalıklara sahip olduğu görülmüştür. İçme sularındaki arsenik hiç şüphesiz ki çok ciddi ve ölümcül vakalara yol açmaktadır Goswami ve Das (2000).

1.2.2. Arsenik

Yerkabuğunda geniş bir alana yayılmış olan arsenik, doğal olarak oluşan bir elementtir. Bu yarı-metalik kimyasal element, başlangıçtan beri yeryüzünde

bulunmaktadır. Periyodik tablonun 5A grubunda yer alan arseniğin atom numarası 33'tür.

Yüksek zehirliliği ve çevrede bulunması nedeniyle çevresel örneklerdeki arsenik ve arsenik bileşiklerinin tayini giderek önem kazanmaktadır. Sudaki arsenik kirliliği ciddi sağlık sorunlarına ve çevrede olumsuz etkilere yol açar. Ana kaynakları; endüstriyel atıklar, madencilik işlemleri ya da tortul akiferler içinde oluşan arseniğin hareketliliğidir (Atar, 2005).

Topraktaki arsenik miktarı yaklaşık 7 mg kg^{-1} 'dir fakat böcek ve bitki ilaçları yapımında yaygın olarak kullanılan arsenik zirai topraklarda ve metal dökümcülerinin çevresinde 1000 mg kg^{-1} gibi yüksek seviyede de bulunabilmektedir. Arsenik bileşikleri toprak ve sedimentlerle çözülmez kompleksler oluşturma eğilimindedir. Avrupa Komisyonu topraktaki arsenik seviyesinin 20 mg kg^{-1} i geçmemesini tavsiye eder (Ay, 1998). Arsenik ilgi çekicidir çünkü insanoğlu için gerekli olan besinlerde birikme olasılığı vardır. Ayrıca insanoğlu için ikinci yaşam kaynağı olan sularda da arsenik bulunmaktadır. Birçok ariloarsenikler hayvan besinlerinde katkı olarak kullanılmaktadır bu hayvanlardan da insanlara arsenik geçmektedir B'Hymer ve Caruso (2004).

Genellikle arsenik türleri doğal ve içme sularında eser düzeyde bulunur. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından, içme sularındaki arseniğin izin verilen maksimum derişimi ve tavsiye edilen derşim $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ' dir Mandal ve Suzuki (2002). Arsenik biyosferde geniş alana dağılmıştır. 1983 te FAO/WHO beslenme yolu ile günlük kabul edilebilir maksimum arsenik alımının $2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ olduğunu bildirmişlerdir. Arsenik doğal sistemlerde çeşitli kimyasal hallerde bulunur Goswami ve Das (2000).

Arseniğin kimyasal halleri beş genel sınıfta çevrelenmiştir.

- a) anorganik arsenik mineraller, en bilineni orpiment ve arsenopirit.
- b) anorganik arsenik ve arsenik asit ($\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$) artı üç ve beş değerlikli arsenikten oluşurlar.
- c) arsenik asitin alkilenmiş türleri.
- d) arsinler, (arsenik asit türlerinden indirgenmiş çok zehirli arsenik bileşikleridir).

e) arsenoribosid, deniz organizmalarında bulunan zehirli olmayan organoarsenik sınıfıdır Johnson ve Aldstadt (2002).

Bu bileşiklerin zehirliliği arsin> arsenit> arsenat>alkil arsenik asit bileşikleri ve metalik arsenik sırasında düşmektedir Goswami ve Das (2000). Bu arsenik türlerinin zehirliliği ve metabolik hızları farklıdır (Arabinda, 2001).

Doğal sulardaki arseniğin zehirliliği yalnızca derişimine bağlı değil, kimyasal formuna da bağlıdır. Anorganik formların oluşumu, organik formların oluşumuna göre üç değerlikliler beş değerliklilere göre daha zehirlidir Cabon ve Cabon (2000). Yeraltı suları ve içme sularında kullanılan yüzey sularında bulunan en yaygın arsenik türü anorganik asit türleridir. Düşük seviyelerindeki kronik zehirliliğinden dolayı, içme sularındaki miktarı ve dağılımının düzenlenmesi üzerine özel ilgi vardır Johnson ve Aldstadt (2002).

Arseniğin etki mekanizması kükürt ihtiva eden enzimlerle tepkimeye girmesine bağlanmaktadır. Arsenik özellikle karaciğer, kemik dokusu, deri ve tırnakta birikir Kayhan ve diğ. (2006). Anorganik arsenik insan kanserojeni olarak sınıflandırılır. Birçok bağımsız çalışma, kronik arsenik zehirlenmesinin keşfedilmesiyle belli kanser olaylarının artması arasındaki ilişkiyi bulmuştur. Epidemolojik çalışmaların çoğu mesleki olarak arsenikli ortamlarda çalışanlarda ortaya çıkmış veya arsenikle kirlenmiş içme sularının ortaya çıkardığı durumlar üzerinde odaklanmıştır. Yüksek dozda arsenik solunması akciğer dokularında tümöre neden olurken, ağızdan alınmasıyla deri, karaciğer, böbrek ve dalak kanserine neden olmaktadır (Ragnvaldsson, 2007). Akut arsenik zehirlenmesi, bileşiğin fiziksel haline, hücreye emilme hızına, zehirli bileşiğin yapısındaki kimyasal bileşiklerin doğasına ve kişinin genel hali gibi birçok faktöre bağlıdır. Arsenik türlemesi, arsenik türlerinin kronik zehirliliğinin anlaşılmasında artarak kullanılan çok önemli bir analiz aracı olmuştur. Kronik arsenik zehirlenmesi hakkında tam ve kesin bir çalışma yoktur bu konu üzerindeki bilimsel çalışmalar halen devam etmektedir B'Hymer ve Caruso (2004).

Doğal sulardaki eser miktardaki arsenik türlerinin tayini için yeterli duyarlılık ve seçicilikte uygun birkaç analitik metot mevcuttur. Bu yüzden, eser miktardaki As(III)

ve As(V)'in ayrılması ve ön-deriştirilmesi için duyarlı ve doğru metotların geliştirilmesi gerekir. Son zamanlarda, hidrür oluşumlu indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometri, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri, hidrür oluşumlu atomik absorpsiyon spektrometri, hidrür oluşumlu atomik floresans spektrometri, katodik karıştırılmalı voltametri, anodik karıştırılmalı voltametri, nötron aktivasyon analizi, fotometrik analiz gibi geleneksel analitik teknikler düşük konsantrasyondaki arseniğin tayininde kullanılmıştır. Doğal sulardaki düşük derişim seviyesindeki arseniğin tayini için genellikle ayırma ve ön-deriştirme tekniklerine ihtiyaç duyulur Zhang Q.,ve diğ. (2004).

Analitik kimyada türleme, bir yapının içindeki elementlerin farklı oksidasyon hallerinin tayin edilmesini ve bu elementlerin bağılı olduğu biyolojik aktif bileşiklerin hesaplanmasını ve belirlenmesini sağlamaktadır. Maddelerin zehir etkilerinin araştırılmasında küçük moleküllerin türleme işlemi önemlidir. Ancak biyolojik fonksiyon çalışmalarında büyük moleküllerin belirlenmesi önceliklidir. Çünkü bu bilgi ile insan vücudu dahil bütün farklı çevrelerdeki farklı türlerin hareketliliği, depolanması, saklanması ve zehirliliğinin açıklanması mümkündür Burguera ve Burguera (1997).

Arsenik türleme analizlerinde üzerinde düşünölen en önemli teknik örnek hazırlamadır. Orijinal bileşiği koruyarak arsenik bileşiklerinin özütlenmesi ve arsenik oksidasyonu öncelikle ilgilenilen konulardır. Şelat oluşturucuların kullanımı ve antioksidantlar kullanımı ile ilave olarak mikrodalga yardımıyla özütleme ve çözücü özütleme gibi gelişmiş örnek hazırlama teknikleri birçok arsenik türünün belirlenmesini sağlamıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisinin, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile birleşmesi hem organik hemde anorganik arsenik bileşiklerinin analizinin yapılmasına imkan vermiştir. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi arsenik türleme analizinde tercih edilen belirleme tekniği olmaktadır B'Hymer ve Caruso (2004). Serbest bırakılan arsenik gazının ölçülmesi, iyi örnekleme ve yayılan metallerin toplam miktarını belirleme için analiz işlemlerine gereksinim vardır. Bundan dolayı arsenik örnekleme teknolojileri ve hava kirliliği kontrol cihazlarından bahsederken, çevreleyen havadaki arsenik derişimi

ölçümleri standart örnekleme yöntemleri ve arsenik analiz yöntemleri kontrol edilmelidir (Helsen, 2005).

1.2.3. Çinko

Çinko, mavimsi açık gri renkte kırılğan bir metaldir. Geçiş elementleri grubunda yer alır. En dikkat çekici özelliği düşük kaynama sıcaklığına sahip olması ve kolay şekillendirilebilmesidir. Dökülmüş halde sert ve kırılığandır. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulur. Galvanizleme uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Çinko, 2007).

Çinko ayrıca sağlık açısından da çok önemli rol oynar. Çinko hemen hemen bütün hücrelerde bulunması zorunlu bir mineraldir. İnsan vücudunda gerçekleşen enzimatik tepkimelerin birçoğunda enzim aktifleştircisi olarak kullanılır. Çinko bağışıklık sistemini güçlendirir, yaraların iyileşmesi için gereklidir, vücudun tat ve kokuları algılamasına yardımcı olur ve DNA sentezi için gereklidir. Ayrıca çinko hamilelik, çocukluk ve büyüme döneminde normal büyüme ve gelişmeyi sağlar (Çinko(Zn), 2007). Fakat çinkonun yararları bununla bitmiyor hastalığın kol gezdiği kış aylarında soğuk algınlığı ve gribe karşı çok etkilidir. Çünkü bakterilere ve virüslere karşı savaş açar ve sonuçta bu hastalıklara karşı çok zayıf olan kişilerde bu tehlikeyi azaltır. Akneye karşı da çok etkili bir mineraldir, A vitamininin kimyasal bileşimini harekete geçirir ve mikrop öldürücü etkisi akne sivilcelerinin kaybolmasını sağlar. Hücre yenilenmesinde payı olduğu için cildi de güzelleştirir. El tırnaklarını sertleştirir ve saçı kuvvetlendirir, nörodermitisi ve uçukları hafifletir. Adet görme ağrılarını hafifletmesini, kısırlığa karşı etkili olmasını da diğer özellikleri arasında sayabiliriz. Ve amalgam gibi ağır metalleri de vücuttan atar (Çinko metali, 2007).

Genelde, çinko ve birçok çinko bileşiklerinin zehirliliği düşüktür. Çinkonun insan ve diğer canlılar için gerekliliği belli bir seviyedeki çinko için geçerlidir. Çinko elementinin de çok yüksek dozları canlılarda ve çevrede olumsuzluklar yaratmaktadır.

Son yıllarda, çinko mineral olarak tanımlanmaktadır. Yaratılıştta ve strese bağlı birçok hastalıkların ilerlemedesinde önemli rol almaktadır. Çinko, seviyesi uzun dönemde madencilikten ve erime işlemlerinden dolayı oldukça artmakta olan eser elementtir. Bundan dolayı, bu bölgeler etrafında bulunan göl ve nehir doğal sularında kirlilik meydana getirmektedir. Bu kirlenmiş suların tarımda kullanımı tarım alanlarının da çinko ihtiva etmesine neden olur. Böylece çok düşük seviyelerdeki çinkonun belirlenmesi için ön-deriştirme veya ayırma işlemlerinin analitik belirlemede uygulanması gerekmektedir. Çinkonun belirlenmesinde, voltametri, alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) veya indüklenmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Genelde bu yöntemlerdeki çinko belirleme sınırı, FAAS için, 8.0 ng/mL Zn, GFAAS için 1 ng/mL Zn veya 0.05-1.3 ng/mL Zn ICP-AES için rapor edilmiştir Teres-Martos ve diğ. (2002).

Deniz suyundaki çinko seviyesi genelde eser miktardadır (0.003'ten 0.6 µg/L). Bu durum duyarlı cihazların kullanımını gerektirir. Bunun yanında yüksek tuzlu deniz sularında eser metal tayini hem spektroskopik hemde spektroskopik olmayan girişimlere neden olur. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ucuz olmasından dolayı geniş kullanımı olan analitik yöntemdir. Fakat çok düşük seviyedeki çinkonun deniz suyundan duyarlı tayini için yetersizdir. Bunun için özellikle yerinde ön-deriştirilmesi gerekmektedir. Çünkü deniz suyundan alınan örneklerin laboratuara gidene kadar ve tayin edilene kadar geçen süre içerisinde örneklerin asitlendirilmesi ile çeşitli kimyasal evrelerden geçmesi gerekmektedir buda analiz verimini düşürmektedir. Yerinde ön-deriştirme işlemi ile bu girişimler engellenmektedir Yebra-Biurrun ve Cespon-Romero (2006).

Çinko birçok gıdada ve çevrede bulunur. Bu durum çinko analizi için gereken doğal örneklerin kolaylıkla bulunmasını sağlar. Literatürde genel anlamda çinkonun belirlenmesi ve ön-deriştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ön-deriştirme yöntemlerinden biri olan iyon flotasyon yöntemi kullanarak, 2006 yılında Akl, fenantrakinon monofenil tiyosemikarbazon ile çinkoyu insan biyo-sıvısından ve farmasetik örneklerden zenginleştirmiş ve ayırmıştır (Akl, 2006).

Flotasyon teknikleri doğal sulardaki düşük derişimdeki ağır metallerin zenginleştirilmesi ve enstrümantal yöntemle tayini için geliştirilmektedir. Demir (III) oksit ve alüminyum (III) oksit gibi toplayıcılarla kolloidal çökelme flotasyonu veya ditiyokarbamat türevleri ile iyon flotasyonu ile çinkonun ayrılması hakkında birkaç makale vardır. Cundeva ve Stafilov, çinkonun ilk olarak kolloidal çökelek flotasyonu kullanılarak ön-deriştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde belirlenmesini çalışmıştır. Çinko için demir (III) oksit ve demir (III) tetrametilentiyokarbamatın ikisi kolloidal toplayıcı reaktif olarak kullanılmıştır. Demir (III) oksit ilk toplayıcı reaktif olarak ilk indüksiyon zamanında birlikte çökelme işlemi gerçekleştirilmiş, demir (III) tetrametilentiyokarbamat ise ön-deriştirilmenin geliştirilmesi için ikinci toplayıcı reaktif olarak kullanılmıştır Cundeva ve Stafilov (1997).

1.3. Örnek Alma Yöntemleri

Örnek alma yöntemleri önemlidir. Analizi yapılacak örneklerin kaynakları çok değişiktir. Örnekler cansız yada canlılardan alınabilir. Örnek, katı, sıvı, gaz olabilir. Homojen yada heterojen olabilir. Büyüklüklerine göre makro, meso, mikro, ultramikro düzeyde farklılık gösterebilirler. Ağırlığı 0.1 g dan büyük örnekler makro örnekler, 0.1-0.01 g aralığında örnekler meso, 0.01-0.001 g aralığındaki örnekler mikro, 0.001 g dan daha az olanlar ultra mikro örnek olarak tanımlanır.

Analizi yapılacak küçük bir örneğin, ana örneği temsil edebilmesi için tümünün karakteristiklerini içermesi gerekir. Başka bir deyişle ya homojen olmalıdır yada çok sayıdaki noktaların bir ortalaması olmalıdır. Çok sayıda noktadan alınan örnekler her zaman gerçek anlamda sağlıklı bir ortalamayı da vermeyebilir.

1.3.1. Katı Örnekler

Çok çeşitli katı örnekler bulunmaktadır. Örneğin, doğal kayaçlar, metaller ve kimyasal bileşiklerin büyük bir kesimi katıdır. Doğal kayaçlar gibi hem yapısal yönden hemde büyüklük yönünden heterojen olan örneklerden alınacak örnekler özel dikkat ve beceri ister. Yığının değişik noktalarından alınan örnekler önce kırıcılarda

kırılır, sonra değirmenlerde öğütülür ve elenerek belli bir büyüklüğe getirilir. Bu yığının da değişik noktalarından alınan örnekler karıştırılır ve bir agat havanda dövülür. Dövülmüş bu örnekten bilinen tartımlar alınarak analiz yapılır.

Örnek metalse, ya bir tornadan geçirilerek yada bir matkapla değişik noktalarını delerek, talaş halinde yada ince levha halindeyse küçük, küçük parçalara kesilerek örnek alınır. Katı örnekler nem çekici değilse ve havada bozunmuyorlarsa saklanmaları kolaydır. Eğer nem suyu saptanması isteniyorsa, örneğin bekletilmeden kurutulması gerekir.

1.3.2. Sıvı örnekler

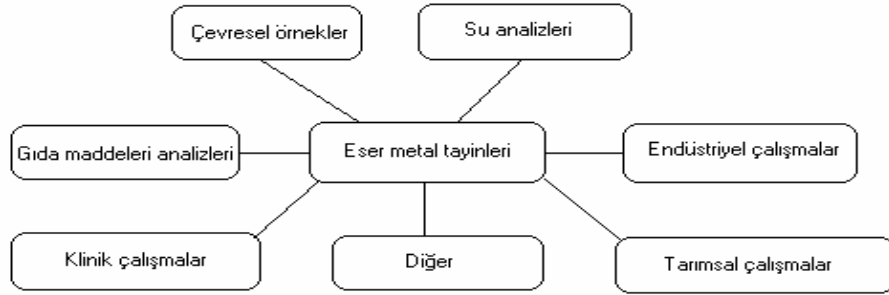
Sıvı örneklerin çoğu homojendir. Böyle örneklerin herhangi bir noktasından temiz bir pipetle örnek alınır. Akan sular, deniz suları homojen olmayan örneklerdir. Aynı noktada akan suların zamanla, deniz ve göl sularının derinlikle bileşimleri değişir. Derinlikle bileşimleri değişen sıvıların üst, orta ve alt kesimlerinden örnekler alınarak analizi yapılmalıdır. Hangi tarihlerde ve zamanlarda alındıkları belirtilmelidir. Eğer sıvılar asılı katı maddeler içeriyorsa önce süzme işlemi yapılır.

1.3.3. Gaz örnekler

Bunlar gaz büretleriyle alınırlar. Kimi zamanda belli hacimleri adsorplayıcı ortamlardan geçirilerek örnek alma işlemi gerçekleştirir (Tural, 2002).

2. ESER ELEMENT ANALİZİ

Eser yada çok küçük düzeydeki maddelerin saptanması kimyasal eser analiz olarak açıklanmaktadır. Eser madde, örnek olarak ele alınan karışım içerisindeki çok küçük düzeyde bulunan maddedir. Ancak çok düşük düzeyde olmasına rağmen karışımın birçok özelliklerini etkilemektedir. Eser analizle karıştırılan mikroanaliz, sub-mikroanaliz ve ultramikroanaliz, analizlenecek karışım ya da maddelerin miktar veya hacminin çok küçük olduğu anlamını taşımaktadır. Eser bileşen analizleri ise derişime göre eser (0,1- 100 mg/L) mikroeser (10^{-7} - 10^{-4} mg/L) ve nanoeser (10^{-10} - 10^{-7} mg/L) olarak sınıflandırılır Nişli ve Ertaş (2002).



Şekil 2.1: Eser element tayinleri (Cesur, 2004).

Eser element analizleri, çevresel örneklerde, su analizlerinde, endüstriyel çalışmalarda, klinik çalışmalar gibi birçok alanda gerçekleştirilmektedir. Eser elementler, eser maddenin ve analizin büyük bir bölümünü oluştururlar. Eser metal element analizleri, eser düzeydeki metal elementlerinin çoğu zehirli ve temel elementler olmasından dolayı biyolojik ve çevre örneklerinde izlenmesi gerekmektedir. Genel olarak eser elementler doğal ve bozulan sistemlerde çok düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalara zehirli etkisi olan elementler olarak da tanımlanır Nişli ve Ertaş (2002).

2.1. Eser Elementlerin Önemi

Eser elementler, çevresel konularla olan ilişkisinden ve insanların, hayvanların bitkilerin sağlığından dolayı önemlidirler. Eser elementler için esas düşünülmesi gereken şeyler, gerçek gereksinimi, hayati olmayan ve derişime bağı olan zehirliliğı, bu elementlerin hali (gaz, sıvı ve katı), pH, yükseltgeme indirgenme koşulları ve diğere faktörlerdir. Bazı durumlarda, gerekli olan derişim ile istenmeyen etkiler ve zehirlilik derişimi arasında çok küçük farklar bulunmaktadır. Elementin çevresel durumuna göre uygun değerlendirme, analiz ve uygun örneklemeye ciddi anlamda bağıdır. Tabii eser elementlerin analizleri, kirliliğı en aza indirilmesine büyük dikkat edilerek, uygun referans maddeleri kullanarak ve doğru analitik yöntem seçilerek gerçekleştirilir.

Eser elementlerin hem doğal ve hem insan tarafından yapılmış birçok kaynakları bulunmaktadır. Doğal kaynaklar olarak; hava tesiri ile etkilenen kayalar, volkanlar, deniz serpintileri, termal kaynaklar, göller ve nehir yatakları, bitkiler ve orman yangınları gösterilmektedir. İnsan tarafından meydana gelen kaynaklar ise, metal madenciliğı ve eriyikleri, kömür yanması, yağ ve odun, endüstri işlemleri, atık uzaklaştırma, tarımsal aktiviteler, motor lastikleri ve makine aşınmaları gibi kaynaklardır. Eser elementlerin, kaynağı veya kaynaklarını belli bir bölgede belirlemek bazen zordur. Bazen insan tarafından oluşturulan kaynaklara daha fazla önem verilmektedir. Br, Se, Sb gibi eser elementlerin en önemli kaynağı volkanik aktivitelerdir. Zn'nin ana kaynağı dökümhane, güç istasyonu, volkan, maya ürünü, bitki ve motor lastiğı aşınmaları gibi kaynağın örnek bölgeye yakınlığına bağı değişebilmektedir. Jeokimyasal çevrim kavramı; elementlerin bütün yeryüzündeki hareketliliğinin atmosfer de dahil olmak üzere bütün rollerinin mükemmel şekilde anlaşılmasını kapsar. şu bilinmelidir ki sistem dinamiktir statik değil ve biyokimyasal çevrim, eser elementlerin değerlendirilmesinde artık iyi tanınmaktadır (Swaine, 2000)

Aşağıda 26 eser elementin çevresel ilgisi dikkate alınarak bir tablo oluşturulmuştur. Tablo 2.1'de soldan sağa doğru elementlerin önemi ve belirli durumlardaki etki dereceleri azalmaktadır. Birçok elementin gerekliliğı ve zararlılığı unutulmamalıdır.

Tablo 2.1: Eser elementlerin çevresel ilgisi (Swaine, 2000).

I	II	III
As	B	Ba
Cd	Cl	Co
Cr	F	Co
Hg	Mn	I
Pb	Mo	Ra
	Ni	Sb
	Be	Sn
	Cu	Tl
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Bir karışım ve örnek içindeki eser düzeyin önemi gün geçtikçe daha etkin biçimde fark edilmekte, teknolojik ürün kaliteleri ve yeniliklerin bulunması, biyolojik davranış, çevresel olayların açıklanması yeni boyutlar kazanmaktadır Nişli ve Ertaş (2002).

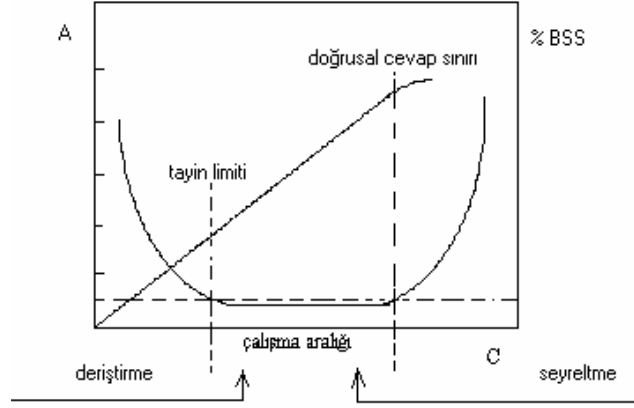
Biyolojik sistemlerde eser elementlerin rolü çok karmaşıktır. Eser elementlerin birçoğu zehirli olduğundan belli bir miktardan sonra canlılarda hastalıklara yol açmaktadırlar. Bundan dolayı eser elementler, çevre çalışmalarına ek olarak biyoloji, tarım ve tıp bilimlerinde, atmosfer, içme suları, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında sık sık analiz edilir. Bir numunedeki eser miktardaki safsızlık kimyasal özelliklerinin yanında elektriksel, manyetik, mekanik optik gibi fiziksel özellikleri de ciddi şekilde etkilemektedir. Bundan dolayı anorganik eser analizler endüstride ve bilimde çok önemlidir (Demirel, 2002).

Doğal minerallerin yapısına bağlı olan eser elementlerin türü ve miktarının bilinmesi, mineral oluşumu hakkında, mineralin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında, kristallitesinin bozunmaları gibi birçok sorunun cevaplanmasına yardımcı olmaktadır. Çünkü doğal yapıda bulunan eser elementler, mineralin birincil fiziksel ve kimyasal karakterini basitçe değiştirebilirler. Onların birçok yararlı uygulama alanlarında kullanılmasını sınırlandırırılar. Bundan dolayı mineral matrisindeki eser elementlerin belirlenmesinde uygun yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşır Stafilov ve diğ (2002).

2.2. Eser Element Analizlerinde Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

Eser element analizlerinde birçok spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (EAAS), alev atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-vis) veya indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) gibi yöntemler sıklıkla kullanılan yöntemlerdir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle analiz için eser elementlerin grup olarak ayrılması, yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile eser metallerin direkt tayini, çok düşük derişimlerinden ve matris girişiminden dolayı zordur ve bundan dolayı ön-derişirme yöntemi gereklidir. Eser element analizinde tayin edilecek elementin derişim değerleri AAS tayin sınırları içinde olmalıdır. Numuneye uygulanacak ön-derişirme veya seyreltme işlemleri ile ve standart çözeltilerden elde ettiğimiz kalibrasyon eğrisine bağlı olarak AAS daki çalışma aralığımızı belirlemekteyiz (Cesur, 2004).



Şekil 2.2: AAS'da tayin aralığı.

Işık enerjisinin atomlar tarafından absorplanmasını inceleyen spektroskopinin bu dalında genel olarak 10^{-2} - 10^{-3} mg/L duyarlıkta tayin olanağı vardır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygulama alanı spesifik olmasından dolayı son derece geniştir.

Eser element analizlerinde sıklıkla kullanılan diğer bir yöntem ise; indüktif eşleşmiş plazma (ICP) yöntemidir ve teknolojisi 1960'da ilk olarak görülmüştür. Bu yöntemde plazma kullanılarak bileşikler iyonlaştırılır. Örneğin bu yöntemle gerçekleştirilen arsenik analizi basit ve hızlıdır. Plazmanın yüksek sıcaklığı bütün arsenik türlerini atomlaştırır ve iyonlaştırır ve böylece alınan cevap tek bir pik halindedir. Diğer yöntemler gibi ön analiz işlemlerine gerek kalmaz. ICP yöntemi başka yöntemlerle birleştirildiğinde diğer yöntemler için gerekli olan örnek hazırlama basamağına ihtiyaç duyulmaz. Bu birleştirilmiş yöntemlerin duyarlılığı ve uygulanabilirliği çok yüksektir Hung ve diğ. (2004).

2.3. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Analizi yapılacak maddenin başka bileşenler içinden analizi doğal ve yapay örnekler saf olmadığı için zor gerçekleşmektedir (Terada, 1991). Çünkü diğer bileşenler, tayini gerçekleştirilecek madde için gerekli olan tepkimeyi etkileyebilir. Bu girişimleri gidermek için bir yada daha fazla ön işlem gerekmektedir. Olanak ölçüsünde girişim yapan türler maskelenerek tepkime vermeleri önlenebilir. Bu

amaçla maskeleyici başka bir deyişle bozucu etki yapan maddeyi kimyasal olarak bağlayarak analizin hatalı olmasını önleyen bir reaktif kullanılır. Sonuçta maskeleyme işlemi ile girişimci iyonun derişimi uygun bir reaktifle etkisiz olacağı düzeye düşürülmüş olmaktadır.

Bütün ayırma işlemleri genel olarak iki faz oluşumu ve maddenin bir fazdan diğer faza geçişi olarak düşünülebilir. Tayin edilecek madde fazlardan birinde ve bozucu etki yapan madde ise diğerinde toplanır. Bu iki faz birbirinden fiziksel yöntemlerle ayrıldığında girişimci maddenin derişimi tayin edilecek maddenin vereceği analize temel olan tepkimeleri etkileyemeyecek düzeye indirgenmiş olur Henden ve Yüksel (2002).

Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin makro, mikro-makro, mikro-mikro ayırma olarak üç ayrı uygulaması vardır. Makro ayırmada, istenen eser element çözeltide kalırken, diğer bileşenler çözeltiden ayrılmaktadır. Eğer analizi yapılacak eser element ayrılır diğerleri numunede kalırsa; mikro-makro ayırma işlemi gerçekleşmektedir. Mikro-mikro ayırma ise eser elementler diğer eser elementlerden ayrılmasıyla olmaktadır. Bu uygulamalardan özellikle mikro-makro ayırma eser element analizlerinde en çok kullanılanıdır. Birçok teknikte, önderiştirme basamağı ilgilenilen türün derişimini arttırmanın yanında girişim yapan diğer türleride uzaklaştırmaktadır.

Zenginleştirme işlemi tayin edilecek elementin derişimi, bu elementin tayin sınırının on katından az olduğunda gerçekleştirilir. Tayin edilecek maddenin ve diğer ana bileşenlerin bulunduğu ortama *matriks* denir. Birçok durumda, eser elementin bulunduğu ortamdaki diğer ana bileşenler eser element tayini üzerinde olumsuz etki yapar bu etkiye de matriks etkisi denir. Böyle ortamlarda gerçekleştirilen analizden, yeterli analitik duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin bile mümkün değildir. Eser elementlerin çoğu, analiz öncesi ana bileşenlerden (matriks) ayrılmalı ve sonra zenginleştirilmelidir. Analiz sırasında numuneye uygulanan zenginleştirme işlemi destile suya da aynı şekilde uygulanarak bir kör çalışması yapılmalıdır. Kör çalışmasından elde edilen değerde analiz sonuçlarından çıkarılmalıdır.

Ayrıca kimi zaman aynı eser element derişimine sahip olan farklı ortamlardaki eser element analizinde analitik sinyaller farklı büyüklükte olmaktadır. Bundan dolayı bağıl yöntemler olan enstrümental analizlerde standartların fiziksel ve kimyasal özellikleri mümkün oldukça numuneye benzetilmelidir.

Eser element analizinde birden çok ayırma ve zenginleştirme yöntemi olabilir. Yöntemlerin seçiminde, seçimlilik, ayırma verimi (geri kazanım), kapasite, ayırma hızı, basitlik ve ayrılan maddenin son hali gibi etmenler göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan ayırma verimi yani geri kazanım önemli ölçütlerden biridir. %R ile ifade edilir. Örneğin, ön-deriştirmeden önce elimizde M_o gramında numune, W_o gramında istenen element içeriyorsa ön-deriştirme sonrası M_f ve W_f olur. Bu durumda;

$$R = (W_f / W_o) \times 100 \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Kantitatif ayırmalar için amaç %100 verime ulaşmaktır. Ancak pratikte bu mümkün olmayabilir. İnorganik eser element tayinlerinde % 90 veya üzeri geri kazanımlar kabul görmektedir. Bundan dolayı yüksek ve değişmez bir geri kazanıma sahip yöntemler seçilmelidir. Ön-deriştirme veya zenginleştirme yöntemlerinde önemli bir diğer ifade ise zenginleştirme (ön-deriştirme) faktörüdür. Yukarıda ki örnek ele alındığında;

$$P = (W_f / W_o) \times (M_o / M_f) \quad (2.2)$$

ifadesi ile belirtilir. Numune içindeki eser elementin kaç kat deriştirildiğini vermektedir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır:

1. Eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi arttırılır.

2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Elçi, 2001).

Başka bir ifade ile eser analizlerdeki ön-deriştirme; belirleme sınırını düşürür, temsil edilen örneğin uygulama işlemini basitleştirir, kalibrasyonu kolaylaştırır ve çeşitli standart referans örneklerine ihtiyacı azaltır (Zolotov, 1978).

Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme, damıtma, birlikte çökme, iyon değiştirme, elektrokimyasal biriktirme, bulut nokta özütleme ve flotasyon gibi birçok ön-deriştirme teknikleri eser metal iyonlarının ön-deriştirme ve ayrılmasında genişçe kullanılmaktadır Bulut ve diğ. (2007).

2.3.1. Damıtma ile ayırma

Basit, kolay ve az kimyasal madde kullanılarak gerçekleştirilen damıtma ile ayırma işlemi, bir karışımdaki maddelerin yüksek sıcaklıklarda ayrı ayrı buharlaştırılması ve bu buharların yoğunlaştırılması temeline dayanır Henden ve Yüksel (2002).

İlave kimyasal madde, özel malzeme, analizci için bir ön tecrübe gerektirmez. Ancak, yüksek sıcaklıklarda kaplardan gelen kirlilik çok yüksektir, bunun yanında buharlaşma sırasında madde kaybı, yüzeye tutunan maddelerden kaynaklanan kayıplar ve işlemin yavaş olması da bu yöntemin olumsuzluklarıdır.

2.3.2. Özütleme ile ayırma ve zenginleştirme

Analitik uygulamalarda özütleme, genellikle girişimci maddeleri fazlardan birinde bırakıp, tayin edilecek maddeyi diğer faza seçimli olarak geçirmek amacıyla uygulanır. Üç çeşit özütleme işlemi yapılmaktadır.

- Ardışık yada kesikli sıvı-sıvı özütlemesi,
- Zıt akım sıvı-sıvı özütlemesi
- Sürekli özütleme

Özütleme işlemleri; çözgen seçimi, maddenin organik fazdan geri kazanılması ve özütleme seçimliliğinin artırılması gibi etmenler göz önünde bulundurularak yapılır Henden ve Yüksel (2002).

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımı belirli bir sıcaklıkta sabittir. Bu durum dağılma katsayısı ve dağılma oranı olarak iki ifade ile belirlenir. Dağılma katsayısı, aranan türün molar derişimlerinin oranıdır. Dağılma oranı ise analitik molar derişimlerinin bir oranıdır. Bu iki ifadenin net bir şekilde ayrılması önemlidir. Eser analiz uygulamalarında fazlardan biri su diğeri organik bir çözücüdür. Eser elementler çeşitli şelat oluşturucularla sulu fazdan organik faza geçirilmektedir ki bu işlem en sık görülen özütleme işlemidir. İşlemin başarısı sulu fazda az çözünen bir kompleks oluşumuna bağlıdır. Ancak bu yöntemin çok fazla kimyasal ve malzeme kullanımı, işlemin beceri istemesi gibi birçok dezavantajı da vardır.

Özütleme yöntemi eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Özütlemenin bir türü olan katı faz özütleme yöntemide etkili ön-derişirme yöntemlerindedir. İyon değıştirici reçineler, şelat oluşturucu reçineler ve aktif karbon gibi birçok katı faz burada kullanılmaktadır Minamisawa ve diğ. (2004).

Katı faz özütleme eser metal tayininde seçimliliği ve seçiciliği geliştiren analitik metottur. Katı faz özütleme tekniğinde katı faz olarak, aktif karbon, polisitiren bazlı reçineler, Amborsorp reçineleri gibi birçok değişik maddeler kullanılmaktadır. Son yıllarda şelat oluşturuçu reçinelerin eser seviyedeki metal iyonlarının ayırma ve ön-deriştirilmesinde çok kullanışlı oldukları kanıtlanmıştır. Sepabeads SP70 yüksek saflıktaki maddelerden üretilen aromatik sentetik adsorbandır. Alfa-Benzoinoksim, doğal sularda ve diğer örneklerdeki ağır metaller için spektrofotometrik bir reaktiftir. Katı faz özütleme, çözücü özütleme ve bulut nokta özütleme gibi ön-deriştirme tekniklerde şelat oluşturuçu olarak kullanılmaktadır Narin ve diğ (2007).

2.3.3. Elektrogravimetri ve elektrolitik ayırma

Elektrogravimetri ve elektrolitik ayırma, bir pile dışarıdan gerilim uygulayarak, elektrotlarda elektrokimyasal tepkime oluşturma ilkesine dayanır. En çok kullanılan yöntemlerden biri olan elektroliz farklı şekillerde gerçekleştirilebilir Henden ve Yüksel (2002).

2.3.4. Birlikte çökme ile ayırma

En eski ayırma yöntemlerinden biridir. Örnek ile girişim yapan türlerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Tek başına kullanıldığı gibi bazen kompleksleştirme ve değerlik değiştirme işlemleriyle birlikte kullanılır. Ayrılması istenen türlerin ayrı ayrı nicel olarak çökmesi, bunların çözünürlük çarpımlarına ve çöktürücü reaktifin denge derişimine bağlıdır. Çöktürme ile ayırma işlemleri; ana bileşenden birini yada birkaçını ortamdan uzaklaştırma amacıyla kullanılabilirdiği gibi, kimi eser bileşenleri ortamdan ayırma ve deriştirme amacıyla da kullanılabilir. Çöktürerek ayırmada çökmenin seçimli olması gerekir. Seçimliliği arttırmanın değişik yolları vardır.

- Ortamın asitliği kontrol edilerek ayırma yapılır.
- Çözgen değiştirilerek seçimlilik arttırılabilir.
- Maskeleyici iyonlarla seçimlilik arttırılabilir.
- Organik çöktürücüler kullanılabilir.

Eser analizde yaygın olan sorun, analizlenecek türün örnekteki ana bileşenlerden ayrılmasıdır. Böyle bir ayırma bazen bir çöktürme işlemine dayanabilir, ancak çöktürme ile eser elementin nicel ayrılmasında kolloid oluşumu, aşırı doymuşluk gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Bu nedenle bazen kullanılan çöktürücü ile çökelek oluşturan başka iyonlar katılarak birlikte çökme sağlanır. Katılan iyondan oluşan çökelek toplayıcı olarak da adlandırılır ve çözeltilerde bulunan ve çöktürülmek istenen eser miktardaki türü taşır Henden ve Yüksel (2002).

Birlikte çökme ve süzme işleminin birleştirilmesi özellikle su analizlerinde önerilen basit ve hızlı ön-deriştirme yöntemidir. Bütün birlikte çökme çökeleklerinin içinde, metal alkali ve alkali metallerin şelatları en ilgi çekici olanıdır. Çünkü çoklu-elementlerden eser geri kazanımı ve yüksek duyarlılık faktörü bulundurması mükemmeldir Elçi ve diğ. (1997).

2.3.4.1. Kompleksleştiriciler (Çöktürücü reaktifler)

Yeni reaktiflerin analitiksel işlemlerde kullanılması ve organik reaktiflerin aktivitelerinin gelişmesi artmaktadır. Organik bileşiklerdeki bazı atomik grupların; tuzların çözünürlüğüne ve rengine kesin etkisi büyük önem taşımaktadır. Organik reaktiflerin spesifikliğinin saptanmasında, reaksiyon ortamında özellikle atomik grupların belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Böylece bir reaktif asit çözeltilinde yüksek spesifiklik gösterirken bazik ortamda bu özelliğini ve doğal yapısını kaybedebilir. Ayrıca, analizi bozan iyonların derişimlerini düşürmek için belli bileşiklerin eklenmesi bazen sorunları giderebilmektedir. Anorganik analizlerde organik reaktiflerin önemi büyüktür ve birçok bileşik bu amaçla kullanılmaktadır (Feigl, 1936).

Ayırma ve önderiştirme tekniklerinde metalle kompleks oluşturacak bazı organik maddeler sentezlenmiştir. Bunlardan en çok kullanılanları ditiyokarbomat bileşikleridir. Ditiyokarbomatlar ağır metaller için çok sıklıkla rapor edilen kompleksleştiricidir çünkü sülfür gruplarının kuvvetli şelat oluşturma kabiliyeti vardır ve alkali ve toprak alkali metallerin dışındaki bütün metallerle suda çözünmeyen metal tuzları oluşturmaktadır Asan ve diğ. (2001). Sodyum

dietilditiyokarbomat (DDC) ve amonyum pirolidinditiyokarbomat (APDC) gibi ditiyokarbomatlar, metal komplekslerinin termodinamik kararlılığı sebebiyle eser elementlerin ayrılması, ön deriştirilmesi ve tayininde şelat oluşturucu olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

Literatürde metal-şelat çöktürücüleri ile ilgili bilgi içeren birçok işlem bulunmaktadır. Sodyum dietilditiyokarbamat, birçok metalle kararlı şelatlar oluşturur. Bu şelatlar bazı metal iyonlarını sulu çözeltilerden organik faza özütlemekte kullanılır Elçi ve diğ. (1997).

Ditiyokarbomat bileşiklerinin yapısında elektron verici kükürt atomları bulunur. Metal iyonları; ditiyokarbomat, ditizon gibi ligantlarla reaksiyona girdiğinde yüksüz şelatlar oluşur. Metal ditiyokarbomat komplekslerinin yüksek molar absorptiveleri, bunları eser metal analizleri için yararlı spektrofotometrik reaktifler yapar Tokaloğlu ve diğ. (2002).

Çoğunlukla metal-APDC komplekslerinin, mor-ötesi görünür bölge (UV-vis) spektrofotometrisinde ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde (FAAS) non-polar organik çözücüde özütlendikten sonra ölçümleri alınır. Çözücü özütleme tekniği zaman alıcı, yorucu ve çoğunlukla zararlı çözücü içerir. Bununla birlikte misel oluşturma sistemi UV-vis. spektrofotometrisinde uygun olarak kullanılmaktadır çünkü miseller sulu çözeltilerde kararlıdır ve optik geçirgenlikleri ile duyarlılığı artırır ve hazırlanması kolaydır Lee ve Choi (2000).

Hafniyum, demir, zirkonyum, lantan, nikel ve magnezyum hidroksitleri ve kobalt amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDTC), nikel dietilditiyokarbamat (DDTC), demir tetrametilenditiyokarbamat (TMDM), sitoza gibi birçok birlikte çöktürücü reaktif rapor edilmiştir Minamisawa ve diğ. (2004). Hekzametilenamonyum-hekzametilenadiocarbamat (HMA-HMDTC) reaktifi özütleme, birlikte çökme gibi birçok ayırma yönteminde kullanılan en bilinen reaktiftir. HMA-HMDTC ile $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ tepkimeye girdiklerinde $Fe(HMDTC)_3$ ürünü elde edilmektedir ve bu toplayıcı reaktif çinkonun flotasyonunda başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Buradan

yola çıkılarak kurşun tayininde bu toplayıcı reaktif denenmiştir ve başarılı çökelek oluşturulmuştur Pavlovska ve diğ. (1997).

2.3.5. İyon değiştirme ve iyon değiştiriciler ile ayırma

Çözeltideki iyonlar ve çözünmeyen bir katının yüzeyindeki benzer işaretli iyonlar arasındaki değiştirme dengesi temeline dayanır. Bu ortamdaki çözünmeyen katı maddeler, yüksek moleköl ağırlığına sahip doğal veya yapay maddelerdir. Bu maddeler kimyasal yapılarına bağlı olarak anorganik veya organik olabilir. İyon değiştiricilerle ayırmalar özellikle analitin yükü ile bozucu etki yapan iyon veya iyonların yükleri zıt olduğunda etkilidir. İyon değiştiriciler çok sayıda iyon içerirler. Katyon değiştirenlere katyonik, anyon değiştirenlere anyonik iyon değiştiriciler denir.

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki metotla yapılmaktadır. Bunlar; beç (kesikli) yöntemi ve kolon yöntemi.

a) Beç (kesikli) yöntemi

Bu yöntemde iyon değiştiriciler eletrolit çözelti ile uygun bir kapta iyon değişim dengesi oluşana dek çalkalanır ve sonra iyon değiştirici santrifüjlenerek yada süzölerek ayrılır. Ayrılan çözelti ve başlangıç çözeltisi uygun yöntemlerle analizlenir Yüksel ve Arda (2002). Bu yöntemin birçok dezavantajı vardır. Bundan dolayı genelde ön-denemeler ve deneysel koşulların saptanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitler üzerinde de bu yöntemle yapılan çalışmalar vardır.

b) Kolon Yöntemi

İyon değiştirici bir reçinenin veya katının kolona yerleştirilmesi ve numune çözeltisinin bu kolondan geçirilmesini temel alır. Bu yöntem birçok analitik uygulamada kullanılmaktadır. İşlemin başarısı, uygun pH seçimi, uygun çözücü ve iyon değiştirici seğimine bağlıdır. Hem ayırma hem de büyük oranda ön-deriştirme sağlayabilmektedir. Fazla örnek miktarına ihtiyaç yoktur. Ancak iyon değiştirici

olarak kullanılan malzemenin az kapasiteye sahip olması gibi dezavantajı bulunmaktadır.

Kolon yöntemini kullanarak yapılan metal tayini çalışmaları literatürde çoktur. Veni ve diğ., Dowex 50W-X8 reçinesine 2-amino-benzentiol yükleyerek kolona yerleştirmiş ve toplam krom miktarını diğer uygun parametreleri kullanarak belirlemiştir (2006). Soylak ve diğ., sofrta tuzundaki bazı ağır metallere amberlit XAD-1180 reçinesi kullanarak kolon ön-deriştirme ve ayırma işlemini uygulamışlar ve atomik absorbsiyon spektrometresinde tayin etmişlerdir. Bu işlem için en uygun pH, örnek hacmi gibi analitik şartlar şelat oluşturucu reaktif kullanılmadan belirlenmiştir (2002). Doğal sularda ve kale bitkisinde mangan, demir, kobalt, bakır, kadmiyum, çinko, kurşun, ve nikel iyonları Amberlit XAD-2000 reçinesi içeren kolon kullanılarak basit ve duyarlı ayırma ve ön-deriştirme yöntemi ile belirlenmiştir Bulut ve diğ. (2007).

2.3.5.1. İyon değiştirici olarak zeolitler

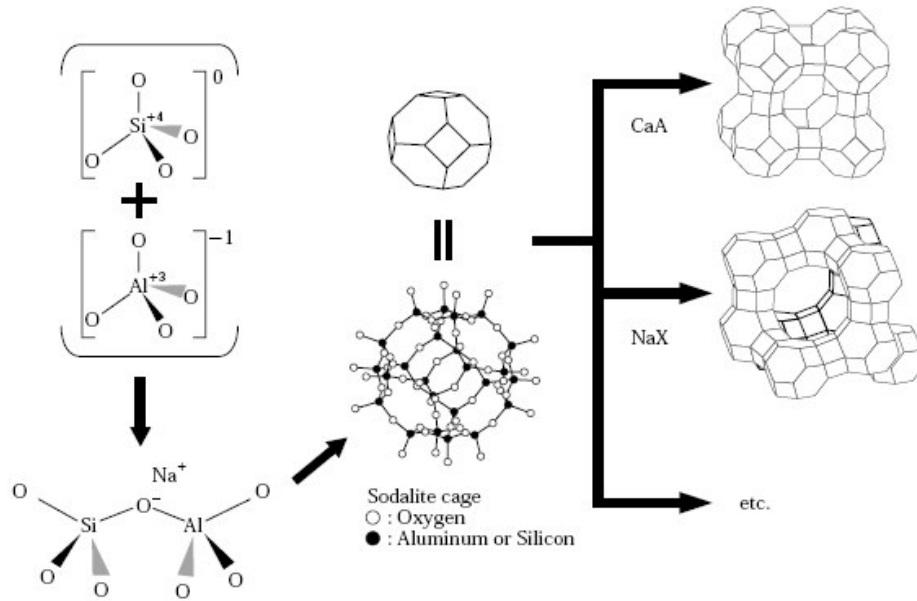
İnorganik iyon değiştiriciler olarak doğal (killer, zeolit mineralleri, vb.) ve sentetik (sentetik zeolitler, metal oksitler, asit tuzları, vb.) bileşikler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.

İnorganik katıların yüzeyleri organofonksiyonel gruplarla modifiye edilmektedir. Silika jel, yüzeyinde dağılmış halde bulunan silanol grupları ve içteki siloksan gruplarından oluşan amorf anorganik polimerdir. Silika jeldeki silanol grupların aktif hidrojen atomları organosil grupları içeren reaktiflerle tepkimeye girme yetisine sahiptir. Bunlar, bazı anorganik desteklere organik doğası verirler. Kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel heterojen kataliz, iyon değişimi, kromatografide sabit faz olarak, enzim katalizi, biyoteknoloji, elektrokimya ve metal iyon ön-deriştirilmesi gibi kimyanın birçok alanında kullanılabilir Roldan ve diğ. (2005).

Zeolitlerin iyon değiştirici olarak ticari kullanımı, suyun yumuşatılmasındaki kullanımı ile sınırlandırılmıştır ve sulu çözeltilerden ağır metallerin

uzaklaştırılmasındaki etkileri gerektiği kadar takdir edilmemiştir. Katı fazdaki bir iyonik maddenin sıvı fazdaki ağır metal iyon ile iyon değişimi uygulamanın basitliği sebebiyle ilgi çekici bir yöntemdir. Sentetik alüminosilikat zeolitleri etkili bir gözenekli katı değişim ortamı olarak davranırlar. Keane 1998 deki çalışmasında, sulu ortamlardan nikel yada bakır yada nikel/bakır karışımlarının uzaklaştırılmasında zeolit Y yi katı faz olarak değerlendirmiştir (Keane, 1998).

1756 yılında Cronstedt tarafından, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı “kaynayan taş” olarak isimlendirilen zeolitler alkali ve toprak alkali kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanırlar. Genellikle doğal ve sentetik zeolitler mikro gözenekli kafeslere sahiptirler. Kafes yapıları AlO_4 ve SiO_4 dört yüzlü yapıların oluşturduğu ağ ile meydana gelmektedir. Bütün oksijen iyonları iki dört yüzlü yapının arasında paylaşılmaktadır (Wang, 2004).



Şekil 2.3: Zeolit yapısının oluşum mekanizması Takahashi ve Fuji (2002).

Genel formülleri $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ şeklinde gösterilir. Su molekülleri ve katyonlarla değişimi yapabilen boşluklara sahip yapılardır. Bu boşluklar aralarında birleşerek yukarıda sözü edilen kanalları oluştururlar. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Kimyasal bileşimleri ve gözenek boyutlarındaki düzenle zeolitlerin özellikleri önemli olmuştur.

Zeolitlerin gözenek boyutları halka açılımındaki T (Si^{4+} ve Al^{3+}) atomlarının sayısı ile belirlenmektedir. 8, 10, 12 T atomları ile kısaltmalar, küçük (8-üyelik halka), orta (10-üyelik halka) ve geniş gözenekli zeolit (12-üyelik halka) şeklinde sınıflandırılır. Bu gözenekler her üç yönde genişleyebilirler. Si/Al oranı zeolitler için önemli karakteristik özelliktir. Zeolitler, düşük Si/Al oranlı zeolitler ($1 \leq \text{Si/Al} < 2$), orta Si/Al oranlı zeolitler ($2 < \text{Si/Al} \leq 5$), yüksek Si/Al oranlı zeolitler ($\text{Si/Al} > 5$) ve saf silika moleküller elek olarak sınıflandırılırlar. Si/Al oranı azaldıkça iskelet yapısındaki yükü dengelemek için daha fazla miktarda katyona ihtiyaç duyulmaktadır. Si/Al oranı arttığında, asit direnci, termal kararlılık ve hidrofobiklik artmaktadır ancak katalitik aktivite ve iyon değiştirme kapasiteleri düşmektedir (Wang, 2004).

Zeolit A ve X ilk sentetik zeolitlerdir. “Bu zeolitlerin geniş kristal büyümelerine 1965’te Henisch ve 1967’de Ciric tarafından çalışmaya başlanmıştır. Sentetik ortamın yüksek viskozitesi sistemdeki difüzyon davranışını etkilemektedir. Alüminat ve silikat besleyicilerinin arasındaki tepkimeyi, çekirdekleşme ve kristal büyümesinin her ikisi için yavaşlatmaktadır. Bu çalışmalarını takiben, Charnell trietanolamini (TEA) zeolit A ve X’in geniş kristal oluşumuna destek, katkı maddesi olarak kullanarak kendi yöntemini 1971’de geliştirmiştir. Bu işlemde, zeolit A kristalleri 60 μm ’ye kadar, Zeolit X kristalleri 100 μm ’ye kadar, TEA varlığında sodyum alüminat ve sodyum silikattan sentezlenmiştir. TEA’nın tepkime ortamında yalnızca viskoziteyi etkilemediği aynı zamanda tepkime çözeltisinde alüminyum şelatları oluşturan kompleks oluşturucu ligand olarak da etkilediğini Thompson, Sacco ve diğ., tarafından Al-NMR kullanarak belirlemişlerdir. Charnell yönteminin yanında farklı çözücüler veya organik katkıları kullanılarak veya kullanılmadan pek çok yöntem incelenmektedir” Yang ve diğ. (2006).

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. Ancak Bronsted asit özelliği kaybolur Lewis asidi gibi davranır (Huheey, 1993). Bu durum zeolitlerin moleküller elek ve asit katalisti olarak kullanımını sağlamaktadır. Zeolit tamamen kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su, amonyak, civa buharı veya başka malzeme alabilir. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolit molekül yapısının uygun olması

gerekir. Zeolitler bu özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak kullanılırlar. Zeolitlerin diğer ayırt edici özelliklerinden biri de iyon değişimi olayını gerçekleştirebilmeleridir. Zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayına *iyon değişimi* denir. (Kibaroglu, 2007).

Genel olarak zeolitlerin önemli karakteristik özelliklerini aşağıdakiler gibi sıralayabiliriz:

- Katyon değişim özelliği
- Pencerelerden geçmesini sağlayarak moleküllerin geniş iç alanına adsorblanmasını mümkün kılması
- Katı asit katalisti olabilmesi.
- Moleküler elek olarak kullanılması (çünkü tektip pencere büyüklüğüne sahiptir).
- Uygun sıcaklık ve pH da kararlı olmasıdır (CATC, 1998).

2.3.5.2. Zeolitlerin kullanım alanları ve yapılan çalışmalar

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerinin gözenek yapısı zeolitlere tüketici ürünlerden endüstriyel işlemlere kadar oldukça geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır (Toby, 2001).

Sentetik zeolitler, kendilerine özgü yapı özelliklerinden dolayı adsorbsiyon, iyon değiştirme ve ayırma süreçlerinde çokca kullanılmaktadır. Bunun yanında, sentetik zeolitler, katalist ve deterjan yapıcılar ve hava temizlemede ve gaz yumuşatma gibi saflaştırma süreçlerinde kullanılmaktadır. Sentetik zeolitler, nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi bazı asitlerde çözünmektedir. Çünkü yapıları alüminyum oksit ve silisyum oksitten oluşur. Buna rağmen eser metal iyonların önderiştirilmesinde sentetik zeolitlerin kullanışlı maddeler gibi düşünüldüğü birkaç makale bulunmaktadır. Çözünmüş sentetik zeolit içeren asit çözeltisi, eser metal içeren su örneğine eklendiğinde, alümino-silikat amorf çökelekler oluşur ve metal iyonları örnek çözülden bu çökelekler içinde deriştirilmektedir Minamisawa ve diğ. (2004).

Sulu radyoaktif atık çözeltilerinden sezyum ve stronsiyum uzaklaştırmak için hazırlanan zeolit A'nın kation değiştirme özelliği kullanılmaktadır. Başlangıç metal derişimi, temas zamanı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri El-Rahman ve diğ., tarafından incelenmiştir (2006).

Zeolit minerallerinin özellikle iyon değiştirme ve adsorbsiyon yapabilmeleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanılması artmaktadır. Örneğin;

- Radyoaktif atıkların temizlenmesi,
- Atık suların temizlenmesi,
- Baca gazlarının temizlenmesi,
- Petrol sızıntılarının temizlenmesi
- Oksijen üretimi,
- Çöp depolama alanları

gibi işlemlerde çok sık kullanılmaktadır.

Ayrıca dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, petrol ve kömür yanında, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklardan karşılanmaya çalışılmakta olduğundan, bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında da doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır. Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO₂'nin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (ROTA Madencilik, 2006)

Doğal zeolit olan klinoptil, yüksek yüzey alanına sahip klinoptil-demir oksit sistemi sentezlemek için kullanılmıştır. Klinoptil-demir oksit zeoliti ise içme sularındaki Mn (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Doğal klinoptil demir nitrat çözeltisiyle kuvvetli bazik ortamda temas ettirilerek klinoptil-demir oksit oluşturulmuştur. Oluşturulan yeni zeolitin Mn (II) adsorbsiyon kapasitesinin diğerinden daha fazla olmasının, zeolit yüzeyine yerleşen demir kümelerine, yüzey negatif yükünün yüksek olmasına ve yüksek spesifik alana bağlı olduğuna belirtilmiştir (Doula, 2006).

Bilindiği gibi çok miktarlardaki kömür ucucu küllerinin çevreye zararlı etkileri bulunmaktadır. Kömür uçucu külünden saf ve kenar boşlukları olan zeolit 4A hazırlanmıştır. Ticari zeolit 4A ağır metal adsorbsiyon performanslarını karşılaştırmak için kullanılmıştır ve kömür uçucu küllerinden sentezlenen zeolit 4A'nın sulu çözeltideki ağır metal karışımının uzaklaştırılmasında ticari zeolit 4A kadar etkili olduğu Hui ve diğ., tarafından incelenmiştir (2005).

Gerçek endüstri atık sularından 98% Ni ve Zn ve 94% ten yüksek P'un uzaklaştırılması, 50 mg/L zeolitin ve 0,5 mg/L Al³⁺'ün gerçek atık sulara eklenmesiyle ve Ca(OH)₂ ve NaOH ile pH 10 da sabitlenmesiyle başarılmıştır. Deneyler serisindeki olgular olası bir açıklamayı göstermektedir ki atık sulardaki iyonların pH ayarlanmasıyla hidroksit yapılarını oluşturduklarıdır ve sonra alüminyum hidroksit, hidroksit türlerini adsorbe eden zeolit taneciklerini örebilmektedir ve hızlı çökmeye neden olacak görünür zeolit taneciklerin boyutunu arttırmaktadır. Bu çalışma atık sularındaki Ni, Zn ve P iyonlarının çoğunlukla doğal zeolit eklenmesiyle uzaklaştırılırken birbirleri ile olan ilişkilerini belirlemek için atılmış ileri bir adımdır Otsuki ve diğ. (2004).

2.3.5.3. Zeolitler üzerinde gaz adsorbsiyonu

Zeolitler gaz adsorblama işleminde ilgi çekicidirler. Çünkü kafeslerin çapları ve kanallar kontrol edilebilir, valans durumu ve değişebilir katyonların boyutu değiştirilerek, iyon-değişimi özelliğinden istifade edilebilir. Böylece zeolitlerin mevcut boş alanlarının, olası bağlanma yerlerinin kimyasal doğası ve gözenekli alanlara hidrojen moleküllerinin alınmasının doğrudan kontrolü mümkündür. Zeolitler gibi mikro gözenekli maddeler hidrokarbonların ayrıştırılması ve gazların adsorblanması için daha uygun olmalarına rağmen, bu maddelerin hidrojen adsorbsiyonu özellikleri üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu uygulamalar (Ar, Xe, Kr ve N₂) gazların zeolit maddeleri üzerindeki adsorbsiyonu hakkında hem teorik hem de deneysel çalışmalar için teşvik edici olmuştur Langmi ve diğ. (2003)

Oda sıcaklığında yada 200 °C üstündeki sıcaklıklarda, zeolitlerin az miktarda hidrojen depolayabildiği rapor edilmiştir. Çok düşük sıcaklıklarda, göreceli olarak

daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine ulaşılabilir. Ağ yapısının ve değişebilir katyonların hidrojen adsorbsiyonundaki rolünün incelenmesi için Langmi ve diğ., alkali metal ve toprak alkali metal katyonları içeren X, Y, A ve Rho zeolitlerinin hidrojen depolama kapasitelerini çalışmışlardır Langmi ve diğ. (2005).

Triebe ve Tezel, karbon monoksit, karbon dioksit, azot ve nitrik oksitin moleküler elekler üzerindeki adsorbsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada H-mordanit, zeolit 4A ve 5A, doğal kilinoptalit ve bir aktif karbon moleküler elek olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak kilinoptalitin gaz saflaştırılmasında özellikle eser-gaz uzaklaştırılmasında etkin kullanımı olduğu belirlenmiştir (1995).

Querol ve diğ., İspanya'nın kuzey batı bölgesinden elde ettikleri Meirama uçucu külünden özütlenmiş silika ile 4A-X zeolitlerini meydana getirmişlerdir. Bu zeolit karışımının CO₂, SO₂ ve NH₃ gazlarının adsorbsiyon kapasitesinin kayda değer nitelikte olduğunu belirtmişlerdir (2002).

2.3.6. Flotasyon

Flotasyon, sulu çözeltilerde gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyinde askıda kalan maddelerin yüzdürülmesi işlemi olarak tarif edilir. Genel olarak, yüzen madde hidrofobik olmalı ve bu yüzden baloncuklara tutunmalıdır. Eğer hidrofilik ise, flotasyondan önce uygun yüzey aktif madde eklenerek hidrofobik hale getirilir. Dolayısıyla bu tekniğin uygulanabilirliği çok geniştir. Yüzyılın başından beri flotasyon, maden endüstrisinde değerli cevherlerin eldesinde yoğun olarak kullanılmıştır. İyon flotasyonu gibi yeni teknikler ise son yıllarda geliştirilmiştir. 1966 da bu teknik ilk olarak eser element analizleri için ön-deriştirme olarak uygulanmıştır.

Günümüzde bu teknik aşağıdaki gibi iki sınıfa ayrılabilir,

- 1) Çökelti flotasyonu: Organik yada anorganik çökelti, zıt yüklü yüzey aktif madde iyonlarının yardımı ile yada yardımı olmadan yüzdürülürler. Genel olarak düşük mg/L seviyesindeki eser iyonların, miktar olarak az miktarda toplayıcı çökeltiyle hızlandırılarak çökmesi sağlanır.

- 2) İyon flotasyonu: Genellikle düşük mg/L seviyesindeki kompleks iyonlardan oluşan eser iyonlar, iyonların zıt yüküne sahip yüzey aktif madde iyonlarının yardımı ile yüzdürülürler Mizuike ve Hiraide (1982).

Kolloid çökeltme flotasyonu yüksek zenginleştirme yöntemlerinde kullanılmaktadır. Kolloid çökeltme flotasyonu diğer geleneksel taşıyıcı çöktürme tekniklerinin avantajını içerir. Çöktürme ön-deriştirme yöntemi, daha fazla süzme ve ana sıvıdan toplayıcı çökeleği ayırmak için santrifüj zamanı sorun yaratır. Bu güçlük kolloidal çökeltme flotasyonu ile giderilir. Katı çökeleği sulu fazdan ayırmak için hava kabarcıkları kullanılması kolay ve hızlı bir metottur Stafilov ve diğ. (2000).

Başarılı flotasyon için göz önünde bulundurulması gereken önemli deneysel faktörler, aşağıda kısaca verilmiştir.

- 1) Çökeltiler: Hacimli, toplanan çökeltiler istenir, çünkü pek çok küçük gaz baloncukları, çatlaklar arasındaki boşluklara ve çökeltilerin yüzeylerine, yeterli şekilde yüzeyde kalabilmeleri için yakalanırlar.
- 2) Gaz baloncukları: Çapı 0.5 mm altında olan baloncuklar istenir, çünkü bunlar toplanan çökeltiler tarafından kolayca yakalanırlar ve çözelti yüzeyinde kararlı bir köpük tabakası oluştururlar. Metanol, etanol ve aseton gibi sulu bir örnek çözeltisine eklenen organik çözücüler, yüksek sayıda küçük baloncuk eldesi için gereklidir. Çünkü bu çözücüler, gaz baloncuklarının birleşmesini engeller.
- 3) Çözeltinin pH'sı: En uygun pH aralığı, istenen eser iyonların nicel çökeltmesi ve toplanan çökeleklerin flotasyonu bakımından seçilmelidir.
- 4) Yüzey aktif maddeler: Çöken yüzeylerin zıt yüküne sahip yüzey aktif madde iyonları, yüzeyleri hidrofobik yapmak için kullanılırlar. Yüzey aktif maddeler genellikle etanolde çözünürler ki etanol küçük gaz baloncuklarının oluşmasında etkilidir.

Bu yöntemde genel olarak, sulu çözeltideki eser elementler küçük miktarda anorganik veya organik toplayıcı çökeleklerle nicel olarak, yüzey aktif maddelerin yardımıyla veya yardımı olmadan kabarcıklarla yüzdürülür. 100-1000 mL örnek çözeltileri için 10-100 mg toplayıcı çökelekler kullanılır. Yüzey aktif maddeler

köpükler oluşturarak çökeltilerin çözelti yüzeyinde yüzdürülmesinde önemli rol oynarlar Mizuike ve Hiraide (1982).

Anorganik çökeleklerin yüzey aktif maddeler kullanılmadan yüzdürülmesi bazen mümkündür. Örneğin, demir (III) hidroksit çökeltisi küçük miktarda metil sellosol (% 1) kabarcıklarıyla veya katı parafın (erime noktası: 56-58 °C) etanol çözeltisine (65 °C) ilave edilerek elde edilen kabarcıklarla yüzdürülür. AAS yöntemiyle direk tayin edilemeyen çok düşük derişimlerdeki eser elementler flotasyon tekniğı kullanılarak tayin edilebilmektedir.

Bütün sıvı-sıvı özütleme, iyon değışimi, birlikte çökelme gibi ön-derişirme metotları içinde flotasyon yönteminin basit olduğı kanıtlanmıştır. Geniş hacimlere sahip örneklerle çalışılması ve reaktiflerden ve zamandan tasarruf sağlanması önemli avantajlarındandır Stafilov ve Cundeva (1998).

Zenginleşme süresinde analit bu toplayıcı çöktürücülerle birleşerek kolloidal yapılar oluştururlar. Sonra, kolloidal çökelek ana çözeltiden süzme ve santrifüjleme işlemi ile ayrılmaktadır. Çökeleğın çözülmesinden sonra analit çözeltiye alınır ve AAS ile ölçülür. Bununla birlikte, birçok sorun bulunmaktadır. İlk olarak çökeleğın ana çözeltiden süzme ve santrifüjleme işlemi ile ayrılması önemli zaman almaktadır. İkinci dezavantajda, araştırılan örnek çözelti hacminin 0.5 L'ye sınırlanması ve düşük zenginleştirme faktörünün olmasıdır. Bu rahatsızlıkların giderilmesi için süzme ve santrifüjleme işlemlerinin yerine flotasyon yönteminin kullanılmasıdır. Flotasyonla ön-derişirme işleminin en büyük avantajı hızlı ve birçok eser element için mükemmel geri kazanım sağlanmasıdır. Ayrıca flotasyon için gerekli malzemelerde ucuz ve kolay bulunabilmektedir. Küçük miktarda yüzey aktif madde ve küçük hava kabarcıkları doğru flotasyonun gerçekleşmesi için gereklidir ve yüksek kör değerlerinden meydana gelen kirlilik riskine izin vermemektedir. En büyük avantajlarından biride geniş hacimli örnek çözeltilerden yüksek ön-derişirme faktörü ile eser düzeydeki metalleri ayırabilme kabiliyetidir

Ağır metallerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlemeden önce ön-derişirme ve ayırma için kullanılan flotasyon tekniğı büyük ilgi çekmektedir.

Kolloidal çökeltme flotasyonu için demir(III) oksit hidrat ilk toplayıcı olarak kullanılmaktadır. Bu tür analitik ayırmada en uygun olanı ve birçok elementin ayrılmasında en sık kullanılan toplayıcıdır. Bunun yanında demir, tetrametilenditiyokarbamat ve heksametilenditiyokarbamatla birleşerek oluşturduğu kompleksler de flotasyon amacı için çokça kullanılır. Bu toplayıcı reaktifler demir dışındaki birçok metalin ön-deriştirilmesinde kullanılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmişlerdir Cundeva ve diğ. (2000a).

2.3.6.1. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif madde (sümfaktant) ismi sabun, deterjan, emülsiyon oluşturan maddeler, ıslatıcı maddeler için kullanılan genel bir isimdir. Yüzey aktif maddeler suda çözünebilen polar lipidlerdir. Hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlarının olmasından dolayı birçok bilimsel çalışmalar için uygunluk gösterirler. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur. İyonlar, su dipolleri ile onların elektrostatik çekimi nedeniyle su için kuvvetli ilgiye sahiptirler ve oldukça uzun hidrokarbon zincirlerini su dipolleri ile çözelti içine çekebilir. Bunlar çoğunlukla içerdikleri hidrofilik grupların tiplerine göre anyonik, katyonik, amfoter veya non iyonik olarak ayrılırlar. Aşağıdaki tabloda bazı yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler bulunmaktadır.

Tablo 2.2. Bazı yüzey aktif maddeler

Anyonik
Sodyum stearat, sodyum oleat, sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil benzen sülfonat
Katyonik
Dodesilamin hidroklorür, Hekzadesiltrimetil amonyum bromür
Non-İyonik
Poliyeten oksit, Sorbitan esterleri, Polioksietilen sorbitan esterleri, Triton X-100
Amfoterik
Dodesil betain, dodesil dimetil amonyum oksit, kokoamido propil betain

Yüzey aktif maddelerin iki önemli özelliği bilimsel çalışmalar için önemlidir. Bunlar kritik misel derişimi ve misel molekül ağırlığıdır. Kritik misel derişimi yüzey aktif madde moleküllerinin misel oluşturmak için kullandığı monomer derişimidir. Her bir yüzey aktif madde misellerinin karakteristik molekül ağırlıkları vardır.

Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısmı çoğunlukla iyonik gruptur. Aynı zamanda suya kuvvetli ilgi (afinite) gösteren non iyonik hidrofilik gruplara sahip olabilirler. Örneğin, polietilen oksit zincirinde her bir monomer birimi su için çok az bir ilgi gösterir ancak poli zincirinde bu birimlerin bir kaçının toplam etkisi su için kuvvetli bir ilgi oluşturur Lee ve Choi (2000).

Yüzey aktif maddelerin kritik misel derişimi üzerinde oluşturdukları miseller sonucu, yüzey aktif maddeler çözünmeyen organik maddeyi misel yapının merkezine iletme yoluyla çözebilir. Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin dengesi çözünmenin yerini belirler, miselin yüzeyine yakın kısımdan iç kısma doğru her hangi bir yerde olabilir (Balıkesir Üniversitesi, 2008).

Ayrıca yüzey aktif maddeler sık sık teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak adlandırılır. Anyonikleri fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Katyonikler pahalıdır, fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları onları bazı uygulamalar için kullanışlı yapar. Non iyonikler de beğenilen avantaj hidrofilik ve hidrofobik grupların uzunluklarının değiştirilebilmesidir.

Katyonikler, anyonik ve non iyonik yüzey aktif maddelere göre UV-Vis spektrofotometrisinde metal iyonları belirlemede daha az kullanılmaktadır. Çünkü bir metal iyonu katyondur ve bir metal iyonu ile katyonik yüzey aktif madde arasında elektrostatik çekim yoktur ve kompleks oluşum işlemi gerçekleşmez. Bununla birlikte, polietilen oksit zincirine sahip non iyonik yüzey aktif maddeler sulu çözeltide diğer non iyonik yüzey aktif maddelere göre daha çok çözünürler.

2.3.6.2. Flotasyonla yapılan çalışmalar

Kromit parçacıklarının flotasyonunda sodyum dodesil sülfatın (SDS) ve setil trimetil amonyum bromitin (CTMAB) toplayıcı olarak kullanımındaki parametrelerin etkisi Feng ve Aldrich tarafından incelenmiştir. CTMAB toplayıcı olarak kullanıldığında pH yaklaşık 11 civarında iken kromit geri kazanımının 95.6% ve SDS toplayıcı olarak kullanıldığında yine aynı pH larda kromit geri kazanımının 98.4% olduğu bulunmuştur (2004).

Kobalt (III) heksametilenditiyokarbamat ile Makedonya ve Türkiye'deki doğal sulardaki talyum iyonu basit, doğru ve hızlı bir yöntem olan flotasyon ile Zeeman elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir (Bundalevska ve diğ. 2005). Kolloidal çökeltme flotasyonu, sağlam, hızlı ve ucuz olması ile ağır metallerin numune matriksinden kolayca ayrılmasını ve deriştirilmesini sağlamaktadır. Deniz suyundaki Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn ve Tl iyonlarının AAS da okunmadan önce ayrılması ve deriştirilmesi kolloidal çökeltme flotasyonu yöntemiyle kobalt heksametilenditiyokarbamat toplayıcı reaktifi kullanılarak gerçekleştirilmiştir Koyuncu ve diğ. (2004). Kobalt(III) heksametilenditiyokarbamat, sulardaki nikel, demir ve kurşun iyonları için ön-deriştirilmede toplayıcı reaktif olarak AAS de belirlemeden önce flotasyon yönteminde kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Yüksek geri kazanım, kısa süreli işlem, az miktarda kimyasal kullanımı ve ucuz donanımların kullanımı yöntemin avantajlarıdır Ay ve diğ. (2004). Çökeltme flotasyonu yöntemi ile florür içeren yarı iletken üretimindeki atık sulardan florürün belirlenmesi çalışılmıştır Huang ve diğ. (1999).

Demir iyonunun belirlenmesi için toplayıcı olarak kurşun heksametilenditiyokarbamat kullanılması araştırılmıştır. Çalışma çözeltisinde kurşun heksametilenditiyokarbamatın bulunması, katı fazın hidrofobik özelliğini arttırmakta ve hava kabarcıkları süresince demirin sudan ayrılmasına yardım etmektedir. Bu toplayıcı maddenin yüksek hidrofobik olma özelliği kısmi potansiyel değerlerinden kanıtlanmıştır Cundeva ve diğ. (2000a).

Stafilov ve Cundeva, talyum(I) ve (III) ün sıvı çözeltilerden koloidal çökelme flotasyonu ile ön-deriştirilme işlemini demir(III) oksit ve demir tetrametilditiyokarbamat ile gerçekleştirmişlerdir. Demir tetrametilditiyokarbamat ikinci toplayıcı reaktif olarak kullanılmıştır bu da talyumun sudan ayrılmasını geliştirmiştir. Ditiyokarbamat çökeleğin hidrofobik özelliğini arttırmaktadır bu durum başarılı flotasyon için en önemli bir kriterdir (1998).

2.3.7. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, bir ara yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanabilir. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımla adsorbsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorblayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorbsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorbsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorbsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorbsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorblama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorbsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için

(rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim (exchange) adsorbsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorbsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorbsiyon işlemini tek bir adsorbsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorbsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2 / \text{g}$) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorbsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorblayacaktır (Çakmak, 2006).

Adsorbsiyon olayında adsorblananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon veya molekül çapları önemli etkenler arasında sayılabilir. Adsorblanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorblanan madde etkileşimleri adsorbsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir (Keçici, 2003).

Aktif karbonda adsorbsiyon; kolaylığı, ekonomik olması ve düşük miktarlardaki parçacıkları uzaklaştırmasından dolayı daha kullanışlıdır. Kongsuwan ve diğ., okalıptüs kabuklarından aktif karbon üretmiştir. Üretilen aktif karbon sentetik olarak hazırlanmış içinde bakır ve kurşun bulunan atık sulardaki bu iyonların adsorbsiyonu incelenmiştir. Aktif karbonun tanımlanması, adsorbsiyon kinetiği ve kapasitesi farklı yöntemler kullanılarak belirlenmiştir (2006).

Bayat, çalışmasında iki farklı Türk uçucu küllerinin sulu çözeltiden bakır, nikel ve çinkonun uzaklaştırabilme kabiliyetlerini incelemiştir. Temas zamanı, pH, başlangıç metal derişimi ve uçucu külün menşeinin $20 \text{ }^\circ\text{C}$ deki adsorbsiyon işlemindeki etkilerini çalışmıştır. Uçucu küllerin adsorbat gibi etkili olması kalsiyum (CaO) içeriklerinin artmasıyla gelişmektedir. Yüksek kalsiyum içerikli uçucu külün aktif karbon gibi etkili metal adsorbatı olduğu bulunmuş ve bundan dolayı bunun metal

uzaklaştırılmasında pratik olarak kullanımının söz konusu olduğu belirtilmiştir (2002).

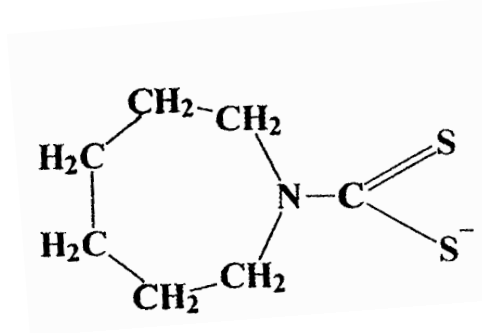
Sıcaklığın metal desorbsiyonuna güçlü etkisi bulunmaktadır. Metallerin reçine üzerinden uzaklaştırılmasında, metal besleme oranı önemlidir, özellikle zayıf besleme uygulandığında metallerin desorbsiyonu daha iyi olmaktadır Silva ve Brunner (2006).

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Noniyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilenamonyum-Hekzametilenditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik İncelenmesi

3.1.1. Kullanılan malzemeler ve yöntem

Deneyde kullandığımız farklı derişimlerdeki arsenik çözeltileri 1000 µg/mL arsenik (III) stok çözeltilisinden de-iyonize su ile seyreltilerek taze olarak hazırlanmıştır. Kompleksleştirici olarak kullanılan hekzametilen amonyum hekzametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) laboratuvar koşullarında sentezlenmiştir. Katı halde bulunan HMA-HMDTC'nin çözeltileri etanolde (Merck) çözümlenerek elde edilmiştir. % 0.1 (a/h) HMDTC⁻ çözeltileri her deneyden önce taze olarak hazırlanmıştır. % 1 (h/h) non-iyonik triton-X 100 (Merck) yüzey aktif maddemiz yine etanolde çözümlenerek hazırlanmıştır. pH ayarlanmasında KOH (Merck) katılarından ve HNO₃ (Merck) ile hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Potasyum iyodür (KI) (Merck) ve askorbik asit (Merck), % 5 (a/h) indirgenme çözeltisi hazırlanmasında kullanılmıştır. Örnek çeşme suları, Kocaeli Üniversitesi Umuttepe yerleşkesinden ve İstanbul Kozyatağı bölgesinden elde edilmiştir.



Şekil 3. 1: Hekzametilenditiyokarbamatın yapısal formülü

Çeşme suyu örnekleri, çeşme açıldıktan yarım saat sonra polietilen kaplara alınıp HNO₃ ile pH 2-3'e asitlendirilmiştir. Örnek alımı ve çözelti aktarımları Ependorf

otomatik pipetlerle sağlanmıştır. Soğurma ölçümleri için Shimadzu UV-1601 PC marka mor-ötesi görünür bölge (UV-vis.) spektrofotometresi kullanılmıştır. pH ölçümleri Hanna pH 211 model dijital pH metrede gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Hekzametilenamonyumun sentezi

Kompleksleştirici olarak kullanılan HMDTC⁻, laboratuvar ortamında, Makedonya Üsküp’de bulunan Sv. Kiril & Metodij Üniversitesinde sentezlenmiştir. Stafilov ve çalışma grubu bu reaktifi hazırlamışlar ve birçok flotasyon çalışmasında başarılı bir şekilde birçok metal iyonunun ön-deriştirilmesinde ve tayininde kullanmışlardır Stafilov ve diğ. (1997, 1998, 2000, 2005).

0.25 M Hekzametilenamonyumun (HMA) çözeltisi benzen içinde hazırlanmıştır. 250 mL’lik şilifli yuvarlak balona benzen, HMA ve karbondisülfür (CS₂) ilave edilerek geri soğutucu altında buz banyosunda 15-20 dakika karıştırılmıştır. Oluşan çökelekler sulu kısımdan ayrılmıştır. Balon içindeki çökelekler eter konularak balondan alınmış ve süzgeç kağıdında süzülmüştür. Birkaç kere eterle yıkama yapılır ve süzgeç kağıdının üzerinde bir gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Ertesi gün eterle yıkama işlemi tekrar yapılmış ve elde edilen katılar reaktif kaplarında saklanmıştır (Atar, 2005).

3.1.3. Arseniğin spektrofotometrik tayin yöntemi

Arseniğin HMDTC⁻ ile non-iyonik triton X-100 ortamında spektrofotometrik olarak belirlenmesi yönteminde 1 mL 10 mg/L As (III) çözeltisine, 0.5 mL % 0.1 HMDTC⁻ ve 1 mL % 1 triton X-100 yüzey aktif madde eklenmiştir ve 10 mL’ye balonjojede pH 3 çözeltisi ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltiden kuartz küvetlere doldurulmuş ve mor ötesi–görünür bölge spektrofotometresinde dalga boyu taraması yapılmıştır. 256 nm dalga boyunda en yüksek absorbands değeri alınmıştır. Burada kullandığımız kör çözelti aynı çözeltinin arsenik (III) iyonu olmadığı halidir. Ayrıca, kompleks oluşturmada kullandığımız 0.5 mL % 0.1 HMDTC⁻ çözeltisi pH 3 ile 10 mL’ye tamamlanmış pH 3 çözeltisi körüne karşı UV-vis spektrumu alınmıştır. Aynı şekilde 1 mL % 1.0 non-iyonik triton-X 100 yüzey aktif maddenin pH 3 çözeltisi ile

10 mL'ye tamamlanıp pH 3 çözeltisi körüne karşı spektrumu da alınmıştır. En uygun pH değerinin belirlenmesi, HMDTC⁻ iyonunun miktarının kompleks oluşumuna etkisi, non-iyonik yüzey aktif madde triton-X 100 miktarının etkisi ve kompleks kararlılığı çalışılmıştır.

Çeşme suyunun analizi için polietilen kaplardaki örneklerden temiz bir pipetle alınan 5 mL örnek üzerine KI ve askorbik asit içeren indirgenme çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir. Çeşme suyu örneklerindeki As (V) türlerinin As (III) türüne indirgenmesi için bu çözeltiden ilave edilip 1 saat bekletilmiştir. Bu çözeltiden alınan 5 mL'lik çözelti üzerine, sırasıyla 0.5 mL ve 1 mL 10 mg/L As⁺³ çözeltisi, 0.5 mL % 0.1 HMDTC⁻ ve 1 mL % 1 Triton X-100 yüzey aktif madde eklenmiştir ve 10 mL'ye balonjojede pH 3 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 256 nm deki absorbans değerleri mor ötesi-görünür bölge spektrofotometresinden alınmıştır. Geri kazanım çalışmaları 0.0, 0.5 ve 1.0 mg/L arsenik için yapılmıştır.

3.1.4. Kalibrasyon Grafiği

1000 mg/L'lik standart arsenik (III) çözeltisinden yola çıkılarak, 10 mg/L'lik arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden, 0.5 mL, % 0.1 HMDTC⁻ ve 1 mL % 1 Triton X-100 yüzey aktif madde içeren ortama 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 mg/L arsenik olacak şekilde farklı mL'lerde eklenmiş ve pH 3 çözeltisi ile 10 mL'ye balonjojede tamamlanmıştır. 256 nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerleri As derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir.

3.2. Zeolit Sentezi ve Gaz Adsorpsiyon Denemelerinde Kullanılan Malzemeler ve Yöntemler

3.2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

NaA ve Na-LSX zeolitleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sentezde kullanılan kimyasalların hepsi analitik saflıkta olup çalışmada de-iyonize su kullanılmıştır. Sodyum alüminat (NaAlO_2) (Carlo Erba), sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) (Riedel De Haen), sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) kimyasalları, NaA ve NaLSX zeolitlerinin sentezinde bilinen formülasyonlarından hesaplanarak kullanılmıştır. Sentez kapalı polipropilen kaplar içinde gerçekleştirilmiştir. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı ve yağ banyosu zeolitlerin sentezi süresince kristallizasyon sıcaklığını sağlamak ve sabit tutmak için kullanılmıştır. Bühner hunisi ve Schleicher & Schuell mavi bantlı filtre kağıdı zeolit çökeleklerinin süzülmesi için kullanılmıştır. Zeolitlerin kurutma işlemi etüvde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı kuru çökelekler kahve öğütücüsünde öğütülmüştür. Elde edilen zeolitlerin kesikli (beç) yöntemi ile bakır (II) iyonu ile iyon değişimi incelenmiştir. Bakır (II) iyonu bakır (II) klorür (CuCl_2) (Merck) katısından hazırlanmıştır.

BOC Edward firmasından temin edilen granül şeklindeki 1.9 g/cm^3 gerçek yoğunluğa sahip ticari aktif karbon 35 (AC35) gaz adsorpsiyon kapasitesini zeolitlerle karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan gazlar % 99.99 analitik saflıktadır ve Air Liquid firmasından temin edilmiştir.

Elde edilen zeolitlerin karakterizasyonu LEICA Cambridge S440 taramalı elektron mikroskopisinde (SEM), STOE STADI P X-ışın kırınım (XRD) ölçerde ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Shimadzu FT-IR-8201-PC spektroskopisinde incelenmiştir. Zeolitlerin termodinamik denge adsorpsiyon izotermlerini bazı gazlarla incelemek ve ticari aktif karbon 35 üzerinde karbon dioksit gazının altı farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon kapasitesini incelemek için Fransa Paris'teki CNRS-LIMHP laboratuvarındaki araştırmacılar tarafından tasarılan volumetrik-gravimetrik ve volumetrik cihazları kullanılmıştır.

3.2.2. Hidrotermal zeolit sentezi

NaA zeoliti Si/Al oranı 1 olacak şekilde sentezlenmiştir. 0.5 Al₂O₃ : SiO₂ : 4.6 Na₂O : 115 H₂O formülasyonu kullanılarak düşük silisyumlu zeolit elde edilmiştir. Deneysel işlemler bu formülasyona göre hesaplanan miktarlarda kimyasallar tartılarak ve aşağıdaki tabloya göre; polipropilen kaplarda karıştırılarak iki ayrı homojen çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler birbirine karıştırılmıştır. 90 °C'lik sıcak yağ banyosunda 2 saat kristallendirilmiştir. Oluşan kristaller oda sıcaklığına soğutulduktan sonra Schleicher & Schuell filtre kağıdı kullanılarak buhner hunisinde süzölmüş ve süzöntünün pH'ı 9 elde edilene kadar yıkanmıştır. Süzölen kristaller 80 °C'lik etövde 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen kristaller kahve öğütücüsünde öğütöldükten sonra plastik kaplara aktarılmıştır.

Tablo 3.1: Zeolit sentezinde kullanılan formölasyon

Çözelti A	Çözelti B
50 % NaOH	50 % NaOH
50 % H ₂ O	50 % H ₂ O
100 % Sodyum alüminat	100 % Sodyum silikat

Na-LSX zeoliti, Al₂O₃ : 4 SiO₂ : 9 Na₂O : 390 H₂O formölasyonuna göre Si/Al oranı 1.18 olacak şekilde hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Bazik ortamda hazırlanan homojen sodyum alüminat ve sodyum silikat çözeltilerinin karışımı 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır ve 16 saat 90 °C de kristalizasyon yapılmıştır. Na-LSX kristalleri oda sıcaklığına soğutulduktan sonra Schleicher & Schuell filtre kağıdı kullanılarak buhner hunisinde süzölmüştür. Süzöntüden pH 9 elde edilene kadar yine yıkanmıştır. Süzölen kristaller 80 °C'lik etövde 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen kristaller kahve öğütücüsünde öğütöldükten sonra plastik kaplara konularak saklanmıştır.

3.2.3. İyon değişimi deneyi

50 mL 1,0 M CuCl₂ çözeltisi ile 7,5 g zeolit karıştırılmış ve 2 saat 90 °C de alkali ortamda karıştırılarak bekletildikten sonra süzölmüştür. Çökelek bol saf su ile

yıkanmıştır. Oluşan mavi çökelek 80 °C'lik etüvde kurutulduktan sonra kahve öğütücüsünde toz haline getirilmiştir. Her iki farklı zeolit için aynı işlem gerçekleştirilmiştir. İyon değişimi yapılan zeolitlerin karakterizasyonu XRD, FT-IR ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Gaz adsorbsiyon işlemleri

Gaz adsorbsiyon işlemlerinde, volumetrik-gravimetrik ve volumetrik cihaz kullanılmıştır. Bir etüv, bir terazi, soğutma sistemi, ikincil vakum pompası, yüksek basınca dayanıklı numune haznesi, barometre, bilgisayar ve diğer bağlantı elemanlarından volumetrik-gravimetrik cihaz oluşmaktadır. Volumetrik cihaz ise yine yüksek basınca dayalı numune haznesi, ikincil vakum pompası, rezervuar haznesi, barometre, ısıtma ve soğutma sistemi ve diğer bağlantı elemanlarından oluşmaktadır (Weinberger, 2005).

Numune haznesine adsorban konulduktan sonra içindeki bütün gaz, su buharı ve safsızlıklar 300 °C de ikincil vakumlama sistemi ile giderilmiştir. Sonra 0,1 mg hassasiyetindeki hassas teraziye asılmış numune haznesi; etüvün içindeki hava akışından etkilenmemesi için başka bir kafesle muhafaza edilmiştir. Etüv, sıcaklığı sabitlemek ve ayarlamak için kullanılmıştır. Sistemin içindeki bütün gazlar vakumlanarak giderilmiştir. Sabit sıcaklıkta, çeşitli bağlantı elemanları ile gaz tüpünden gaz aktarımı sağlanmıştır. Vana yardımı ile gaz belli bir basınçta numune haznesine gönderilmiştir. Her gaz aktarımından sonra basıncın termodinamik dengeye gelmesi beklenir ve direkt olarak adsorbanın adsorbladığı ettiği gaz miktarı ve denge basıncı not edilmiştir. Bilinen adsorpsiyon kütle denkleminde gaz adsorbsiyon miktarı hesaplanmıştır.

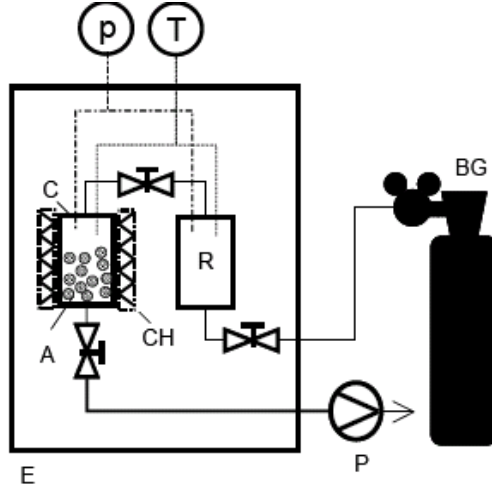
$$m_{Ads} = V_R [\rho_o(p_o, T_o) - \rho_{bulk}(p_1, T_1)] - (V_c - V_{ads}) \rho_{bulk}(p_1, T_1) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, m_{ads} ; adsorblanan gazın miktarı, V_R ; rezervuarın hacmi, ρ_o ; p_o, T_o daki gazın yoğunluğu, ρ_{bulk} ; p_1, T_1 deki gazın yoğunluğu, V_c ; hücrenin hacmi ve V_{ads} ; adsorbanın hacmidir.



Şekil 3.2: Gaz Adsorbsiyonunda Kullanılan Cihaz (Paris 13 Üniversitesi CNRS-LIMHP).

Şekil 3.2’de gösterilen cihazla ancak 50 °C’ye kadar sıcaklık ve 60 bar yüksek basınçlarda çalışılabilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak için yine CNRS-LIMHP deki araştırmacılar tarafından tasarımlanan volumetrik cihaz kullanılmıştır. Bu volumetrik cihazda yüksek sıcaklıklarda düşük basınçta çalışılabilmektedir. Şekil 3.’de bu cihazın volumetrik deneysel kurulum şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Volumetrik cihazın deneysel kurulum şeması; P; pompa, T; sıcaklık, C; numune haznesi, CH; ısıtma sistemi, R; rezervuar, A; adsorbat, p; barometre, BG; gaz tüpü. (Weinberger, 2005)

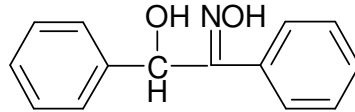
Bu sistemde de bir öncekine benzer işlem yapılmaktadır. Adsorban 300 °C sıcaklığına kadar yüksek sıcaklıklarda ve 10^{-4} Pa ikincil vakumda aktive edilmiş içindeki bütün safsızlıklar ve gazlar giderilmiştir. İşlemin devamında rezervuar ve numune haznesindeki basınç ve sıcaklık ölçülmüştür. Boşaltılmış rezervuara, termodinamiksel hal eşitlikleriyle belirlenen gaz miktarı kadar gaz verilmektedir. Numune haznesinin vanası açıldığında, gaz adsorbe edilmektedir. Termodinamik dengeye geldiğinde sıcaklık ve basınç not edilmiştir.

Sentezlenen zeolit NaLSX üzerinde yüksek saflıktaki karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2) gazlarının adsorbsiyonu düşük basınçlarda ve üç farklı sıcaklıkta (373, 423 ve 473 K) yapılmıştır. Ayrıca aktif karbon 35'in karbon dioksit gaz adsorblama kapasitesi volumetri- gravimetri cihazı ile farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

3.3. Çinkonun Bakır α -benzoinoksim ile Flotasyon Koşullarının İncelenmesi

3.3.1. Çinko Analizinde Kullanılan Malzemeler ve Yöntemler

Çinko metalinin bakır α -benzoinoksim (şekil 3.4) ile birlikte çöktürülerek flotasyon koşullarının belirlenmesinde kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 3.4: α -Benzoinoksim yapısal formülü

Bütün katı kimyasallar analitik saflıktadır ve bütün deneysel aşamalarda de-iyonize su kullanılmıştır.

Çinko standartları, 1000 mg/L standart çözeltisinden yola çıkılarak hazırlanmıştır. 2500 μg bakır çözeltisi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) katısından hazırlanmıştır. % 0.05 α -benzoinoksim (Merck) 0.25 M NaOH (Merck) çözeltisinde çözümlenerek hazırlanmıştır ve ortamın pH'sı 0.25 M NaOH çözeltisi ile pH 10.25'e ayarlanmıştır.

Ortamın iyonik şiddeti doymun KNO_3 (Merck) ile sağlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak kullanılan % 0.5'lik NaDDS % 96'lık etanol çözeltisi içinde hazırlanmıştır. 0.1 M NH_4NO_3 (Merck) çözeltisi yıkama çözeltisi olarak kullanılmıştır. Flotasyon işlemi sırasında oluşan çökeleğin çözünmesi için 4.0 M HNO_3 (Merck) ve derişik HNO_3 kullanılmıştır. Flotasyon sonunda kolonun temizliği için etanol ve derişik HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır.

Her bir flotasyon işlemi flotasyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Flotasyon için kullanılan kolonun uzunluğu 70 cm ve kolonun çapı 4 cm'dir. Şekil 3.5'de gösterilen flotasyon kolonu ve düzeneği deney süresince kullanılmıştır. Kullanılan kapilerin uzunluğu ise 110 cm'dir. Kolonun alt kısmı sinterle kaplanmıştır. Cam kolonun ucuna 4 nolu nuçe hunisi takılmış ve bu sistem rodajlı kapağı ve bir yan çıkışı olan bir desikatör üzerine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Flotasyon Düzeneği

Hanna pH 211 marka kombine cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır. Kompleks oluşma esnasında ortamın pH'ı bu pH metre ile izlenmiştir. Karıştırma ve ısıtma işlemleri için, Kika model magnetik karıştırıcı, örneğin kolondan alınması için, Ulvac marka vakum pompası kullanılmıştır. Flotasyon işlemlerinden sonra çinko miktar analizi Perkin Elmer model Alevli AAnalyst 800 Atomik Soğurma Spektrometresi ile yapılmıştır. Alev kaynağı olarak hava- asetilen gaz karışımı kullanılmıştır. Çinko için Zn oyuk katot lambasında 213.9 nm dalga boyu kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Zn(II) için standart atomik soğurma koşulları

Dalgaboyu (nm)	Slit (nm)	Bağlı Gürültü	Karakteristik Değişim (mg/L)	Karakteristik Değişim Kontrol (mg/L)
213.9	0.7	1.0	0.018	1.0

3.3.2. α -Benzoinoksim

α -benzoinoksimin bazik ortamda bakır için spesifik organik reaktif olduğunu ilk olarak Feigl 1924'te belirtmiştir (Langer, 1942, Dunleavy ve diğ., 1950, Madera, 1955). α -benzoinoksim reaktifi bakır için oldukça spesifiktir. Molibden(VI), tungsten(VI), ve vanadyum(V) iyonları da α -benzoinoksimle kompleks verirler fakat bu iyonların çevre örneklerinde bakırla birlikte bulunması beklenilmemektedir (Mahendra, 2003). Ayrıca α -benzoinoksim bazik ortamda bakıra spesifik olduğundan diğer metallerle asidik ortamda çökebilmektedir (Langer, 1942). Nötral sodyum klorür çözeltisinde benzoinoksim ve salisilaldoksim varlığında bakırın korozyon davranışı incelenmiştir. Bu iki organik inhibitörlerin bakırın korozyonuna etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisinde incelenmiştir ve bakırın inhibisyonunu azalttığı belirlenmiştir. Cicileo ve diğ., (1999). Buradan yola çıkılarak bakırın α -benzoinoksim ile oluşturduğu mavi-yeşil çökeleği çinko için çöktürücü reaktif olarak kullanılmıştır.

3.3.3. Ön-deriştirme işlemi

Çinkonun ön-deriştirme işleminde birlikte çökelme ve flotasyon işlemleri uygulanmıştır. Bakır - α -benzoinoksim ile çökelek oluştururken oluşan çökelek çinko için toplayıcı reaktif olarak ortamdaki eser miktardaki çinkoyu içinde toplamaktadır. Flotasyon işlemi sırasında da çinko toplayıcı reaktifle birlikte su fazından ayrılarak geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Birlikte ökelme

pH metrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra 600 mL'lik beher içerisine 500 mL deiyonize su boşaltılmış ve pH elektrodu çözeltiye daldırılmıştır. Manyetik karıştırıcı üstünde bulunan behere 3 mL doygun KNO_3 iyonik şiddeti ayarlamak için ilave edilmiştir. 0.5 mL % 0.05 α -benzoinoksim eklendikten sonra 0.25 M NaOH ile pH 10.25'e getirilmiştir. 2500 $\mu\text{g Cu}^{+2}$ eklendikten sonra 1 mL 25 mg/L Zn^{+2} standart çözeltisinden ilave edilmiştir. 15 dakika karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde mavi yeşil çökelek oluşumu gözlenmiştir. Çökelek oluşumu sırasında oluşan pH değişlikleri seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri ile pH 10.25'de tutulmuştur. Bu süre bitiminde 1 mL % 0.5 NaDDS eklenerek 1 dakika daha karıştırılmış ve magnetik karıştırıcı kapatılmıştır. Çözelti flotasyon kolonuna beher içerindeki magnet çıkarıldıktan sonra boşaltılmıştır. Beher, magnet ve elektrot yüzeyi 0,1 M NH_4NO_3 özeltisi ile kalan komplekslerin temizlenmesi için yıkanmıştır. Bu yıkama çözeltisi de kolona aktarılmıştır.

3.3.5. Flotasyon işlemi

Çözelti ve yıkama çözeltisi flotasyon kolonuna aktarıldıktan sonra kolonun alt kısmından otomatik büret puarı yardımıyla 1-2 dakika hava verilerek hava kabarcıkları oluşumu sağlanmıştır. Oluşturduğumuz kompleksin, oluşan hava kabarcıkları ve köpikle birlikte kolonun üst kısmında toplandığını gördükten sonra çözelti berrak bir hale gelinceye kadar bir süre beklenmiştir. Daha sonra, desikatörün yan çıkışına vakum pompası takılmış ve çözelti kolonun alt kısmından çekilerek kompleks kısmı hariç tamamen desikatörde toplanmıştır. Kompleksler, kolonun

sinter kısmında ve çeperlerinde kalmıştır. Flotasyon düzeneğinin alt kısmında bulunan desikatör içerisindeki atık çözelti boşaltılmış ve desikatör içerisine 100 mL'lik mezür ağız kısmı kolonun ucundaki huniye gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Kolonun çeperlerinde kalan kompleksin temizlenmesi ve kompleksin çözülmesi için kolon, 2.5 mL buhar çıkaracak kadar ısıtılmış derişik HNO₃ ile yıkanmıştır. Kolonun alt kısmında toplanan asit çözeltisi, ucuna puar takılan kapiler vasıtasıyla çekilerek kolonun çeperleri birkaç kez daha yıkanmıştır. Daha sonra kolon 5 mL, 4.0 M buharı çıkana kadar ısıtılmış HNO₃ ile 3 defa daha yıkanmıştır ve böylece çeperlerdeki bütün kompleksler temizlenmiştir. Vakum pompası çalıştırılarak oldukça asidik olan çözelti, desikatör içine yerleştirilen mezürde toplanmıştır. Mezürdeki ki çözelti 25 mL'lik balonjojeye aktarılmıştır ve 4.0 M HNO₃ ile 25 mL'ye tamamlanmış ve kapaklı 50 mL'lik cam reaktif şişelere konularak FAAS ölçümüne hazırlanmıştır. Her bir flotasyon işleminden sonra kolon iki kez destile su ile doldurularak yıkanmıştır. Bir günlük çalışma sona erdiğinde, kolon iki kez destile su ile ve son olarak da etanol ile yıkanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Non-iyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilen Amonyum-Hekzametilenditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik Tayini

Yerkabuğunda 2-5 mg/L seviyesinde arsenik bulunmaktadır. İlk insana ait kaynağı fosil yakıtlarının yanmasından ortaya çıkmıştır. Maden yatakları (altın, bakır ve kurşun üretimi gibi) ikinci kaynakları oluşturur. Çözünmüş arsenik doğal sularda anorganik veya organik hallerinde bulunur. Zehirli bir elementtir ve kanserojen olduğu konusunda kanıtlar mevcuttur. Arsenik tayininde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Titrimeri, kemiluminesans, polarografi, hidrür üretimi atomik absorpsiyon spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, kromatografi ve spektrofotometri yöntemleri bazılarıdır. Bu yöntemlerin bazıları yeteri kadar duyarlı değildir. Ayrıca, pahalı ve karmaşık cihazlar gerektirir ve bazılarında yalnızca toplam arsenik miktarının direkt belirlenmesine izin vermektedir Afkhami ve diğ. (2001).

Hashemi ve Modesser, geleneksel hidrür üretim sisteminde arsin üretimi ile permanganatın indirgenmesi temel alınarak anorganik As türlerin seçimli belirlenmesi için basit kolorimetrik yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemin en büyük avantajı aynı çözelti içinde As(III) ve As(V)'in seçimli olarak belirlenmesidir. Permanganat renginin şiddetindeki azalma ile arsenik derişiminin direkt ölçüldüğü rapor edilmiştir (2007). 1977'de Andreae, doğal sulardaki, As(III), As(V), monometilarsenik asit, dimetilarsenik asit, trimetilarsin oksit ve mono-, di- ve trimetil arsin gibi arsenik türlerinin belirlenmesini, üç basamakta çalışmıştır. 1- örnekten türlerin izolasyonu, 2- türlerin ayrılması ve 3- değişebilen birimleriyle ayrılan türlerin belirlenmesi ile örnek türlerine uygulamıştır (Andreae, 1977). Birçok parametre için en uygun ortamın bulunmasını gerektiren ön-buharlaştırmalı akış enjeksiyon hidrür üretim sisteminde yarı-geçirgen membran kullanılarak arsin statik

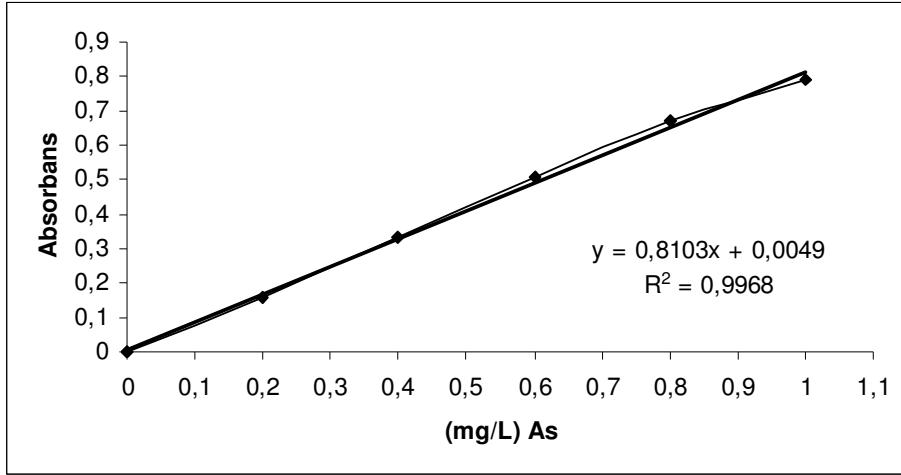
permanganat çözeltisi içinde okside olmaktadır ve arsenik (III) ve (V) spektrofotometrik olarak belirlenmektedir Rupasinghe ve diğ. (2004). Arsenik (III)'ün hızlı, basit, duyarlı ve doğru tayini, As(V) varlığında bu iyonun bromat ve hidroklorik asit arasındaki redoks tepkimesi üzerindeki inhibisyon etkisi temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometride görüntülenmesi için metil oranj maddesi ile renklendirilmiştir Afkhami ve diğ. (2001).

Neto ve diğ., akış-enjeksiyon hidrür üretim spektrofotometrik işlemini, gerçek örneklerde eser anorganik arseniği arsenomolibdenyum mavisi yöntemi kullanarak belirlemişlerdir. Amonyum dietilditiyofosfat (ADDP) ile arseniğin kompleks oluşumu ve hapsedilmesi C₁₈ bağlı silika jelle dolu küçük kolon içinde meydana gelmiştir böylelikle fosfat ve silikatın güçlü girişimi engellenmiştir (1999). Eser miktardaki As(III)'ün belirlenmesinde, 553 nm de en yüksek absorban veren, kırmızı renkli boyar madde olan Rodamin-B, hafif asidik ortamda arsenik ve potasyum iyodatın tepkimesi ile ortaya çıkan iyodu kullanarak renkli çözeltiler meydana getirmiştir ve arsenik çeşitli örneklerde diğer elementlerin girişimi olmadan 0.04-0.4 mg/L belirleme aralığında tayin edilmiştir Pillai ve diğ. (2000).

Spektrofotometrik yöntemler genelde anorganik arsenik türlerine uygulanırlar. Belli ligandlarla renkli kompleks oluşumu temel alınmaktadır. “As(V), arsenomolibdenyum mavi kompleksini vermektedir. Permanganat veya iyodat gibi oksitleyici reaktif belirteçleri kullanarak bütün arsenik türleri As(V)'e dönüştürülmüş ve 865 nm de absorban ölçümü gerçekleştirilmiştir. 0.005 mg/L kadar küçük türler tayin edilebilmiştir. As(III), sülfürik asitin eş miktarda iyot açığa çıkarttığı ortamda potasyum iyodat ile kantitatif olarak tepkimeye girdiği ve karbon tetraklorür içine özütlendiğinde pembe renk verdiği belirlenmiştir. Absorban 520 nm de ölçülmüştür. Bu çalışma 0.002 mg/L'ye kadar arseniğin tayin edilmesini sağlamıştır” Burguera ve Burguera (1997). Revanasiddappa ve diğ., çevre örneklerindeki arseniği belirlemede ucuz, hassas, duyarlı ve basit bir spektrofotometrik yöntem önermişlerdir. Yöntemlerinde leuco malakhit yeşilini ilk defa arsenik reaktifi olarak kullanmışlardır (2007).

Yukarıdaki arsenik çalışmalarından da görüldüğü üzere arsenik türlemesinde ve arsenik tayininde spektrofotometrik yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Spektrofotometrik yöntemler, birçok ticari laboratuarda kullanılan basit ve ucuz yöntemlerdir. Bu çalışmada, arseniğin, non-iyonik triton-X 100 misel ortamında hekzametilen amonyum- hekzametilenditiyokarbamat (HMA-HMDTC) ile spektrofotometrik tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem için en uygun pH, kompleksleştirici ve yüzey aktif madde miktarının yönteme etkisi, oluşturulan kompleksin kararlılığı ve çeşitli metallerin tayin üzerine etkisi araştırılmıştır. Daha sonra bu yöntem iki farklı bölgeden alınan çeşme suyu örneklerine uygulanmıştır. Arsenik ile HMDTC'ın oluşturduğu kompleksin dalga boyu taramasında, en yüksek absorpsiyon 256 nm dalga boyunda olduğu belirlenmiştir (şekil 4.2). Bütün kantitatif çalışmalar ve yönteminin geliştirilmesi çalışmaları bu dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

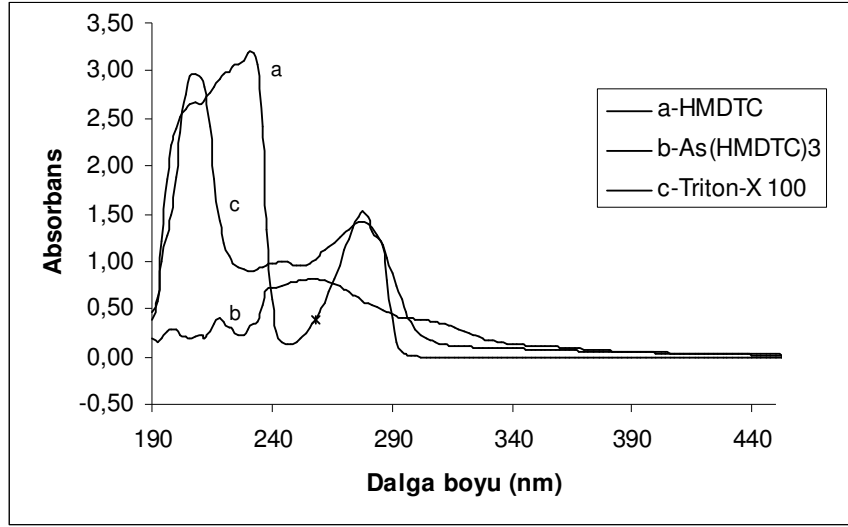
Standart arsenik stok çözeltisinden hazırlanan 0.2-1.0 mg/L aralığındaki arsenik çözeltilerinin mor-ötesi görünür bölge spektroskopisinde (UV-vis) elde edilen kalibrasyon eğrisi şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin başarısı standart analit derişimlerinin hangi ölçüde kesin olarak bilindiğine ve standart çözelti matrikslerinin numune çözelti matriksine ne kadar benzediğine bağlıdır (Skoog ve diğ. 1998). Arsenik tayini için en uygun şartlar belirlendikten sonra, UV-vis spektroskopisinde kuvarz hücrelere konulan çözeltinin kantitatif tayini; 256 nm dalga boyunda bilgisayar destekli UV-vis spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, kalibrasyon eğrisi lineerdir ve bire yakın (0.9968) bir korelasyon katsayısı (R^2) değeri bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak elde edilen standart sapma (SD) 0.0191 olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin regresyon denklemi $y=0.8103x + 0,0049$ olarak bulunmuştur. Molar absorpsiyon katsayısı, 256 nm dalga boyunda arseniğe göre hesaplanmıştır. Molar absorpsiyon katsayısı 6.06×10^4 L/mol.cm olarak bulunmuş ve belirleme alt sınırı 0.060 mg/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Arsenik kalibrasyon eğrisi 0.2-1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamında.

Bu yöntemde kompleksleştirici olarak kullanılan HMDTC⁻'in etanoldeki çözeltisinin, yüzey aktif madde olarak kullanılan non-iyonik triton-X 100'ün etanoldeki çözeltisinin pH 3 ortamında ve 1 mg/L As(III), 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1'lik triton-X 100 içeren karışımın pH 3 ortamındaki spektrumları ayrı ayrı şekil 4.2 de gösterilmiştir.

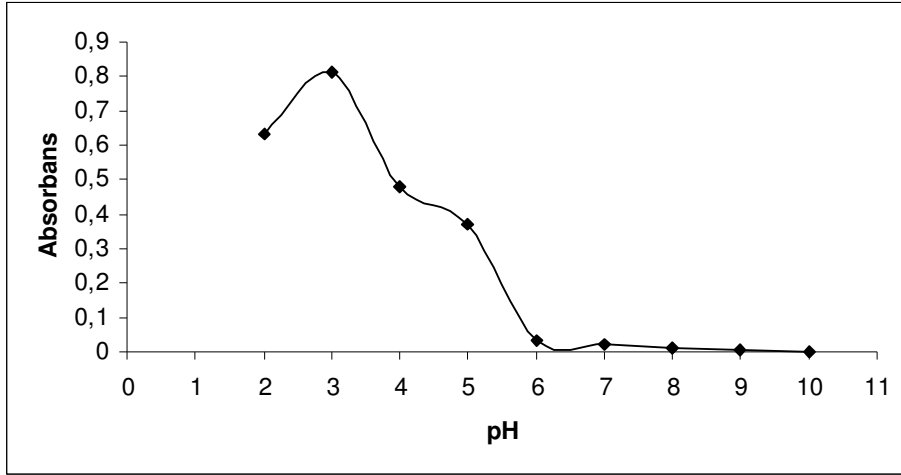
Arsenik kompleksini oluşturduğumuz ortamdaki HMDTC⁻'in ve triton-X 100 maddelerinin spektrumu incelendiğinde tamamen farklı olduğu görülmüştür. Bu durum ortamda arsenik olduğunda her iki maddenin spektrumlarının değiştiği ve oluşan kompleksin, absorbans şiddetinin diğerlerine göre düşük olduğunu göstermiştir. 200 nm yakınlarında gelen şiddetli pikin, cihazın tarama skalası dışına çıkmasından veya ortamda bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bölgede gelen pikin şekil itibari ile organik veya anorganik maddelere ait olmadığı nettir. As(HMDTC)₃ kompleksinin en yüksek absorbans verdiği dalga boyu 256 nm'dir. Daha önce de belirtildiği gibi bu dalga boyunda bütün kantitatif çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻'in ve 1 mL %1 triton-X 100'ün pH 3 ortamındaki soğurma spektrumları.(a-HMDTC⁻, b-As(HMDTC)₃, c-Triton-X 100).

4.1.1. En uygun pH'ın belirlenmesi

Ön-deriştirme işlemini etkileyen en önemli parametre çözeltinin pH'dır. Çünkü metal komplekslerinin oluşmasında ve sulu çözeltilerindeki kararlılıkları ortamın pH'ına önemli derecede bağlıdır Tokalıoğlu ve diğ. (2002). Bu yöntemde en uygun pH belirlenmesi %10 ve % 2.5'lik KOH ve 0.1 M HNO₃ çözeltileriyle pH 2-10 arasında ayarlanarak incelenmiştir. 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As(III) içeren çözelti, hazırlanan bu pH'lardaki çözeltilerle 10 mL'ye tamamlanmış ve 256 nm dalga boyundaki absorbans değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.3: En uygun pH değerinin bulunması: (0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As(III)).

Arsenik tayini çalışmalarının asidik ortamda gerçekleştirildiği, birçok makalede belirtilmiştir. Arsenik (III)'ün nikel-pirolidin ditiyokarbamat kompleksi ile kantitatif birlikte çökme işlemi örnek çözeltisinin pH'ı 3 veya altında sabitlendiğinde gerçekleşmiştir Zhang Q. ve diğ. (2004). As(V) varlığında As(III)'ün seçimli ayrımının pH 2-4 arasındayken mümkün olduğu gözlenmiştir (Zhang L. ve diğ. 2007). Arsenik (III), gümüş dietilditiyokarbamatla renkli kompleks oluşturması yönteminde, pH kontrolü ve bor hidrür iyonunun indirgeme özelliğinin kullanılması ile, As(III) ten pH 4.5 veya 6'da ve As(V)'ten ise daha düşük pH'lar da arsin oluşturulmuştur. Meydana gelen gaz halindeki bileşik gümüş dietilditiyokarbamat çözeltisine kantitatif olarak absorbe olmuş ve oluşan kırmızı renkli bileşiğin moleküler absorbansı 525 nm de ölçülmüştür Burguera ve Burguera (1997).

Bu çalışma için en uygun pH'ın 3 olduğu grafikten belirlenmiştir. pH 6'dan yüksek olduğu çözeltilerde kompleksin oluşmadığı yapının bambaşka bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

4.1.2. En uygun HMA-HMDTC miktarının belirlenmesi

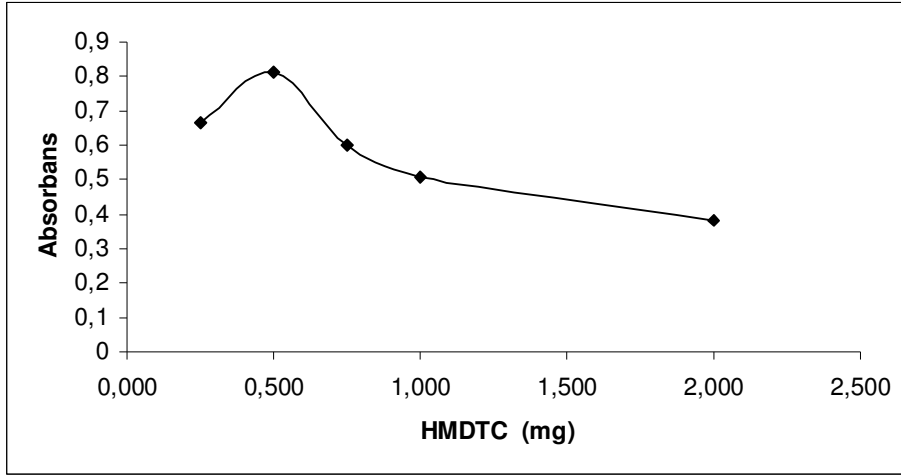
Ağır metallerin, tayin edilmesi için yapılan ön-deriştirme işleminde ana bileşen etkisinin uzaklaştırılmasında N-süstitüentli ditiyokarbamatların kullanımı geniş yer almaktadır. Bunların arasından amonyum pirolidin ditiyokarbamatlar (APDC) ve

sodyum dietilditiyokarbamatlar (NaDDC)'ın, metal iyonlarının özütlenmesinde şelat oluşturucu olarak kullanımı sıklıkla görülmektedir. Asidik çözeltilerde APDC, NaDDC'tan daha kararlıdır. Ditiyokarbamatların metal tuzları organik ortamda çözündüklerinden özütleme yönteminde daha çok tercih edilmektedirler.

Hekzametilen ditiyokarbamatteki hekzametilen grubu APDC'teki tetrametilen grubundan daha yüksek elektron verme kabiliyetine sahiptir ki daha kararlı metal şelatlar oluştururlar. Dapaah ve Ayame, çinko-hekzametilen ditiyokarbamatı ($Zn(HMDTC)_2$) As(III)'ün özütlenmesinde şelat oluşturucu olarak kullanmıştır. $Zn(HMDTC)_2$ 'ın As(III)'ün ayrılmasında ve ön-deriştirilmesinde etkili bir özütleyici olduğu belirtilmiştir. Hatta asidik ortamdan As(III)'ün bu kompleksleştirici ile özütlenmesi tampon çözelti gereksinimini gidermiştir. Böylece örnek analiz zamanından tasarruf edilmiş ve çözeltilerden gelecek kirlilik önlenmiştir (1998).

Birçok metalin belirlenmesinde ditiyokarbamatların farklı türevleri kompleksleştirici olarak kullanılmaktadır. Gümüş dietilditiyokarbamat (AgDDC) ile düşük miktardaki arseniğin spektrofotometrik belirlenmesi basit bir yöntemdir. Bu yöntem AsH_3 'ün gümüş dietilditiyokarbamat-organik bazlı çözücü içinde hasıl olması ile toplanmasına bağlıdır ve AsH_3 , AgDDC ile tepkimeye girerek renkli $As(DDC)_3$ kompleksleri oluşturmaktadır. Farklı organik çözücülere bağlı olarak 505-600 nm arasında ölçümler alınmıştır Arbab-Zavar ve Hashemi (2000).

Metal komplekslerinin kantitatif olarak oluşması için kompleksleştiriciden çok miktarda eklenmesi gerekir. Dapaah ve Ayame, sürekli değişim yöntemi (Job yöntemi) kullanarak As(III)'ün, HMDTC⁻ ile 1:3 stokiyometrik oranda birleşerek $As(HMDTC)_3$ kompleksini oluşturduğunu belirtmişlerdir (1998). HMDTC⁻ miktarının oluşan kompleksin absorbansına etkisi şekil 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4: En uygun kompleksleştirici miktarının belirlenmesi: (0.25-2 mg HMDTC⁻ 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında).

HMA-HMDTC katısından taze olarak etanolde hazırlanan % 0.1 çözeltisinden farklı miktarlarda çözelti ortamına eklenmiştir. pH 3 olan çözelti ortamında 0.25-2.0 mg arasında HMDTC⁻ bulunmaktadır. 0.5 mg HMDTC⁻ miktarının 1 mg/L As(III) ile kompleks oluşturmakta en uygun miktar olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. En uygun non-iyonik triton-X 100 miktarının belirlenmesi

Analitik kimyada, ayırma ve ön-deriştirme işlemlerinde non-iyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Miseller, ayırma tekniklerinin gelişmesi için yeni bir temel oluşturmaktadır. İnce tabaka (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi sıvı kromatografik tekniklerde misellerin hareketli faz olarak kullanımı geniş yer almaktadır. Misel hareketli faz, TLC ve HPLC de suda çözünmeyen organik eriyiklerin ayırımı için kullanılan organik çözücü kullanımını ortadan kaldırmaktadır. Hareketli fazdaki miseller, içinde suda çözünmeyen organik eriyiklerin dağıldığı pseudofaz olarak kabul edilmektedir. Böylece analitlerin kontrollü elüsyonu için etkili olmaktadır. Buna zıt olarak miselli elektrokinetik kromatografide; miseller, mikroskopik sabit faz olarak önemli rol oynamaktadır. Mükemmel çözünme sağladıklarını 1997'de Tani ve diğ., araştırmıştır.

Bu miselli kromatografik ayırma, eriyiklerin miselli çözeltileri içinde çözünmesini temel almaktadır. Misel ortamında özütleme, non-iyonik yüzey aktif maddelerin miselli çözeltilerinde faz ayrımı ile oluşmaktadır.

Örneğin triton-X 100 miselli çözeltisi 60 °C üzerine ısıtıldığında bulanık hale gelir ki bu sıcaklık bulutlanma noktasıdır. Miselli çözelti iki net faza ayrılır. Bir faz çoğunlukla triton-X 100 içerir ve diğeri triton-X 100 derişiminin kritik misel derişimine eşit veya altında olduğu sulu fazdır. Hidrofobik metal şelatlar başlangıçta çözelti içinde misellere bağlı olarak bulunur. Böylelikle yüzey aktif maddenin fazla olduğu fazdaki küçük hacimli elementlerin içine miselli çözeltiden özütlenirler. Bulutlanma noktası sıcaklığının altında ki faz ayrımını temel alan misel ortamında özütleme, bulutlanma noktası özütleme veya sıcaklıkla uyarılmış faz ayrımı olarak da adlandırılmaktadır.

Çeşitli metal iyonlarının özütleme ve ön-derişirme işlemleri geniş uygulama alanına sahiptir. Misel ortamında özütleme, eser metal iyonların; spektrofotometrik ve akış enjeksiyon analizlerinde şelat oluşturucu reaktiflerle kompleks oluşturduktan sonra tayininde geniş yer almaktadır Tani ve diğ. (1997).

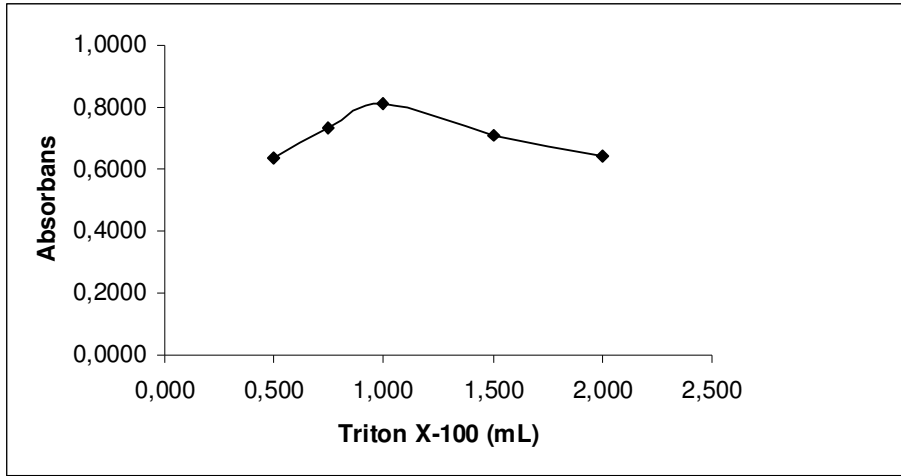
Anyonik misel ortamında sodyum tetrahidroborat (NaBH_4) ile arsenit ve/veya arsenattan yerinde AsH_3 üretilmesiyle, metilen mavisinin (MB) renk açılması ve indirgenmesini temel alan bir yöntem geliştirilmiştir. MB'nin renk şiddetindeki azalmanın arsenik derişiminin direkt ölçülmesi ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir. Bu yöntemin fosfat ve silikat girişiminden uzak ve hızlı olduğu belirtilmiştir. mg/L düzeyinde arsenik tayini gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, denenen bütün yüzey aktif maddeler arasında sodyum dodesil sülfatın (SDS) en iyisi olduğu belirlenmiştir. MB ve SDS zıt yüklü türlerdir bunlar arasındaki elektrostatik etkileşim ile etkili tepkime gerçekleşmektedir. MB nin AsH_3 ile indirgenmesinin farklı misellerde gerçekleşme hızı sırasıyla;

SDS>Triton-X 100>Su

şeklinde dir. Bu durum MB nin kationik boyar madde olmasından dolayı SDS ile hem elektrostatik hem de hidrofobik etkileşimlerine bağlanmaktadır. Fakat triton-X

100 ile yalnızca hidrofobik kuvvetlerin etkili olduğu belirtilmiştir Kundu ve diğ. (2002).

Non-iyonik triton-X 100 yüzey aktif maddesinin miktarı arttıkça misel miktarı da artmaktadır. Kritik misel derişimi üzerinde yüzey aktif madde sulu ortamda misel oluşturmaktadır. Triton-X 100 yüzey aktif maddenin kritik misel derişimi % 0.021 (a/h) dir Lee S.K. ve Choi (2001).

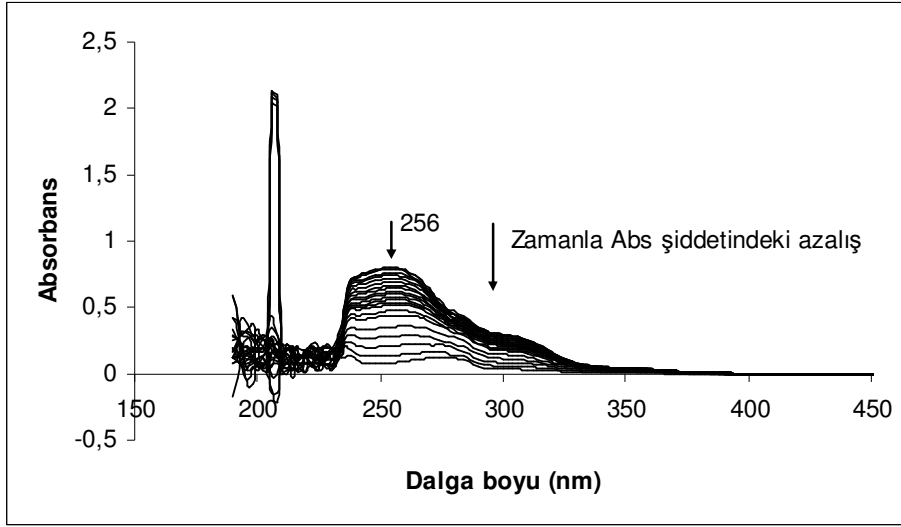


Şekil 4.5: En uygun triton-X 100 miktarının belirlenmesi: (0.5-2 mL %1 triton-X 100, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mg/L As, pH 3 ortamında).

Geliştirdiğimiz bu yöntemde, oluşturulan As(HMDTC)₃ kompleksi misel ortamında çözünmektedir. Bu kompleksin sulu ortamda çözünmediği gözlenmiştir. % 1'lik triton-X 100 yüzey aktif maddeden 0.5 mL ile 2 mL arasında, 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻ içeren örnek çözeltilere pH 3 ortamında eklenmiştir. Kompleksin 256 nm dalga boyunda 1 mL % 1'lik triton-X 100 varlığında en yüksek absorbans verdiği belirlenmiştir. Bütün çalışmalar bu miktar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

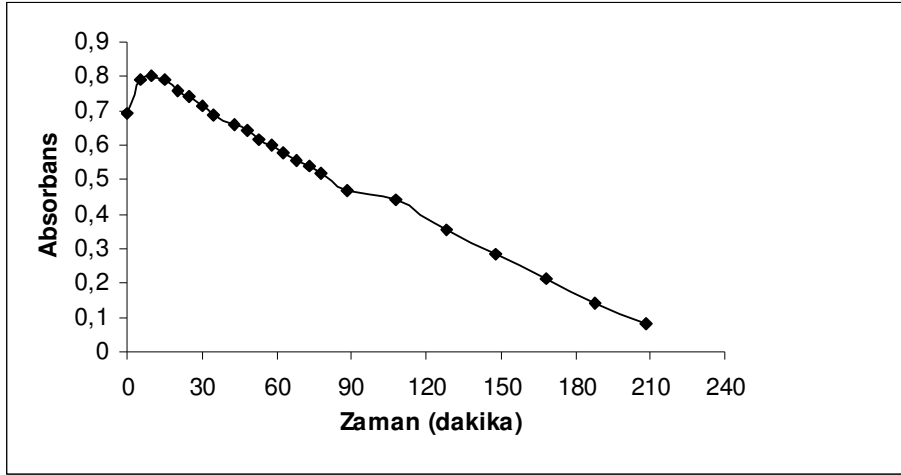
4.1.4. Oluşturulan As(HMDTC)₃ kompleksinin kararlılığının belirlenmesi

As(HMDTC)₃ kompleksinin kararlılığı; triton-X 100 varlığında, pH 3 ortamında, oda sıcaklığında farklı zaman aralıklarında incelenmiştir.



Şekil 4.6: Oluşan kompleksin kararlılığının belirlenmesindeki UV-Vis spektrumları. (0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında zamanla kompleksin 256 nm deki absorban şiddetinin azalması).

Örnek çözeltiliye, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As eklendikten sonra pH 3 çözeltilisiyle 10 mL tamamlanmıştır. Bu çözeltili hazırlandığı anda kuvaris küvetlere konulmuş ve spektrumu çekilmiştir. Aynı çözeltilinin 5 dakika sonra tekrar spektrumu çekildiğinde 256 nm dalga boyundaki absorban şiddetinde bir artış gözlenmiş ve 15 dakika boyunca bu değer sabit kalmıştır. Daha sonraki zaman aralıklarında absorban şiddetinde azalma gözlenmiştir. Yukarıdaki spektrumda As(HMDTC)₃ kompleksinin 256 nm dalga boyundaki absorban şiddetindeki azalma verilmektedir. Numune küveti ve kör çözeltilinin küveti cihazdan çıkartılmadan şekil 4.7 de gösterilen zaman aralıklarında spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.7. Kompleks kararlılığı. (0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As, pH 3 ortamında kompleksin 256 nm deki absorbans şiddetinin zamanla azalması).

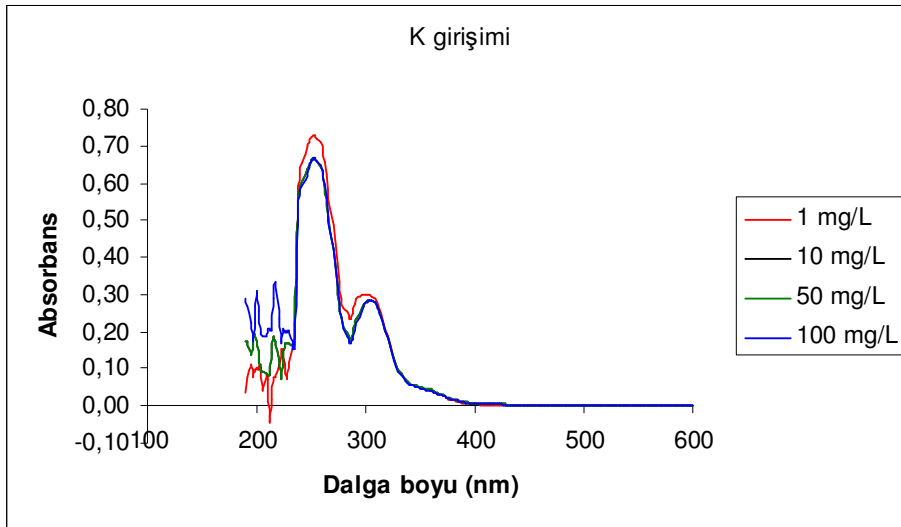
256 nm dalga boyunda elde ettiğimiz absorbans şiddetini zamana karşı grafiğe geçirdiğimizde şekil 4.7 de verilen grafik elde edilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi ilk beş dakika kompleks oluşumunun gerçekleştiği zamandır. Sonraki 15 dakika kompleksin en yüksek absorbans değeri verdiği zaman dilimidir. Bu dakikadan sonra spektrum şeklinde herhangi bir değişim olmadığı yalnızca pik şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durumun ortamda bulunan kompleks iyonlarının zaman içinde hücre dibine çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Absorbans şiddetindeki azalmada bir diğer etken ise kompleksin kararlılığının azalması olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. As(HMDTC)₃ kompleksinin kararlılığına sıcaklığın etkisini incelemek için aynı şekilde hazırlanan As(HMDTC)₃ kompleks çözeltisi buzdolabında yaklaşık 10 C° sıcaklıkta 20 saat bekletilmiştir. Bu çözeltinin soğuk halde UV-vis spektrumu alındığında 256 nm dalga boyundaki absorbans şiddetinde çok az bir düşüş gözlenmiştir. Yine aynı şartlarda hazırlanan As(HMDTC)₃ kompleksi 40 C° sıcaklığa ısıtıldıktan sonra elde edilen UV-vis spektrumunda herhangi bir pik gözlenmemiştir.

4.1.5. Girişim Çalışmaları

Bu yöntemin doğal örnekler üzerine uygulanmasından önce doğal örneklerdeki metallerin kompleks oluşumuna etkisi incelenmiştir. Örnek içerisindeki aranan metalin dışındaki diğer maddelere matriks denmektedir. Bu maddeler yöntemin işleyişini

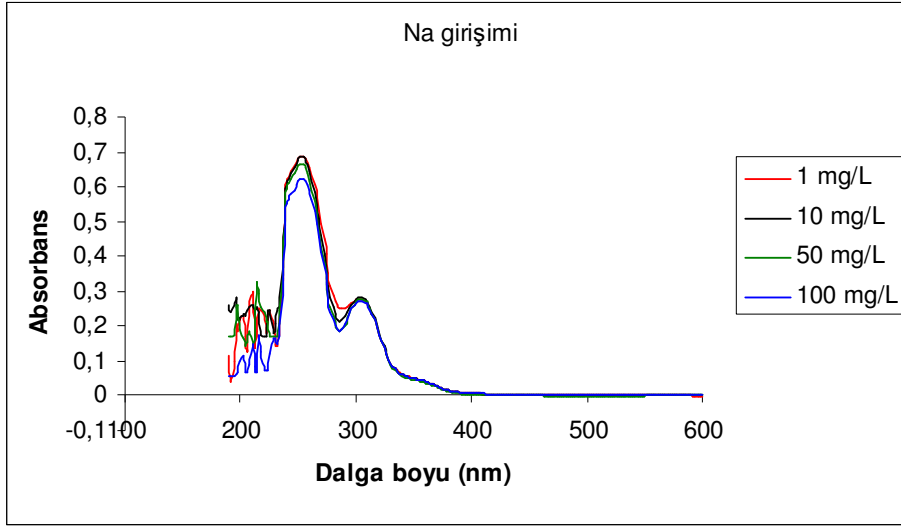
olumsuz yönde etkilemektedirler. Matriks girişiminin en büyük etkisi örnekte bulunan metallere kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, $As(HMDTC)_3$ kompleks oluşumuna olumsuz etkide bulunabilecek ve doğal sularda bulunan Na, K, Ca(II), Mn(II), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Sn(II) metal iyonlarının girişim etkisi incelenmiştir. 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100, 1 mg/L As içeren pH 3 ortamındaki çözelti içinde bu metallere 1, 10, 50 ve 100 mg/L bulundurulmuş UV-vis spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlardan bu metallere kompleks üzerindeki etkisi ve spektrumdaki değişimler belirlenmiştir.

Kompleksleştirici olarak kullanılan hekzametilen ditiyokarbamat, alkali ve toprak alkali metallere kompleks oluşturmamaktadır. Doğal sularda yüksek oranda bulunan K, Na ve Ca(II) iyonlarının girişim etkisi aşağıdaki UV-vis spektrumlarında gösterilmiştir.



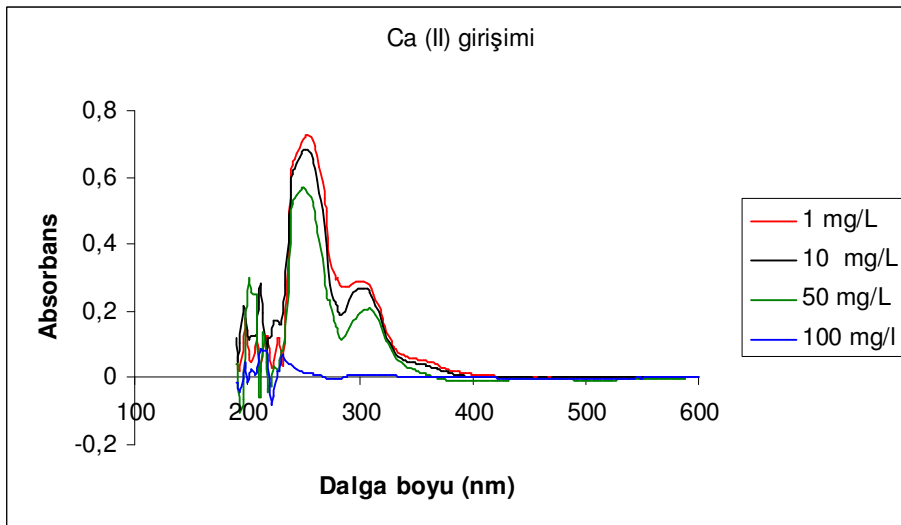
Şekil 4.8: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) K girişim spektrumları.

$As(HMDTC)_3$ kompleksi üzerinde potasyum metal iyonunun etkisi ortamda 100 mg/L K içeren çözeltide bile azdır. UV-vis spektrumundan da görüldüğü üzere 256 nm dalga boyunda ölçülen absorbans şiddetindeki azalma 1 mg/L K içeren çözeltiden sonraki derişimlerde de çok az miktardadır ve tolerans sınırı 100 mg/L düzeyindedir.



şekil 4.9. 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Na girişim spektrumları.

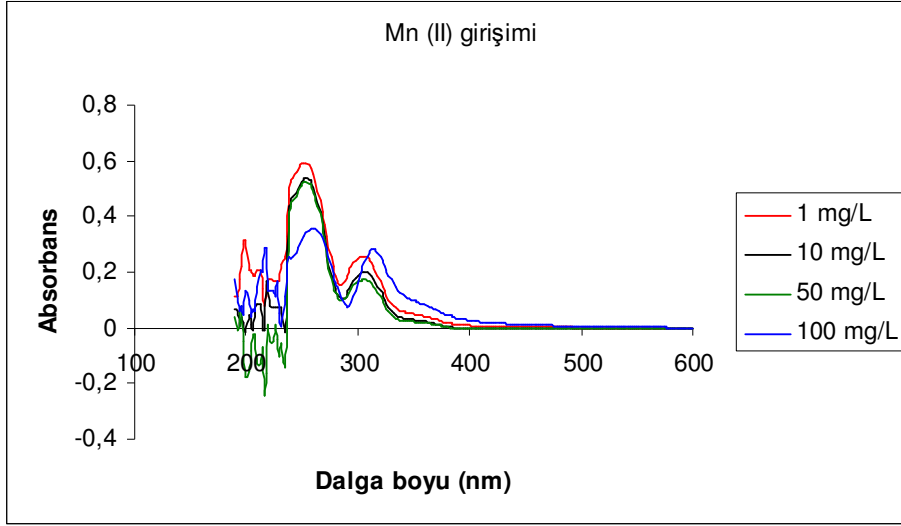
As(HMDTC)₃ kompleksi üzerinde Na iyonunun girişim etki düzeyi K iyonu ile hemen hemen aynıdır. Her iki UV-vis spektrumunda görüldüğü gibi spektrum şeklinde herhangi bir değişim yoktur. Ancak Na iyonlarının 256 nm dalga boyundaki kompleksin absorbans şiddetine etkisi K iyonundan biraz daha etkilidir. Bu iyonunun tolerans sınırı 100 mg/L Na düzeyindedir.



şekil 4.10: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Ca(II) girişim spektrumları.

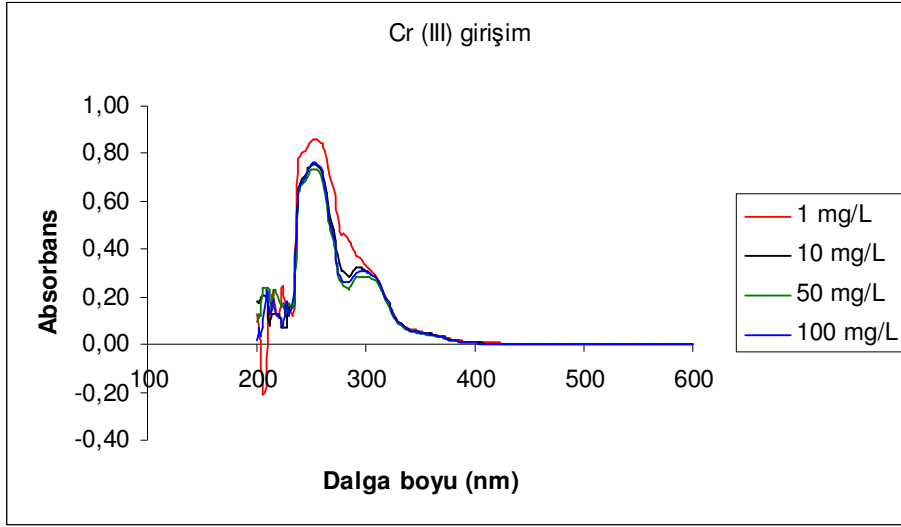
Ca(II) iyonunun $As(HMDTC)_3$ kompleksi üzerindeki girişim etkisi ortamda 100 mg/L Ca(II) iyonu bulunduğunda çok yüksektir. Bu miktarda Ca(II) iyonu içeren çözeltide As(III) tayini bu yöntemle gerçekleştirilemez. Uv-vis spektrumundan da görüldüğü gibi çözelti içerisinde 50 mg/L Ca(II) iyonuna kadar $As(HMDTC)_3$ kompleksinde büyük değişiklikler gözlenmemektedir.

Bunun yanında, geçiş elementlerinin heksametilen ditiyokarbamat iyonu ile kolaylıkla kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Geçiş metallere $As(HMDTC)_3$ kompleksine etkisi aşağıda gösterilen UV-vis spektrumlarıyla incelenmiştir.



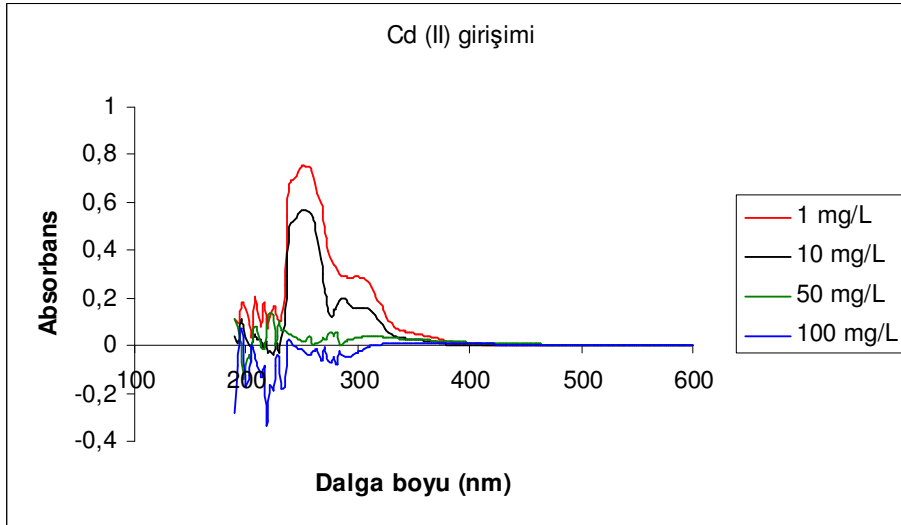
Şekil 4.11: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Mn(II) girişim spektrumları.

Mn(II) iyonu $As(HMDTC)_3$ kompleksinin 256 nm dalga boyundaki absorban şiddetini düşürmüş ve spektrum şeklini değiştirmiştir. Bu metalin örnek çözeltideki tolerans sınırı 50 mg/L olarak belirlenmiştir.



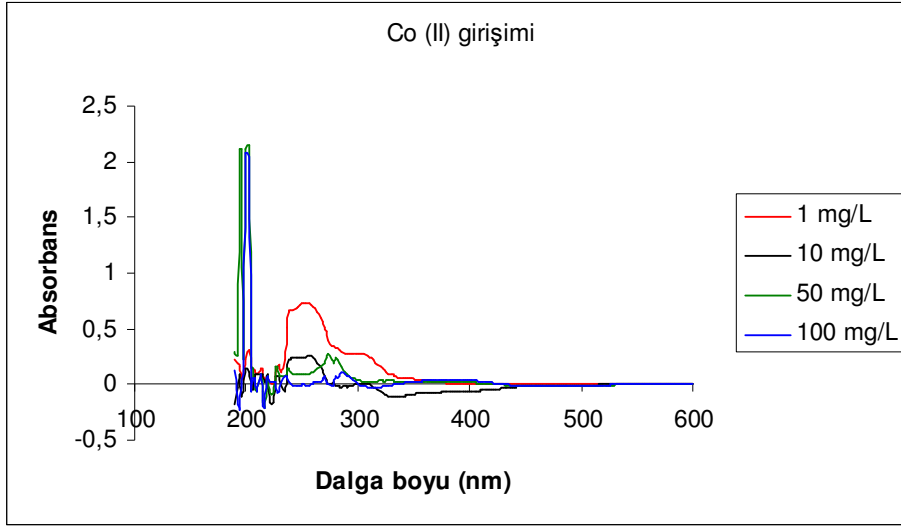
Şekil 4.12: 1 mg/L As, 0,5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cr(III) girişim spektrumları.

Cr(III) metalinin derişimi 1 mg/L iken kompleks üzerindeki girişim etkisinin fazla olmadığı pik şiddetini biraz arttırdığı gözlenmiştir.

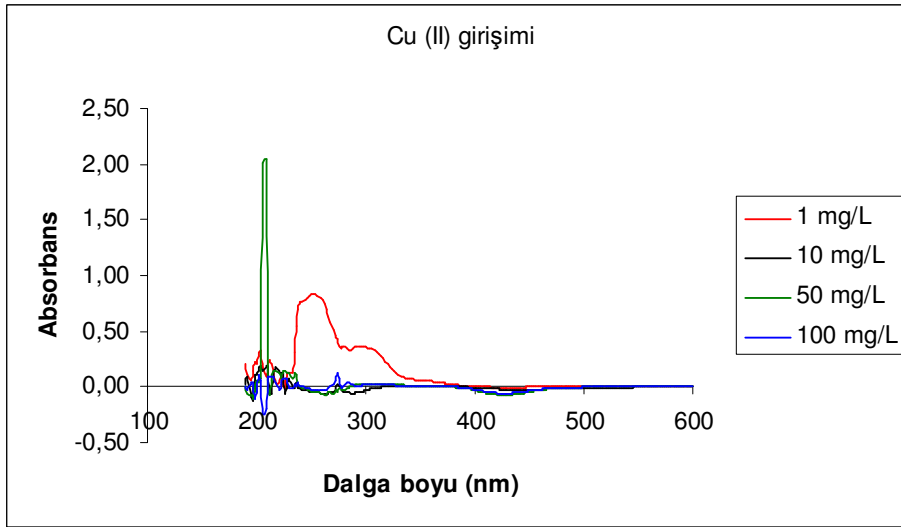


Şekil 4.13: 1 mg/L As, 0,5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cd(II) girişim spektrumları.

1 mg/L Cd(II) iyonu varlığında As(HMDTC)₃ kompleks spektrumundan farklı olmayan bir spektrum elde edilmiştir. Daha fazla miktarda Cd(II) iyonu bulunduğu yüksek girişim gözlenmektedir.

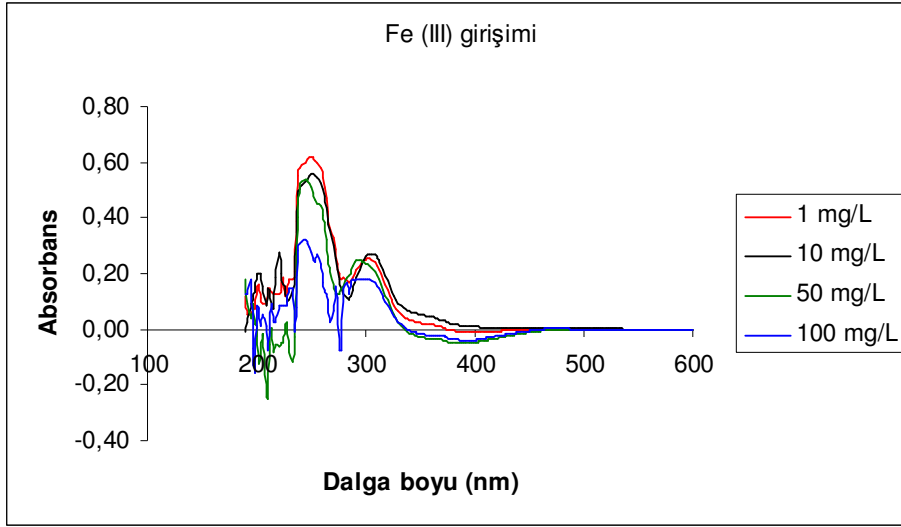


Şekil 4.14: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Co(II) girişim spektrumları.

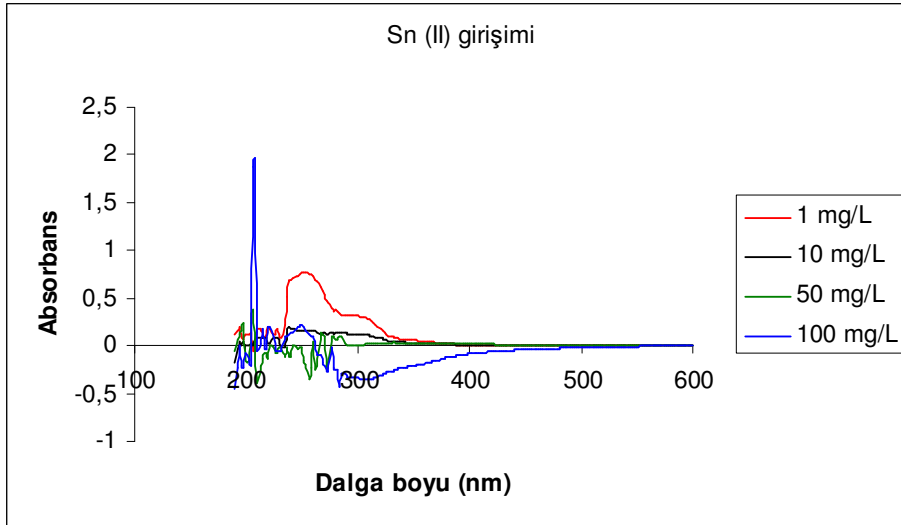


Şekil 4.15: 1 mg/L As, 0.5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Cu(II) girişim spektrumları.

Co(II) ve Cu(II) metal iyonları 1 mg/L kadar ortamda bulunduğu As(HMDTC)₃ kompleksine girişim etkisi tolere edilebilir. Ancak bu miktardan fazla miktarlarda Co(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren çözeltide bu kompleks oluşmamaktadır.



Şekil 4.16: 1 mg/L As, 0,5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Fe(III) girişim spektrumları.



Şekil 4.17: 1 mg/L As, 0,5 mg HMDTC⁻, 1 mL %1 triton-X 100 pH 3 ortamındaki (1, 10, 50, 100 mg/L) Sn(II) girişim spektrumları.

Yine Fe(III) ve Sn(II) iyonları içeren ortamda geliştirdiğimiz yöntemle As(III) tayini ancak bu metallerin 1 mg/L kadar bulunduğu gerçekleşmektedir. Diğer düzeylerde kompleks spektrumu tamamen değişmektedir.

Metal iyonlarının katılmasıyla soğurma spektrumlarında 300 nm civarında daha düşük bir soğurma piki gözlenmiştir. Bu metallerle elde edilen girişim çalışmaları sonucunda eğer doğal örneklerde geliştirdiğimiz bu yöntemle arsenik (III) tayini gerçekleştirmek istiyorsak örnek ortamından girişim yapan bu metal iyonların uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için ortama etilendiamin tetraasetik asitin (EDTA) gibi bazı kompleksleştirici maddelerin belli derişimdeki çözeltisinden eklememiz gerekmektedir Ay ve diğ. (2004).

4.1.6. Geliştirilen Yöntemin Doğal Örneklerle Uygulanması

İnorganik As(III) tayini için geliştirilen bu spektrofotometrik yöntem çeşme suyu örneklerine uygulanmıştır. İki farklı bölgeden alınan asitlendirilmiş örnekler, öncelikle içerlerindeki tüm arsenik (V) türlerinin As(III)'e indirgenmesi için KI-askorbik karışımında 1 saat bekletilmiştir. Bu örneklerden 5 mL 10 mL'lik balonjojeye aktarılmış ve üzerlerine 0.0, 0.5 ve 1 mL 10 mg/L standart As(III) çözeltisinden sırasıyla eklenmiştir. Bu ortama 0.5 mg HMDTC⁻ ve 1 mL triton-X 100 eklenip pH 3 çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerin spektrumları incelenmiş ve 256 nm de oluşturulan kalibrasyon grafiğinden sonra bu örneklerin geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: Geliştirilen yöntemin doğal örneklerle ilişkin sonuçları (N=3)

Örnek	Analiz İyonu	Eklenen miktar (mg/L)	Geliştirilen Yöntem (mg/L)	Bağlı Standart Sapma (%)	Geri Kazanım (%R)
Çeşme Suyu (İzmit)	As(III)	0.000	----	----	-----
		0.500	0.495±0.017	2.3	99
		1.000	0.990±0.016	2.2	99
Çeşme Suyu (İstanbul)	As(III)	0.000	----	----	----
		0.500	0.524±0.021	2.7	105
		1.000	1.022±0.022	1.9	102

Tablodaki geri kazanım sonuçları, geliştirdiğimiz yöntemden elde edilen verilerle hesaplanmıştır. Tablodaki güven seviyesi N=3 için %95 lik t değeri ile belirlenmiştir.

4.2. Hidrotermal Yöntemle Zeolit Sentezi, Karakterizasyonu, Bakır İle İyon Değişimi ve Gaz Adsorbsiyon Kapasiteleri

Alüminosilikatlar zeolitik maddeler, oksijen (O) atomlarını paylaşan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 birimlerinden oluşmaktadır. Yani her silisyum (Si) yada alüminyum (Al) atomu için iki O atomu mevcuttur. AlO_2 ve SiO_2 nin yükleri -1 ve 0'dır. Bu durumda, ağ yapısında alüminyumun bulunması net negatif yüke sebep olur ve fazladan ağ yapısında bulunan katyonlarla yük dağılımı dengelenmektedir. Bu katyonlar, bu maddelerin değişim kapasitelerini yaratıp diğer özelliklerini etkilemektedirler. Pek çok farklı zeolitik madde sentez şartlarındaki küçük farklılıklarla elde edilebilmektedir. Ancak ürünü geliştiren faktörler genellikle bilinmemektedir. Bu maddelerin özelliklerinin anlaşılabilmesi için, zeolitik maddelerin yapılarının belirlenmesi önemlidir (Toby, 2001).

Doğal zeolitler tipik olarak ılıman şartlar altında, hidrotermal sentez ile oluşmaktadır. Elde edilen zeolitin yapısı sentez şartlarıyla tayin edilmektedir. Örneğin, reaktant derişimi, pH, zaman, sıcaklık ve ilave edilen başlatıcının derişimi ve yapısının bilinmesi sentezlenen zeolitin yapısı hakkında bilgi verir. Zeolitin sentezinde etkili olan, önemli faktörler şunlardır;

1. Reaktantların yapısı ve önişlemler
2. Reaktant karışımının kimyasal yapısı için yapılan ön işlemler
3. Karışımın heterojenliği ve homojenliği
4. Karışımın pH'ı
5. Jelin düşük sıcaklıktaki kalma süresi

6. Aşılama

7. Özel katkıların ilavesi

8. Sıcaklık ve basınç

İlk üç etken zamana bağımlı faktörlerdir ki, çekirdeklenmenin oluşumunda basınç ve sıcaklık gibi termodinamik değişkenlerle kontrol edilemez. Oluşum fazlarının birçoğu denge fazında değildir fakat bunlardan sadece birkaçı karardır ve zamanla birbirlerine dönüşürler. Tipik reaktantlar sodyum alüminat, sodyum silikat, silisik asit ve sodyum hidroksittir. Kristal oluşumu pH kontrollüdür. Oluşum sırası, önce sulu alüminosilikat jeli sonra bunun istenilen zeolit fazını veren şartların dikkatlice kontrol edilmesi ile kristallendirilmesidir (Tekler, 2003).

Gözenek farklılıklarına sahip olmaları ile zeolitler tipik gözenekli maddelerdir. Zeolitlerin her biri tek biçimli gözeneklere sahip olmaları ile tanımlanırlar. Her biri aynı büyüklüğe sahip birçok zeolit sentezlenmektedir ve aynı zamanda moleküler elek olarak da isimlendirilmektedir Takahashi ve Fuji (2002).

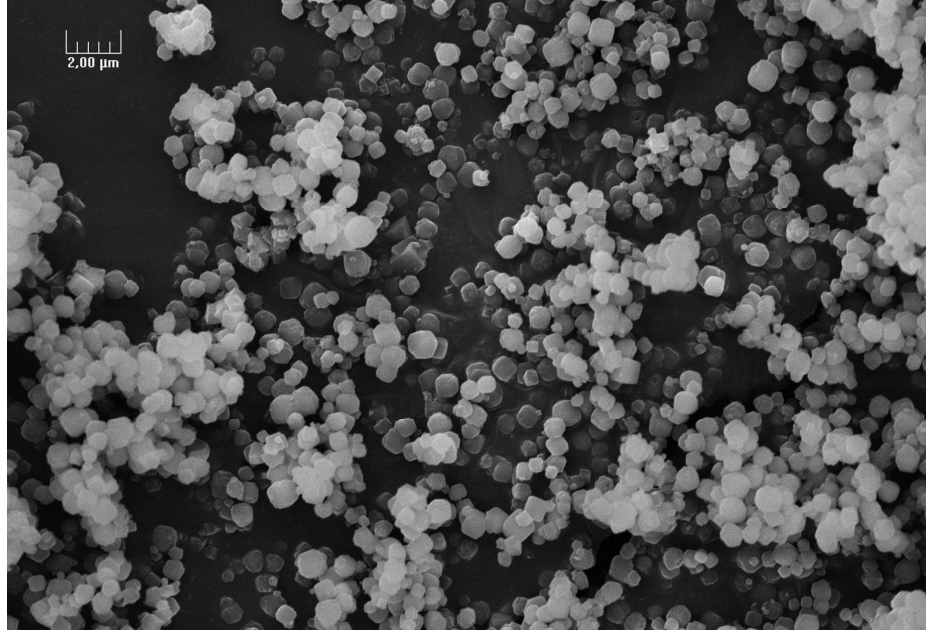
Kayıran B., ve Darkrim L., çalışmalarında, hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanan düşük sıcaklıkta oluşturulan (LTA) zeolit A'nın tamamen değiştirilmiş ve yoğunlaştırılmış şekillerinin hidrojen adsorpsiyonu ile ilgilenmişlerdir (2002).

Singh ve Dutta, çeşitli alkali ve toprak alkali metal katyonlarının zeolit Y'nin oluşumundaki dönüşüm işlemine etkisini araştırmıştır. $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 158\text{H}_2\text{O}$ başlangıç bileşiminden kristallenmesi ile Si/Al oranı 2.3 olan zeolit Y 36 saat 95°C de ısıtma işlemi ile üretilmiştir. Zeolit Y eğer ana çözeltinin içinde bu sıcaklıkta 10 günün üzerinde beklerse kaybolduğu belirlenmiştir. Na^+ , K^+ , ve Mg^{2+} katyonlarının nitrat tuzları, zeolit Y içeren ana çözeltiliye eklenmiş ve 95°C de sentez işlemine devam edilmiştir. Na^+ ve K^+ nın varlığı zeolite Y'nin (5-6 gün) dönüşümünü hızlandırmaktadır ancak Mg^{2+} zeolit Y nin yapısını sabitlemektedir (1998).

Biz bu çalışmamızda, Kühl ve diğ. 1987’de rapor ettiği gibi hidrotermal sentez yöntemi ile oluşturulan zeolit NaA ve Na-LSX’lerin Si/Al oranı sırasıyla 1 ve 1.18’dir. Paralel üç üç altı tane polietilen kaplarda oluşturulan zeolitin beyaz kristallerinin süzme işlemi, çamura benzer bir çökelek oluşu nedeniyle zor olmuştur. Saf su kullanılarak kapta ve süzme kabında kalan çökelekler toplanmıştır. Kurutma işleminden sonra elde edilen katı zeolitler süzgeç kağıdının üzerinden kolayca ayrılıp öğütülmüştür. Ancak tüm basamaklar sonunda az da olsa madde kaybı söz konusudur. İyon değişimi, gaz adsorpsiyonu ve karakterizasyon için gereken zeolitler bu işlemler sonunda elde edilmiştir.

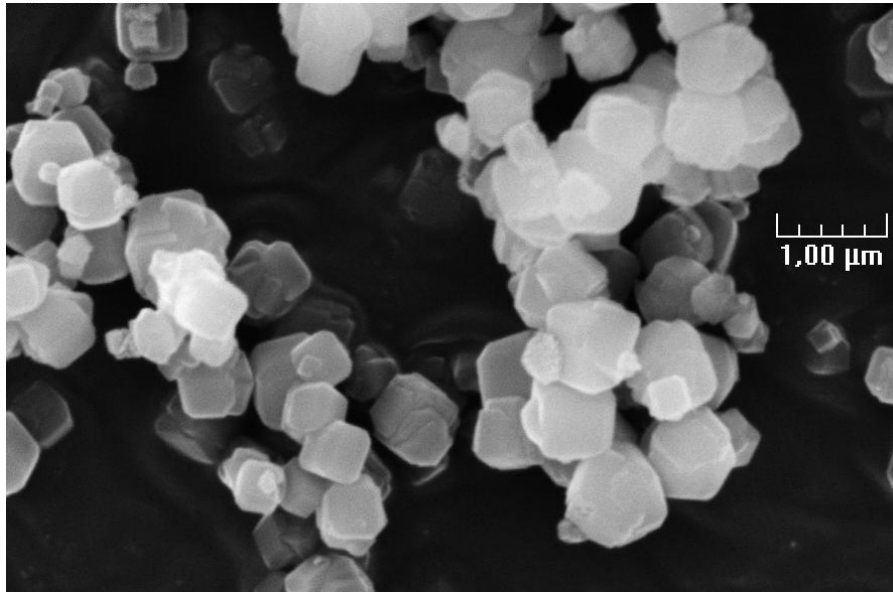
4.2.1. SEM Fotoğrafları

Elde edilen zeolitlerin kristal yapılarını belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır. Çok az bir miktardaki zeolitler SEM içinde karbon yapışkan yüzeyi bulunan numune kabı üzerine yerleştirilir. Zeolitler iletken olmadıklarından yüzeyleri inert ortamda altın tozu ile kaplanarak iletken olması sağlanmıştır ve SEM cihazına konularak farklı büyütme oranları kullanılarak yapılarını tam yansıtan fotoğrafları alınmıştır. Bu fotoğraflar bize kristallerin boyutları ve homojen olup olmadıklarını göstermektedir. Aşağıda sentezlediğimiz zeolitlerin SEM fotoğrafları gösterilmektedir.



Şekil 4.18: NaA zeoliti Si/Al oranı 1 olarak hazırlanan zeolit. 10 kx büyütmeli görüntüsü.

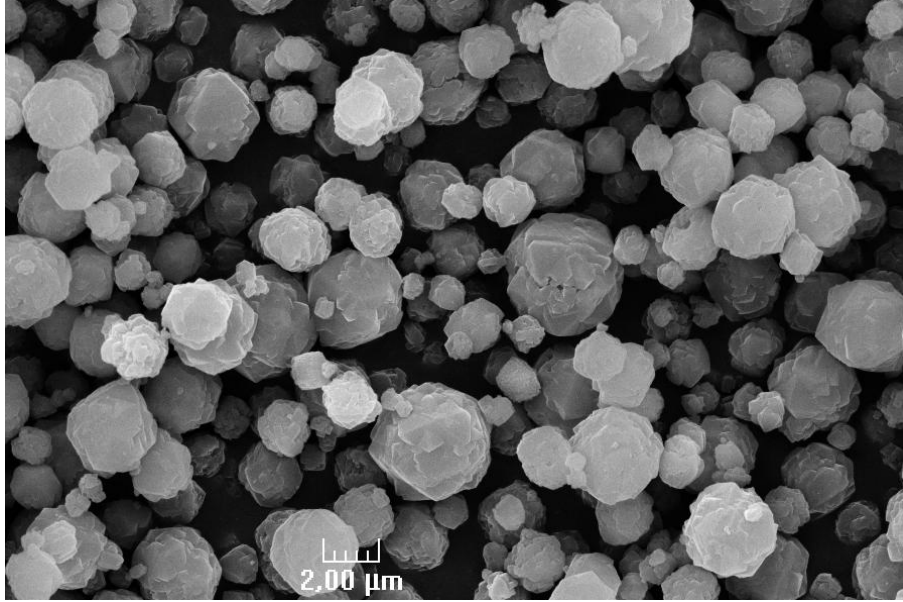
Şekil 4.18'den görüleceği üzere, kristal yapılar homojen bir dağılım göstermekte ve topaklanmanın çok az miktarda olduğu görülmektedir. Bu durum kristalizasyon sırasında ortama eklenen bileşiklerin tam karıştığını ancak oluşan az miktardaki topaklanmanın da kristal oluşum sıcaklığının kristalizasyon süresinde azda olsa değişmesinden kaynaklanmaktadır.



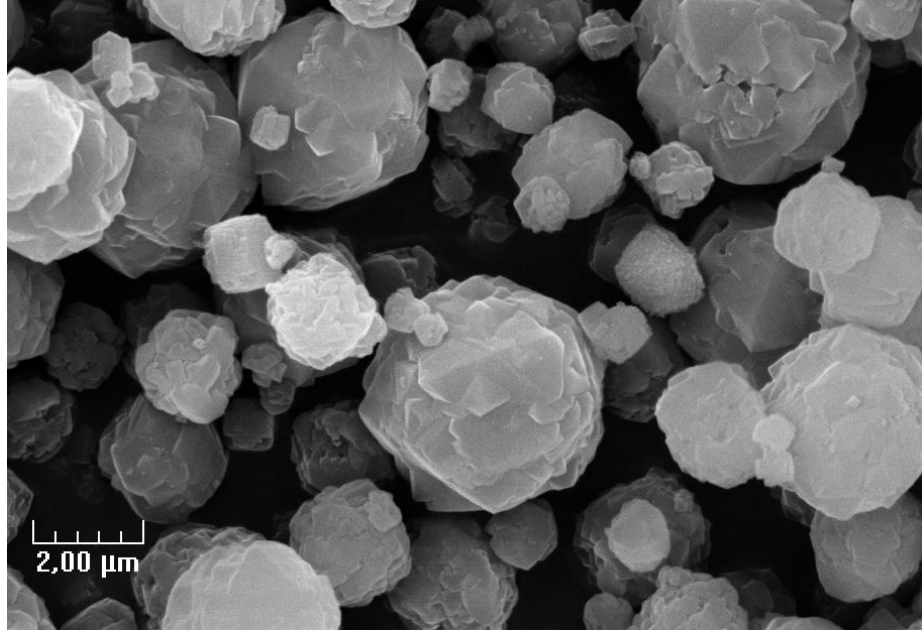
Şekil 4.19: NaA zeoliti Si/Al oranı 1 olarak hazırlanan zeolit. 40 kx büyütmeli görüntüsü.

Daha da büyütülerek alınan görüntüde (şekil 4.19) oluşturulan zeolit NaA'nın kristal yapısının kübik şekilleri görülmektedir. Kübik kristallerin boyutlarında yüksek oranda homojenite göstermektedir.

Şekil 4.20 ve 4.21'de gösterilen iki SEM fotoğrafları da sentezlenen zeolit Na-LSX'e aittir. Burada da görüleceği gibi kristaller homojenite göstermektedir. Kristal boyutları küçük farklılık gösterse de kristal şekilleri itibarı ile aynı olduğu görülmektedir. Bu durum kristalizasyon sırasındaki sıcaklık değişimlerinden jelin tam kristalize olmadığı ve ortamda jel kaldığını veya süzme işleminin tam başarılı bir şekilde yapılamadığını anlamaktayız.



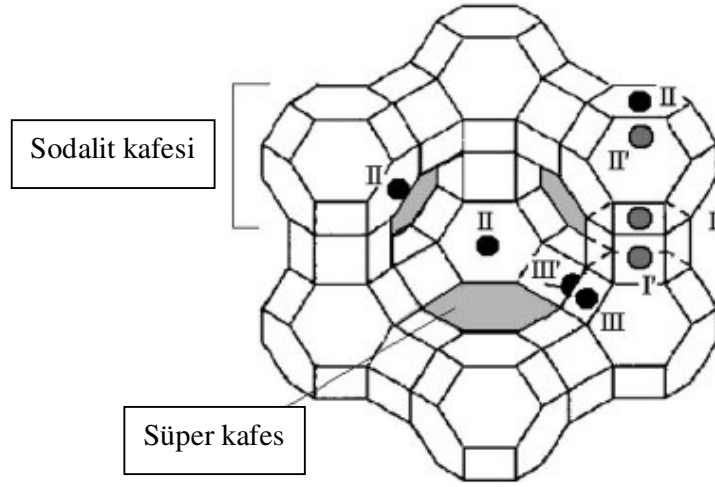
Şekil 4.20: Na-LSX zeoliti Si/Al oranı 1.18 olarak hazırlanan zeolit. 10 kx büyütme görüntüsü.



Şekil 4.21: Na-LSX zeoliti Si/Al oranı 1.18 olarak hazırlanan zeolit. 20 kx büyütme görüntüsü.

Şekil 4.19 ve 4.21 SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere Na-LSX zeolitinin kristal boyutlarının NaA'ya göre daha büyük olduğu görülmektedir. Kristal yapılarının farklılığı sentez sırasında kullanılan kimyasalların farklı miktarda olmalarından ve kristallizasyon sürelerinin uzunluğundan kaynaklanmaktadır. Zeolit A dört halkaya sahip sodalit kafeslerinin kübik düzenlenmesiyle yapılmış küçük gözeneklere sahip zeolittir. Zeolit X geniş gözenek yapısı, altı halkaya sahip sodalit kafeslerine sahiptir (Gaffney, 1996).

Düşük silisyumlu Na-X zeoliti (Na-LSX) sentetik faujasit zeolitidir ve faujasit kafese sahiptir. Aşağıda gösterilen şekilde faujasit kafes yapısı gösterilmektedir. Daireler katyonların bulunduğu yerleri göstermektedir. Bu zeolitte katyonlar üç ana bölgede yer almaktadır. I/I' bölgesi sodalit kafesi, II/II' bölgesi boşluktaki hegzagonal halkalar ve III/III' bölgesi süper kafesin girişidir. I ve I' bölgesinde yer alan katyonlar genellikle birçok molekülle etkileşime elverişli değildir. Katyon tipi içerdeki elektrik yükünü ve gözenek boyutunu ve adsorbsiyon özelliklerini etkilemektedir.

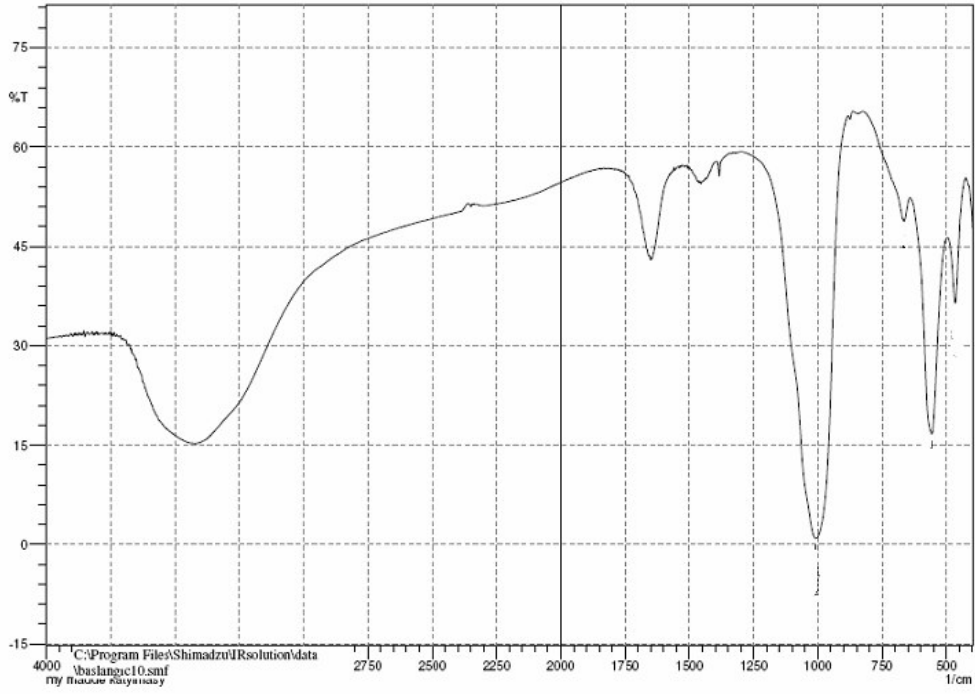


Şekil 4.22: Faujasit kafes yapısı Walton ve diğ. (2006).

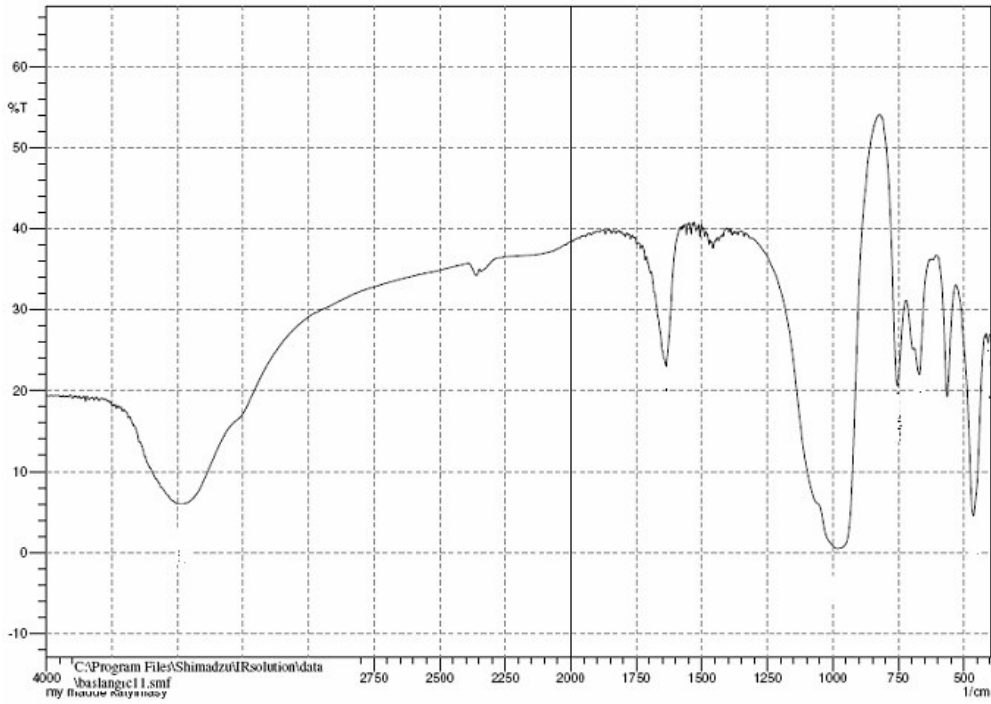
4.2.2. Zeolitlerin FT-IR Spektrumları

Aşağıda gösterilen FT-IR spektrumlarında sentezlenen NaA ve Na-LSX zeolitlerin yapısal pikleri görülmektedir. Her iki zeolitin spektrumunda görülen 3400 cm^{-1} 'lerdeki ve 1630 cm^{-1} 'lerdeki pikler zeolit içinde bulunan su moleküllerinden kaynaklıdır. Ticari NaA zeolitinin FT-IR spektrumunda bulunan ana piklerin $3467-1650-1372-993-665-552-464\text{ cm}^{-1}$ 'lerde bulunduğunu Alkan ve diğ., tarafından (2005) yılında çalışılmıştır. Şekil 4.23'te gösterilen sentezlediğimiz NaA'nın FT-IR spektrumunda da bu pikler görülmektedir. Bu durum NaA zeolit yapısı için diğer karakterizasyon sonuçları ile desteklenmiştir.

TO_4 dört yüzlü yapının temel titreşim pikleri orta FT-IR bölgesinde gelmektedir. $900-1100$ ve $400-500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki güçlü pikler dört yüzünün içindeki titreşimleri belirtmektedir. $1008,8\text{ cm}^{-1}$ deki NaA ve $981,8\text{ cm}^{-1}$ deki Na-LSX zeolitindeki T-O (T= Si, Al) gerilim pikini göstermektedir. $469-429\text{ cm}^{-1}$ arasında ise Si-O bağının bozunma titreşim pikleri gelmektedir. $400-700\text{ cm}^{-1}$ arasında, zeolit yapısındaki kation hareketliliğini, su-kasyon etkileşimini ve yapıdaki bozulmaları belirtmektedir.



Şekil 4.23: Zeolit NaA'nın FT-IR spektrumu.

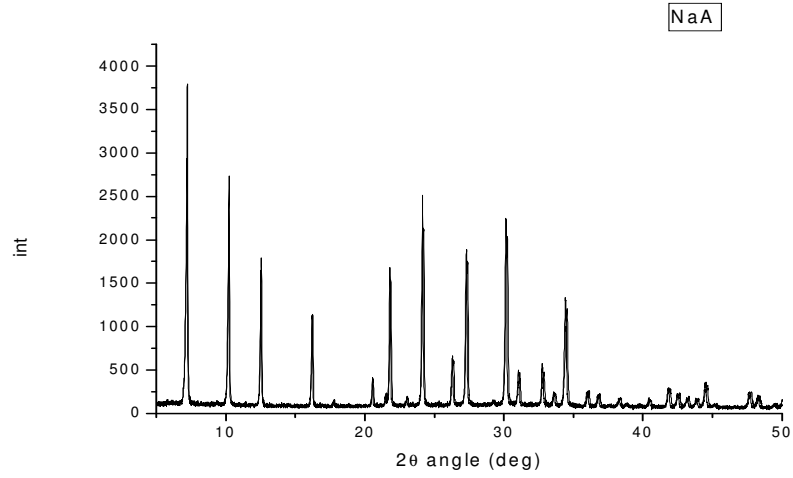


Şekil 4.24: Zeolit Na-LSX'in FT-IR spektrumu.

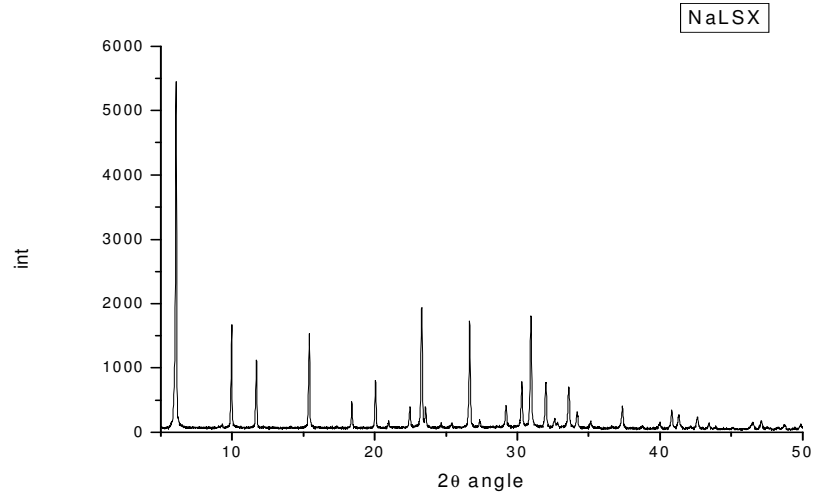
FT-IR spektrumlarındaki sentezlenen iki zeolitin yapısal farkı $450-1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede bulunmaktadır. NaA ve Na-LSX zeolitlerinin kafes yapıları farklıdır. Buna bağlı olarak kafes boşluklarının büyüklüğü de farklıdır. Kafeste bulunan atomların gerilim ve titreşim piklerindeki farklılık bu bölgede gösterilmektedir.

4.2.3 XRD Sonuçlar

Yukarıda SEM görüntüleri ve FT-IR sonuçları verilen zeolitlerin kristal yapılarını ve bu zeolitlerin gerçek formülasyonunu bulmak için X-Işınlı Diffraktometre ile de ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.25: NaA zeolitinin XRD sonucu.



Şekil 4.26: Na-LSX zeolitinin XRD sonucu.

XRD sonuçları ile istediğimiz Si/Al oranlarında zeolit sentezlediğimiz kanıtlanmıştır. Gerçekten, $0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 4.6 \text{ Na}_2\text{O} : 115 \text{ H}_2\text{O}$ formülasyonunda Si/Al oranı 1 olan NaA zeoliti ve Na-LSX zeoliti, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 9 \text{ Na}_2\text{O} : 390 \text{ H}_2\text{O}$ formülasyonuna göre Si/Al oranı 1.18 olarak sentezlenmiştir. XRD kütüphanesindeki zeolitlerle karşılaştırılarak hesaplama yapılmıştır. 4.25 ve 4.26 şekillerinden de görüleceği üzere, pikler keskin ve nettir. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi bu durum bize kristallizasyonun iyi olduğunu göstermektedir.

4.2.4. Sentezlenen zeolitlerin bakır (II) iyonu ile yerdeğiştirme çalışması

Zeolitlerin iyon değiştirme işleminde sıkça kullanıldıkları ve adsorbsiyon işlemlerinde adsorbat olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Sentezlenen zeolit NaA ve Na-LSX ile bakır iyonunun yer değiştirme çalışması yapılmıştır. Elde edilen açık mavi kristallerin SEM, FT-IR ve XRD sonuçları aşağıda gösterilmektedir.

Bu çalışmada yapılan bakır iyon değişimi, Kayıran, B. ve diğ.'nin gerçekleştirdiği iyon değişimi yöntemine benzer olarak gerçekleştirilmiştir (2002). Kayıran ve Darkrim çalışmalarında, lityum ve potasyum tek yüklü katyonlarının zeolit NaA ile iyon değiştirme işlemini başarılı temas ile gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları iyon değiştirme işlemini belli bir miktardaki zeolit tozunun lityum klorür çözeltisi ile

polipropilen kaplarda karıştırılmasıyla belirlemiştir. Lityumla başarılı bir yer değiştirme yapılmış ve bu zeolitlerle hidrojen gazı adsorbsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir Kayıran ve Darkrim (2002a).

Zeolit mineralleri, zehirli metal türleri içeren atık suların veya içme sularının arıtılmasında adsobat olarak önerilmektedir. Örneğin, iki ticari zeolitin adsorbsiyon kapasiteleri, kesikli yöntem ile 0.0002-0.02 M arasındaki Zn(II) sulu çözeltilerinin nötral pH ortamında gerçekleştirilmiştir. Adsorbsiyon denemesi 0.5 g zeolit tozundan tartılmış ve üzerine çinko çözeltilerinin farklı miktarları eklenerek sabit pH'a gelmesi için üç gün boyunca temas ettirilmiştir. pH miktarı belirlendikten sonra temas süresi iki güne indirilmiştir. Çinkonun adsorbsiyonuna zeolitlerde bulunan katyon değişiminin hakim olduğu Badillo-Almaraz ve diğ., tarafından (2003)'te gösterilmiştir. Bu durum değişim yapılacak katyonun derişiminin adsorbsiyon ve yer değiştirme işlemlerinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

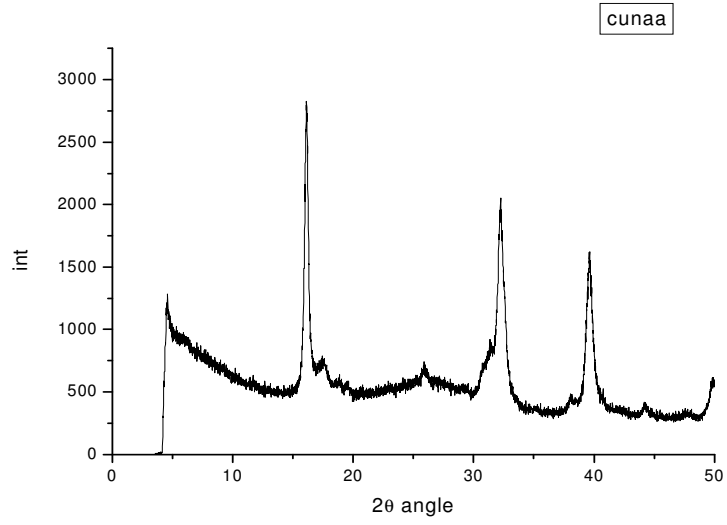
Wiers ve diğ. 1982'de sodyum A (NaA) zeolitinin artı iki yüklü katyonlar ile yer değiştirme işlemini incelemiştir. NaA ile artı iki yüklü iyon değişiminin izotermeleri ilk olarak Breck tarafından rapor edilmiştir. İzotermeler ve termodinamik denge sabitleri sonradan Barrer ve diğ. araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. O güne kadar, zeolit A'nın Na iyonu ile yer değiştiren divalent iyonlar; Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) ve Eu(II)'dir. Bu grubun içinden Ni(II), Fe(II), Hg(II) ve Cu(II)'nin zeolit A kristal yapısının kısmi veya hepsinin kaybolmasına neden oldukları değişim tepkimesi süresince veya sonrasında gözlenmiştir. Bu olay çamur ve doğal zeolitler gibi doğal alüminosilikatlardaki davranışın tersidir ki bu iyonlar varlığında doğal zeolitler yapısal bütünlüklerini kaybetmemektedirler.

Cu(NO₃)₂-CaA sisteminde, 3 günlük dengeden sonra üründeki zeolitin hala % 70 Ca(II) içerdiği belirlenmiştir. Bakır için yapılan elemental analizde teorik olarak % 30 dengeden daha fazla göstermiştir, kristal içinde veya üzerinde ya çökeltme yada yüksek değişimin yer aldığı önerilmiştir. 27 gün sonra %6 lık bir Ca kalmıştır fakat zeolit hala teorik miktarının iki katını içermektedir. Buna rağmen zeolitin kristalinitesi kaybolmamıştır Wiers ve diğ. (1982).

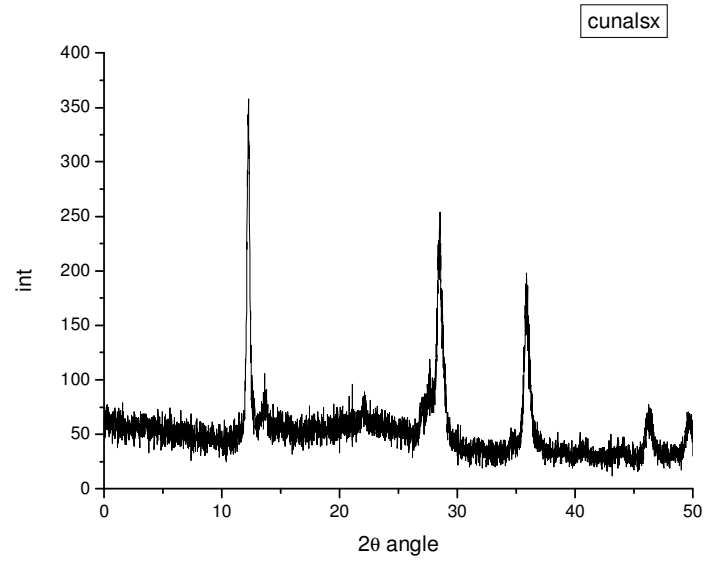
Büyük gözenekli sentetik zeolitlerle iki ve üç değerlikli katyonların yer değiştirmesi ve adsorbsiyonu daha başarılıdır. Fe-zeolitlerin hazırlanmasında pek çok görüş tartışılmıştır. İlk olarak, hafif alkali ortamda süzme işlemi üzerinden zeolitlerin tam değişim kapasitesi araştırılmıştır. Demirin tamamı, demir oksit oluşturmadan ZSM5 geniş gözenekli zeolit üzerinde ıslak iyon değişimiyle yer değiştirdiği belirlenmiştir. Cabrera ve diğ. (2005).

Cr(III), Mg(II), Ca(II) ve K^+ iyonlarının tekli ve (Cr/K, Cr/Ca, Cr/Mg) ikili karışımlarının iyon değişim izotermelerinin NaX zeoliti üzerinde 30 °C, 45 °C ve 60 °C de rapor edilmiştir. NaX izotermeleri bütün bu metal katyonları için çok uygun olduğu görülmüştür. Beklenen izotermelerin şekilsel bazı farklılıkları bulunmaktadır bu da iyon değişimi yapan bölgelerin yarışmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık, iyon değişimini etkiler, içeri giren iyonların hidratasyonunu değiştirebilmektedir. Sonuçta sıcaklık etkisi ile termodinamik özelliklerdeki ve seçicilikteki değişiklikler görülmektedir. NaX'in krom iyonuna karşı seçici olmadığı Barros ve diğ., tarafından gözlenmiştir (2003).

Yukarıda zeolitlerle gerçekleştirilen bazı iyon değiştirme işlemleri özetlenmiştir. Bu çalışmamızda bakır iyonu ile NaA ve Na-LSX zeolitlerinin kesikli (beç) yöntemi ile yer değiştirmesi incelenmiştir. Aşağıdaki şekil 4.27 ve 4.28'de görülen sonuçlarda Cu-A ve Cu-X'in XRD sonuçları görülmektedir. Daha önce şekil 4.25 ve 4.26 da gösterilen sentezlediğimiz zeolitlerin XRD sonuçları arasında büyük farklar bulunmaktadır. Ana yapıya ait spesifik piklerin çoğunun kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca elde edilen malzemenin kristalinitesinin düşük olduğu pik şiddetlerinden ve yapılarından anlaşılmaktadır.



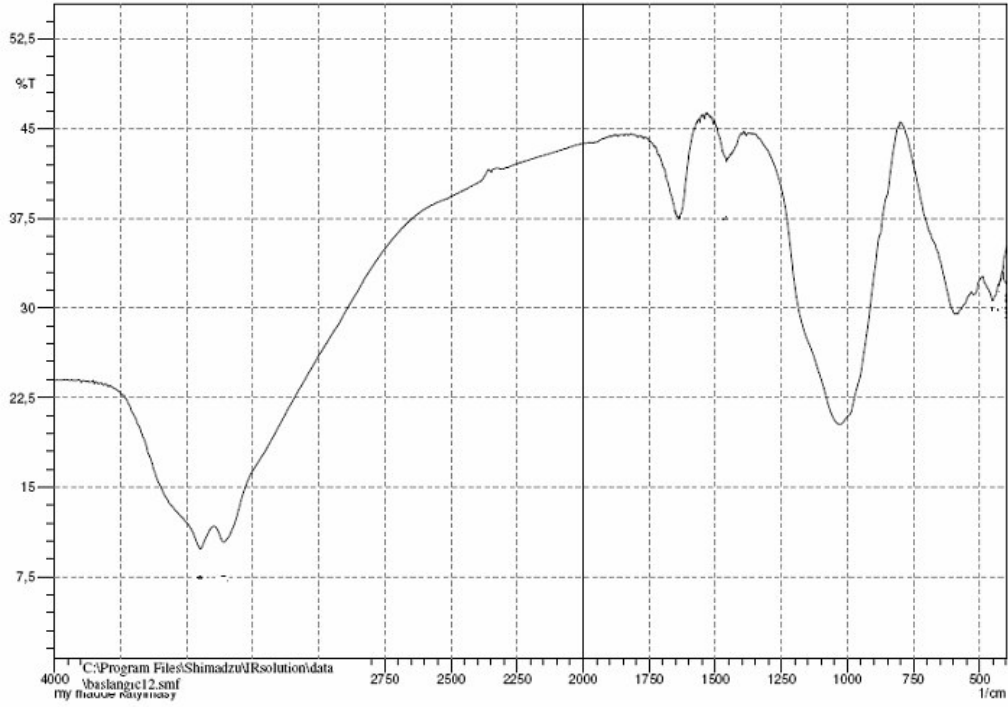
Şekil 4.27: NaA zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin XRD sonucu.



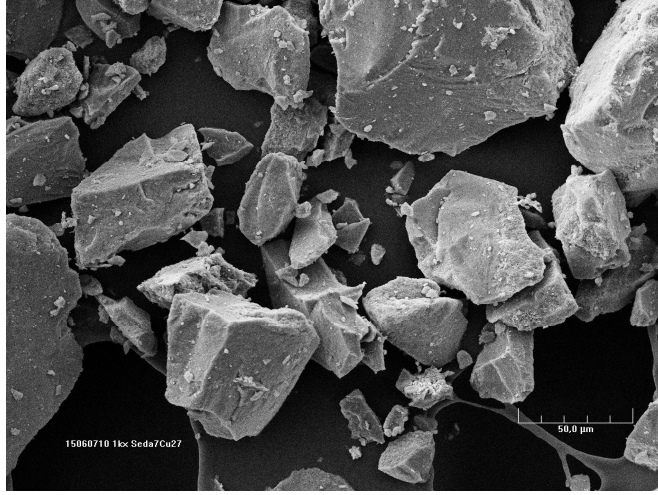
Şekil 4.28: Na-LSX zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin XRD sonucu.

Elde ettiğimiz bakırla iyon değiştirmiş zeolitlerin aşağıdaki SEM ve XRD sonuçlarından zeolitlerin kristalitesinin kaybolduğu ve zeolitik bir maddeden çok farklı bir yapıda oldukları belirlenmiştir. Bunun nedeni, bakır oksit ve hidroksitlerin iyon değiştirme işlem koşullarında okmüş olabileceği ve zeolit kristallerini topaklaştırdığı düşünölmektedir.

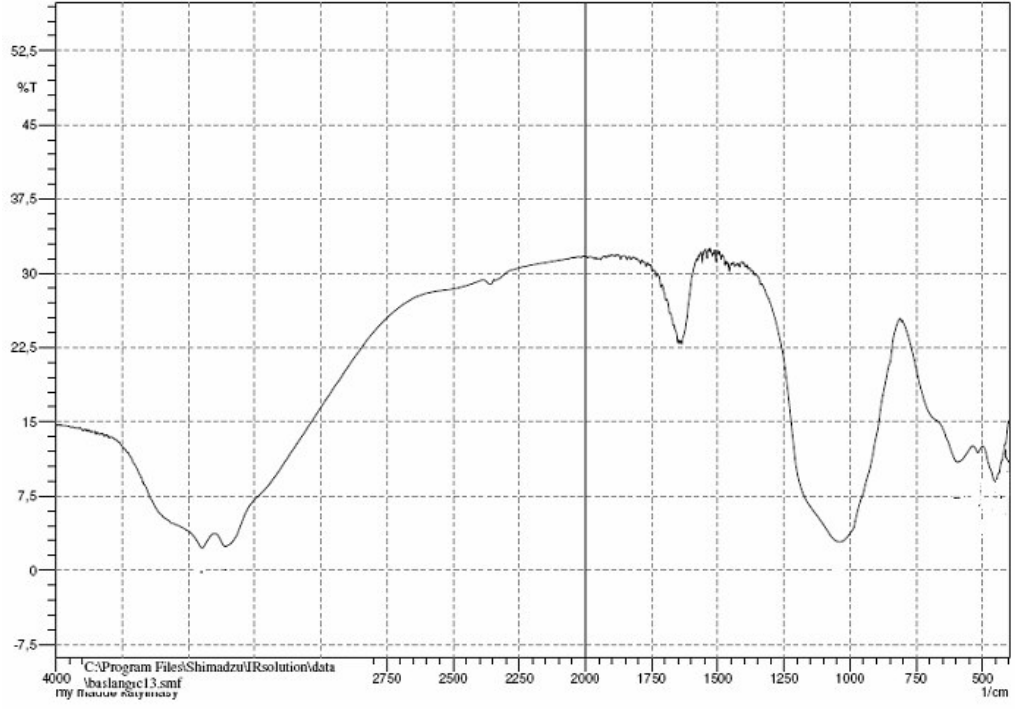
Sentezlenen zeolitlerin FT-IR spektrumları ile bakırla iyon değiştirme işlemine tabi tutulmuş zeolitlerin FT-IR spektrumları arasında farklılıklar görülmektedir. Bakır iyonu ile iyon değişimi işleminin uyguladığımız bu deneysel koşullarda zeolitteki katyonların bakırla yer değiştirmediği, bakırın zeolit boşluklarında ckmş olabileceği, aşağıda verilen Şekil 4.29 ve 4.31'deki FT-IR spektrumlarından da anlaşılmaktadır. 450-700 cm^{-1} bölgesindeki pikler incelendiğinde bu bölgede, iyon değişimi öncesinde ki zeolit NaA ve Na-LSX'e ait piklerin bulunmadiğı grlmştir.



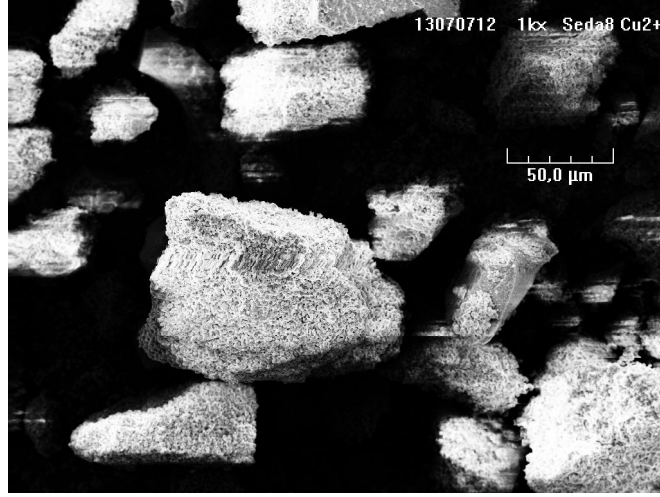
Şekil 4.29: NaA zeolitinin bakırla iyon değiştirme sonrası FT-IR spektrumu.



Şekil 4.30: NaA zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.31: Na-LSX zeolitinin bakırla iyon değiştirme sonrası FT-IR spektrumu.



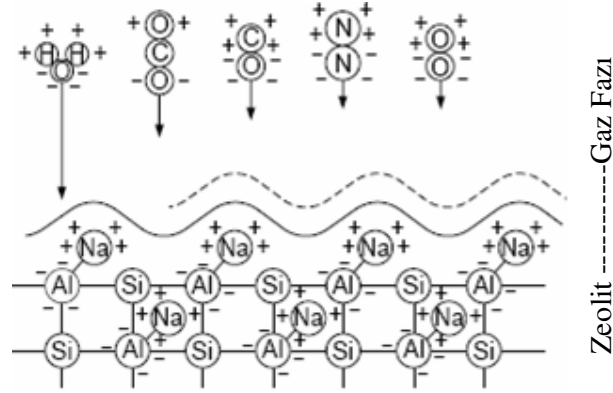
Şekil 4.32: Na-LSX zeolitinin bakır ile iyon değiştirmiş halinin SEM görüntüsü.

Şekil 4.30 ve 4.32’deki SEM fotoğraflarından da grldği gibi her iki zeolit in orijinal yapıları tamamen değişmiştir. Na-LSX zeolitinin bakır iyon değişimi sonunda çok büyük parçacıklar görülmüş ve ponza taşına benzer bir görüntü vermektedir. Zeolit üzerinde bakırın hidroksitlerinin kmş olacağı iyon değişimi sırasında ortamın yüksek alkali olmasından kaynaklandığı dşnlmektedir.

4.2.5. Sentezlenen Na-LSX zeoliti ile CO₂ ve N₂ gaz adsorpsiyonu

Zeolitler gaz adsorbsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda gaz adsorbsiyonunda sıklıkla kullanılmasındaki en büyük etken sera gazlarının yayınımindan dolayı iklim değişikliği ve küresel ısınmadan kaynaklanmaktadır. Çevreye zararlı CO₂, SO₂ gibi pek çok gazın diğer gazlardan ayrılmasında, gazların hapsinde ve daha birçok amaç için, çeşitli yöntemler kullanılarak zeolitlerden faydalanılmaktadır.

Aşağıdaki şekil 4.33’de zeolit yüzeyindeki bazı gaz moleküllerinin adsorbsiyon için etkileşimleri gösterilmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi ağ yapısı, Na gibi katyonlarla yapıyı nötralleştirmek ve gaz fazına karşı güçlü bir pozitif elektrik alanı oluşturmak için birleşmiştir. Bu şekle göre, gaz fazındaki bileşiklerin zeolitle çekimi, zeolit in güçlü elektrik alanından polarize olabilmek (bununla beraber kuadropol) ve Columb kuvvetleri oluşturmak için etkilenmektedir Izumi ve diğ. (2002).



Şekil 4.33: Elektrostatik yük modeli ve zeolit yüzeyindeki adsorbsiyon kuvvetleri Izumi ve diğ. (2002).

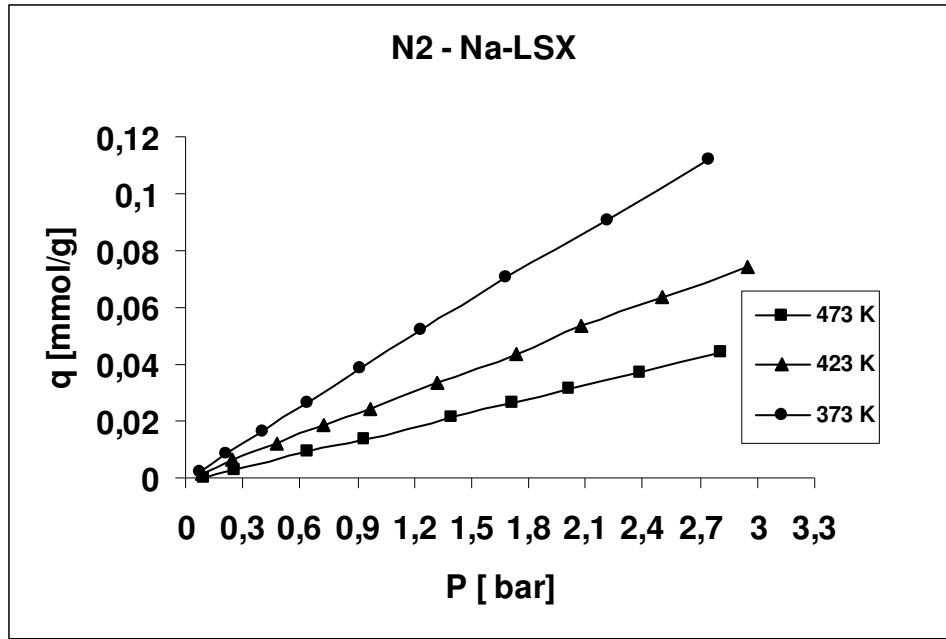
Merel ve diğ., dolaylı sıcaklık salınım adsorbsiyon işleminde; karbon dioksitin, azottan uzaklaştırılmasında 13X zeolitini kullanmıştır. Bu çalışmadaki esas nokta 13X zeolitinin, karbon dioksiti azottan kurtarmasındaki dolaylı ısınmaya sahip sıcaklık salınım adsorbsiyon işlemi kullanmadaki başarısıdır Merel ve diğ. (2006).

Ayrıca zeolitlerin, azot ve oksijen oluşturmak için havanın ayrılmasında kullanımı önemlidir. Basınç salınımlı adsorbsiyon (PSA) ve vakum salınımlı adsorbsiyon (VSA) işlemleri havanın ayrılmasında yarışmalı ve uygun olarak kullanılmaktadır. Li, Ag karışımı içeren düşük silikalı zeolit X'in sentezinde, küçük bir miktar gümüş eklenmesi ve kendine özgü dehidrasyon koşulları ile havanın ayrılması için kendine has adsorbsiyonu geliştirilmiştir Hutsan ve Yang (2000). Oksijen üretmek için kullanılan zeolit adsorbatları, azotun adsorblanması için denge durumunda seçicidir. Azotun dengedeki seçimliliği, zeolitın gözeneklerindeki katyonlarla azotun kuadropol (dört uçlu) güçlü etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Oksijenin ilk vakum salınımlı adsorbsiyon sistemi NaX veya CaA zeolitlerinin adsorbat olarak kullanıldığı belirtilmiştir. 1980'lerde CaX tipli zeolit azot için yüksek seçiciliği bulundurması ile VSA işleminde çokça kullanılmıştır (Gaffney, 1996).

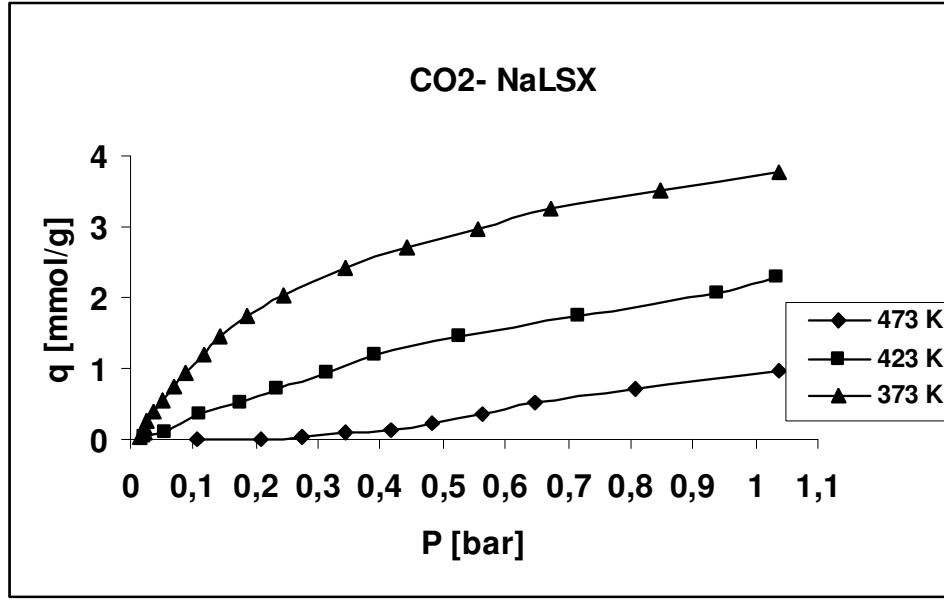
Azotun zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlarla etkileşimine bir diğer örnek olarak da, bakır iyon değişimi farklı bakır tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiş zeolit ZMS5 verilmektedir. CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ bakır iyonunun kaynağı olarak kullanılmıştır. Azot moleküllerinin Cu^+ iyonu ile kuvvetli etkileşimi

FT-IR spektrumundan belirlenmiştir. Azotun bakırla iyon değiştirmiş ZSM-5 zeoliti üzerindeki adsorbsiyonu ortamda bulunan ligandlara bağlı olarak değiştiği adsorbsiyon izotermelerinden ve diğer analizlerden belirlenmiştir. Bu durumda azot gazının iyon değiştirmiş zeolit üzerindeki adsorbsiyonu ortamda bulunan ligandlar tarafından etkilendiği Itadani ve diğ. tarafından rapor edilmiştir (2004).

Yüksek sıcaklıkta ve düşük basınçta gerçekteştirilen azot ve karbon dioksit gazlarının zeolit Na-LSX üzerindeki adsorbsiyon izotermeleri aşağıdaki şekil 4.34 ve 4.35’de görölmektedir.



şekil 4.34: Azot gazının Na-LSX zeoliti üzerindeki üç farklı sıcaklıktaki adsorbsiyon izotermeleri.



Şekil 4.35: Karbon dioksit gazının Na-LSX zeoliti üzerindeki üç farklı sıcaklıktaki adsorbsiyon izotermleri.

Bu izotermlerden anlaşılacağı üzere, sıcaklık arttıkça katı yüzeye tutunan gazın miktarı azalmaktadır. Ayrıca karbon dioksit gazının bu zeolit üzerinde tutunma kapasitesi azot gazına göre daha yüksektir. Bu durum gaz moleküllerinin boyutlarının ve bu sıcaklıklardaki kinetik enerji durumlarının farklılıklarından dolayı olmaktadır. Artı zeolit yüzeyindeki iyonlarla azot ve karbon dioksit gazının etkileşimleri farklıdır. Bu gazların polariteleri ve kuadropol moment değerleri farklıdır (azot; $1.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $-1.4 \times 10^{-26} \text{ esucm}^2$, karbon dioksit; $2.91 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $-4.3 \times 10^{-26} \text{ esucm}^2$ (Weinberger, 2005)) bu durum gazın yüzeyde tutunma miktarını ve yüzeyle etkileşimini etkilemektedir.

Karbon dioksit geniş kuadropol momente sahiptir Adsorbsiyon sonucunda elde edilen yüksek adsorbsiyon ısı (ΔH) değerinin gaz molekülüyle zeolit yüzeyi arasındaki etkileşime ve kuadropol enerjisine bağlı olduğu bildirilmiştir (Huang, 1972). Bu kuadropol moment, zeolit üzerindeki katyonların bulunduğu bölgedeki elektrostatik alanda güçlü çekim kuvveti yaratır ve bu durum zeolitte yüksek miktarda karbon dioksit gazının bulunmasıyla sonuçlanır. Azot molekülü de kuadropol momente sahiptir fakat bunun değeri karbon dioksitin sahip olduğundan çok düşüktür. Azotun polarize olabilme kabiliyeti yine karbon dioksitten düşüktür.

Bu özellikler azotun zeolit üzerinde daha düşük miktarda tutunduğunu açıklamaktadır Harlick ve Tezel (2003).

Zeolit 13X ve NaY adsorbatlarının karbon dioksit için yüksek adsorbsiyon ısıyı sağladığı ve bunun adsorbat yüzeyindeki katyonlarla karbon dioksitin kuadropol etkileşimlerinden dolayı olduğu belirtilmiştir. Her iki adsorbat düşük Si/Al oranına sahiptir. Düşük oranlarda yapıdaki yük dağılımını dengelemek için daha fazla katyona ihtiyacı vardır ve bu da yüksek heterojenlikle sonuçlanır. Her iki adsorbatta da sodyum katyonları yük dağılımını dengelemekte kullanılmaktadır. Bu katyon çok yüksek elektrostatik alana sahiptir ki karbon dioksit gazı ile kuadropol moment ile etkileşmekte olduğu Harlick ve Tezel tarafından belirlenmiştir (2004).

Li ve Tezel, β -zeoliti üzerinde dört farklı gazın adsorbsiyonla ayrılmalarını incelemiştir. Silikatlar yapılarında hiçbir katyon bulundurmazlar ve homojene yakın yüzeye sahiptirler. Fakat β -zeolit, X ve Y zeolitleri heterojen yüzeye sahiptirler. Karbon dioksitin yüksek kuadropol momentinden dolayı, heterojen yüzeylerle etkileşimi yüksek olduğundan, yüzeyin heterojenliği arttıkça, adsorbsiyon ısı değeri de artmaktadır. Bu açıdan zeolitlerdeki Si/Al oranı önemlidir. Bu oranın düşük olması fazla katyonun yüzeyde bulunması demektir bu da yüzeyi heterojen yapmaktadır bu da daha fazla karbon dioksiti çekmektedir (2007).

Siriwardane ve diğ., karbon dioksit, azot ve hidrojen gazlarının moleküler elek 13X üzerindeki 25 °C'deki adsorbsiyonunun volumetrik izotermelerini çalışmıştır ve karbon dioksit gazının adsorbsiyon miktarının 50 psi basınca kadar hızla arttığı daha sonra belli bir oranla arttığını belirtmişlerdir. Karbon dioksit gazının bu madde üzerindeki adsorbsiyon kapasitesi azot ve hidrojenin adsorbsiyon kapasitesinden çok yüksektir. Bu durum moleküler elek 13X maddesini gaz karışımlarından karbon dioksit gazını ayırmada kullanılabilir kılmaktadır. Ayrıca desorbsiyon izotermi adsorbsiyon izotermine benzediği bulunmuş ve bu moleküler elek maddesinden karbon dioksit gazının geri kazanılmasının söz konusu olduğu belirtilmiştir (2006).

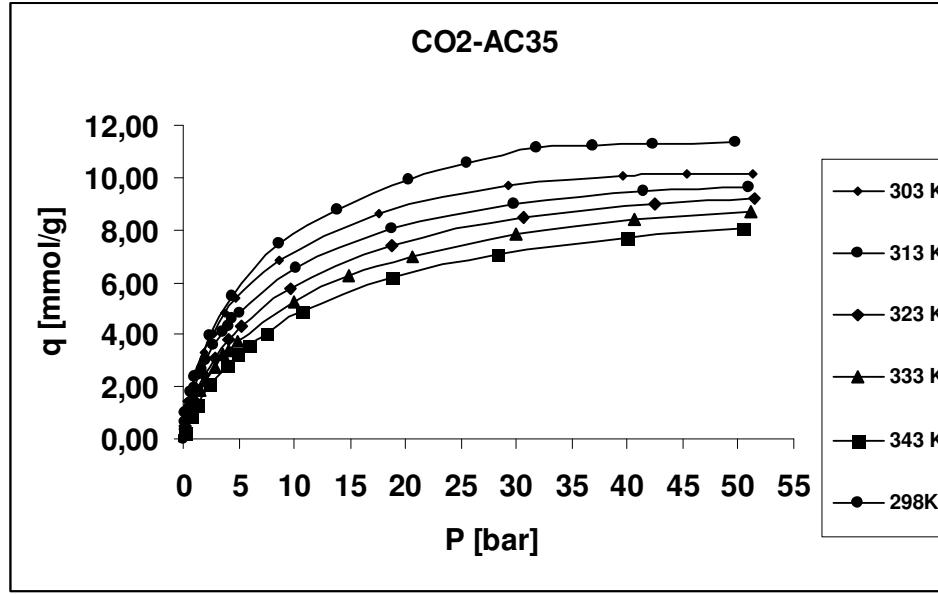
Yaptığımız gaz adsorbsiyonu çalışmalarında karbon dioksit gazının ve azot gazının yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçta bile, düşük Si/Al oranına sahip Na-LSX

zeoliti üzerindeki adsorbsiyonu bize bu koşullarda bu iki gazın ayrılabilceğini ya da bu zeolitin karbon dioksiti tutuklaması fazla olduğundan azot gazından rahatlıkla uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.

4.2.5.1. Karbon dioksit gazının AC-35 üzerindeki adsorbsiyon izotermi

Karbon dioksit gazının altı farklı sıcaklıkta AC-35 ticari aktif karbon üzerindeki adsorbsiyon izotermi şekil 4.36'da verilmiştir. Sera gazlarının en önemlisi olan karbon dioksit gazının yakalanması ve depolanması konusundaki çalışmalar son yıllardaki iklimsel değişikliklerden dolayı artmıştır. Buna dayanarak yaptığımız bu çalışmada altı farklı sıcaklık uygulaması bu gazı üreten veya salınmasına izin veren işletmelerde sıcaklık değişiklikleri olduğunda neler olabileceği ve sıcaklık salınımlı adsorbsiyon işleminde kolon dolgu maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı belirlenmiştir.

Genellikle CO₂ gazının aktif karbon maddeler üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi fazladır. Aktif karbon oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Aktif karbon yüzeyinde iyon olmadığından yüzeyde elektrik yükü de yoktur. Aktif karbon yüzeyi ve gaz molekülleri arasında Van der Waals etkileşimleri bulunmaktadır. Karbon dioksit molekülünün kuadropol değeri yüksektir böylece karbon yüzeyindeki Van der Waals etkileşimleri fazla ve güçlüdür.



Şekil 4.36: Karbon dioksit gazının altı farklı sıcaklıkta AC-35 aktif karbon üzerindeki adsorbsiyon izotermeleri.

Sircar ve diğ., karbon dioksit adsorbsiyon çalışmasını aktif karbon ve zeolit 5A üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Adsorbsiyona dayalı ayırma işlemlerinde kolay desorbsiyon olması ve adsorbsiyon seçimliliği ve kapasitesinden dolayı aktif karbonların zeolitlere oranla daha çok tercih edildiğini belirtmişlerdir (1996).

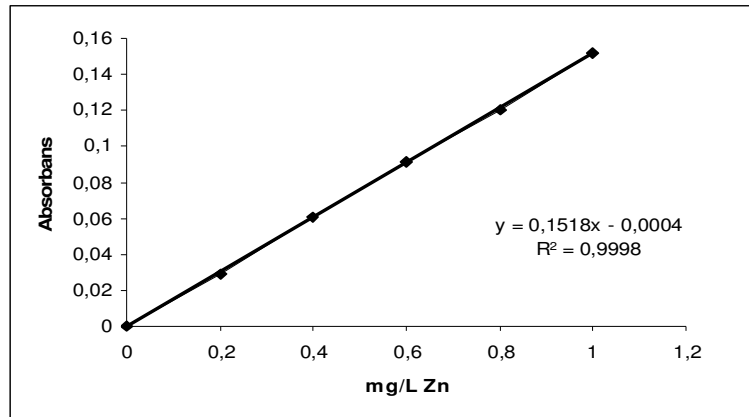
Yukarıdaki şekil 4.36'de gösterilen izotermeler karbon dioksit gazının AC-35 üzerindeki termodinamik denge adsorbsiyonuna sıcaklık ve basınç etkisini göstermektedir. Adsorblanan karbon dioksit miktarının sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Yaklaşık 40-45 bar basınçtan sonra her sıcaklıkta adsorblanan gaz miktarı sabitlenmiştir yada artış çok azalmıştır. Bu durum aktif karbonun gazla doyurulduğu anlamını taşımaktadır. 298 K de gerçekleştirilen karbon dioksit izotermine adsorblanan gaz miktarı yaklaşık 11-12 mmol/g civarındadır. Adsorbsiyon ısısı 23.76 kJ/mol bulunmuştur, bu değer her sıcaklık için Clapeyron eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Adsorbsiyon ısısının bu değeri adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon olabileceğini belirtmektedir Guo ve diğ. (2006).

Ustinov ve diğ. diğer bir ticari aktif karbonun (Norit R1) üzerinde aynı sıcaklıkta 60 bar basınca kadar olan adsorbsiyon sonucunda 10-11 mmol/g karbon dioksit adsorbladığını belirtmiştir (2004). Bu sonuç bizim elde ettiğimiz sonucu

desteklemektedir. Her bir izoterm volumetrik-gravimetrik adsorbsiyon cihazında her sıcaklık için denge basıncının not edilmesiyle termodinamik denge eşitliği kullanılarak hesaplanan verilerden çizilmiştir.

4.3. Çinkonun Bakır α -benzoinoksim ile Flotasyon Koşullarının İncelenmesi

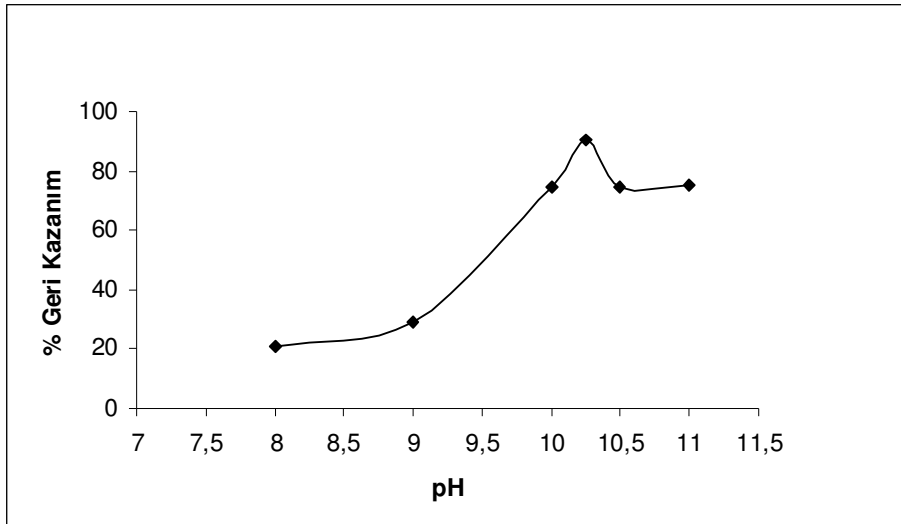
Çinkonun bakır α -benzoinoksimle ön-deriştirilmesi birlikte çökeltme flotasyon ile gerçekleştirilmiştir. Çinko, 500 mL'lik çözeltiden 25 mL'lik çözeltiliye 20 kat deriştirilmiştir. Ön-deriştirme işleminin başarısı ve ön-deriştirme koşullarının en uygun miktarlarının araştırılması aşağıda belirtilen parametrelerin etkileri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Alevli atomik soğurma spektrometresinden elde edilen verilerle geri kazanım hesaplamaları yapılmıştır. Çinko için gereken kalibrasyon grafiği standart çinko çözeltilisinden yola çıkılarak 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 mg/L standart çinko çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği şekil 4.37'de görülmektedir. Alevli atomik soğurma spektrometresinde okumalar üçer defa yapılmıştır. Aşağıdaki kalibrasyon grafiğinden görüldüğü üzere korelasyon katsayısı bire çok yakındır. Bu değer bize cihazın ve hazırlanan çözeltilerin hassasiyetini göstermektedir. Her bir değer okumadaki cihazın verdiği bağıl standart sapması 5'ten küçüktür ve bağıl standart sapma; verilerin kalitesinin değerlendirilmesi için bilgi vermektedir Skoog ve diğ. (1998). Böylelikle, deneylerin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu görülmektedir. Çinko belirleme sınır değeri N=3 ölçüm için 10 ng/mL olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37: Çinkonun kalibrasyon grafiği.

4.3.1. En uygun pH değerinin belirlenmesi

Yöntem geliştirme sürecinde en önemli basamak pH belirleme basamağıdır. Ortamın pH'sı kompleks oluşumunda çok etkilidir, herhangi bir kompleksleştirici herhangi bir metalle belli bir pH değerinde kompleks oluşturmaktadır. Birlikte çökelme basamağı süresince pH değeri, toplayıcı parçacıkların yüzeyindeki yükün derecesini ve işaretini belirlemektedir. Böylece, pH direkt olarak, analitle kompleks oluşumunu ve sistemde bulunan bütün türleri ve onların toplayıcıyla birleşen miktarını etkilemektedir. Flotasyon basamağı süresince köpüğün kararlılığı ve katının sıvı fazdan başarılı bir şekilde ayrılmasını etkilemektedir Koyuncu ve diğ. (2004). Bundan dolayı yapılan flotasyon işleminde en uygun pH'ı belirlemek için 0.25 M NaOH ve seyreltik HNO₃ kullanılarak pH 8.00, 9.00, 10.00, 10.25, 10.50, 11.00'e ayarlanmıştır. 2.5 mg bakır, 0.5 mL % 0.5 α -benzoinoksim ve 1 mg/L çinko miktarı sabit tutulmuştur. pH 8.00'den düşük çalışılmadı çünkü literatürde bakırla α -benzoinoksimin kompleks oluşturmadığı belirtilmiştir (Langer, 1942). Yapılan flotasyon sonucunda FAAS de okunarak elde edilen verilerden hesaplanan geri kazanımların pH'a karşı çizilen grafiğinde en uygun pH'ın 10.25 olduğu görülmektedir. Şekil 4.38'de en uygun pH'ın belirlenmesi bulunmaktadır.



Şekil 4.38: En uygun pH'ın belirlenmesi. pH 8-11'e NaOH ve HNO₃ ile ayarlanmıştır.(Flotasyon koşulları; 2.5 mg Cu(II), 0.25 mg α -benzoinoksim, 1 mg/L Zn(II)).

Literatürde flotasyon yöntemi ile ön-deriştirme işlemine pH etkisinin incelenmesi birçok bilim adamı tarafından çalışılmaktadır. Rubio ve Tessele (1997), ağır metallerin uzaklaştırılmasını, adsorbsiyon tanecikli flotasyon ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada bakır, nikel ve çinko iyonlarının; doğal zeolit olan karbazit üzerinde adsorbsiyonu yüksek pH'larda artmaktadır. Bunun nedenini, yüzeyle hidroksi metal komplekslerin hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Hidroliz sonucunda türlerin kemisorpsiyonunun oluştuğu ve metal hidroksitlerin katı yüzeyine adsorbsiyonu öngörülmektedir.

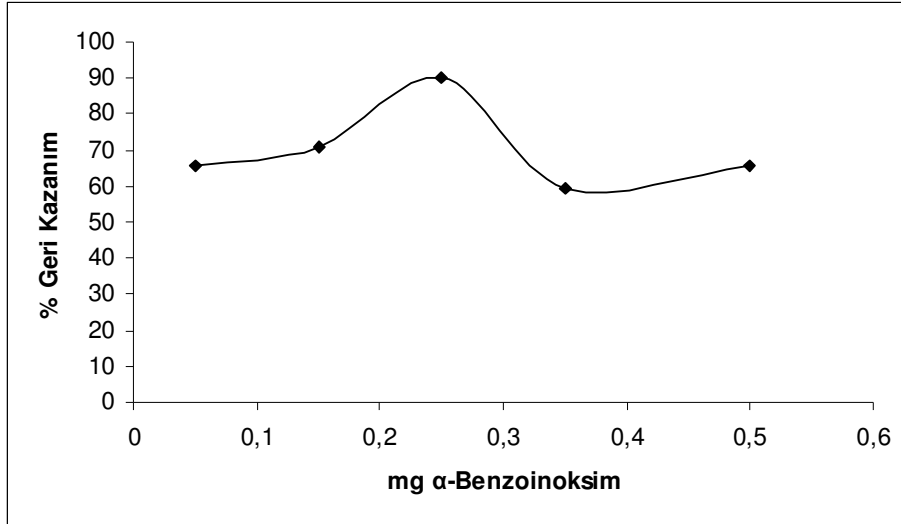
Çinkonun, fenantrokinon monofenil tiyosemikarbazon ortamındaki flotasyon işleminde, flotasyon etkinliğinin en yüksek pH 4.5-7.5 arasında olduğu bulunmuştur. Yüksek pH'larda flotasyon etkinliğinin azaldığını, beyaz emülsiyon oluşumundan ve sodyum oleatın aşırı köpük oluşturmamasından kaynaklandığı, ayrıca çinkonun aşırı bazik ortamda hidroksit çökelekleri vereceği belirtilmiştir (Akl, 2006). Sodyum dodesil sülfatın alkollü çözeltisi bulunan ortamda pH'ın 3-5 arasında bulunması flotasyonun, yüzey aktif maddenin kısmi protonasyonundan dolayı gerçekleşemeyeceğini ve pH'ın 6'dan yukarıda olması ile metal geri kazanımlarının arttığını Stafilov ve diğ. (2000) belirtmişlerdir.

Fakat yapılan çinkonun flotasyon çalışmalarında, yüksek pH'larda dahi çinkonun çinkooksit ve hidroksiti halinde beyaz çökelekler oluşturmadığı gözlenmiştir. pH 10.25 de çökelek rengi mavi-yeşildir ve en yüksek geri kazanım bu pH da elde edilmiştir. Bunun yanında süzütünün FAAS de incelenmesi sonucunda içinde çinko iyonuna rastlanılmamıştır.

4.3.2. En uygun α -benzoinoksim miktarının bulunması

Flotasyon için belirlenen koşullardan bu sefer ortamdaki α -benzoinoksim miktarı değiştirilerek pH 10.25'te 2.5 mg bakırın bulunduğu ortamda bir seri flotasyon yapılmıştır ve bunların FAAS den elde edilen sonuçlarından hesaplanan geri kazanımları α -benzoinoksime karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.39'da en uygun miktarın 0.25 mg olduğu tespit edilmiştir. Metal komplekslerinin kantitatif olarak oluşması için şelat oluşturuca reaktiften çok miktarda eklenmesi gerekir. Ghaedi ve

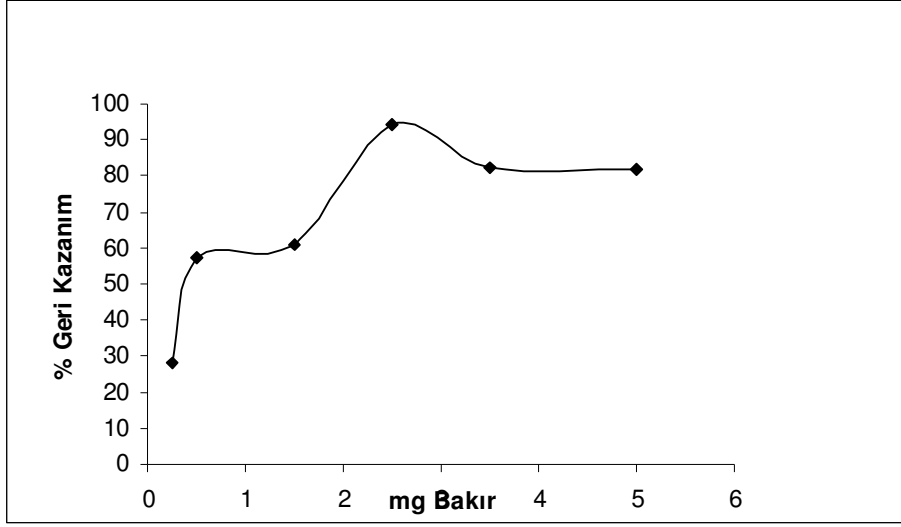
diğ. (2005) α -benzoinoksimle kromun stokiyometrik olarak 1-2 kompleks oluşturduğunu belirtmiştir. Çinkonun geri kazanımının, bakır α -benzoinoksim ortamında mümkün olduğu gösterilmiştir. Birlikte çökelmede, toplayıcı reaktifin flotasyona etkisi genelde ortamda miktarı arttıkça aranan metalin geri kazanımının belli bir seviyeden sonra sabit kaldığı belirtilmiştir (Stafilov, 2002).



Şekil 4.39: En uygun α -benzoinoksim miktarının belirlenmesi. (Flotasyon koşulları; 0.05-0.5 mg α -benzoinoksim, 2.5 mg Cu(II), pH 10.25, 1 mg/L Zn(II)).

4.3.3. Bakır miktarının etkisinin incelenmesi

Bakır miktarının α -benzoinoksim ile oluşturduğu komplekse etkisi ve çinko geri kazanımına etkisi farklı miktarlarda bakır eklenerek belirlenmiştir. Farklı bakır miktarları ile oluşturulan bakır- α -benzoinoksim kompleksinin çinko geri kazanımına etkisi şekil 4.40 de grafiğe geçirilmiştir. 5 mg/mL bakır çözeltisinden 500 μ L alınarak yapılan yani 2500 μ g bakır kullanılarak yapılan flotasyon sonunda çinko yaklaşık %95 lik geri kazanıma sahiptir. Çinkonun 20 kat deriştirilmesinde yüksek bakır miktarının girişim etkisi flotasyon verimine etki eder. Bakır taşıyıcı element olarak rol alır, ayrıca toplayıcı reaktifini oluşturan elementtir.



Şekil 4.40: En uygun bakır miktarının belirlenmesi. (Flotasyon koşulları;0.5-5 mg Cu(II), 0.25 mg α -benzoinoksim, pH 10.25, 1 mg/L Zn(II)).

4.3.4. Yüze aktif maddenin etkisi

Bu çalışmada yüze aktif madde olarak anyonik yüze aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (NaDDS) kullanılmıştır. Daha önce yapılan bazı çalışmaların incelenmesi sonucunda anyonik yüze aktif maddelerin kullanılmasıyla flotasyon işleminin daha fazla gerçekleşeceği incelenmiştir (Stafilov, 2000; Ay, 2004). NaDDS, birlikte çökme işlemi sonunda 1 mL % 0.5 etanolde çözülmüş çözeltilisinden eklenerek kolona aktarılır ve hava verilerek köpük oluşması sağlanmıştır. Yüze aktif maddenin eklenmesi, yüzen türlerin yüzeyindeki hidrofilik kısımların hidrofobik hale dönüşmesinde ve böylece oluşan metal şelatın sulu fazdan köpük tabakasında ayrılmasında büyük avantaj sağlamaktadır (Akl, 2006; Kim, 1999). Ayrıca, çok fazla köpük oluşumu da çökeleklerin flotasyon kolonundan alınması ve derişik nitrik asitte çözünmesini zorlaştırmaktadır (Akl ve diğ., 2002; Cundeva ve diğ., 2002). Aynı flotasyon işlemi yine anyonik yüze aktif madde olan lineer alkil benzen yüze aktif maddesiyle de gerçekleştirilmiştir. Fakat elde edilen çinko geri kazanımı NaDDS ile yapılan flotasyon işlemlerinden daha düşük olmuştur. Bundan dolayı bu lineer alkil benzen yüze aktif maddesi ile başka işlem yapılmamıştır.

4.3.5. Kompleks oluşum süresi

Birlikte çökelme ile flotasyon işleminde kompleks oluşumu için belli bir süre gereklidir. Yapılan bu çalışmada kompleks oluşum süresi 5, 15, 30 dakikada denenmiş ve en iyi çinko geri kazanımının 15 dakikalık sürede gerçekleştiği görülmüştür. Bu süre literatürdeki birçok birlikte çökelme ile flotasyon çalışmalarında kullanılmaktadır.

4.3.6. Bazı metallerle girişim çalışması

Kadmiyum (II) (Cd), kurşun (II) (Pb), kalsiyum (II) (Ca) ve kobalt (II) (Co) iyonlarının nitrat tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan çözeltiler kullanılarak bu metallerin çinkonun belirlenmesindeki girişim çalışması incelenmiştir. Bu metaller varlığındaki çinkonun geri kazanımı ve bu metallerin geri kazanıma etkisi beklenenden farklı olmuştur. Aşağıdaki tablo 4.2'den de görüleceği üzere Cd(II), Pb(II) ve Co(II) metal iyonlarının derişimleri arttıkça çinkonun geri kazanımı artmaktadır. Ancak Ca(II) metal iyonu için bir miktar azalma söz konusudur. Bunun sebebi birlikte çökme aşamasında bu metallerin Zn(II) ile bakır- α -benzoinoksimin oluşturduğu komplekse etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu olay özütleme tekniklerinde tuz etkisine benzemektedir.

Tablo 4.2: Cd(II), Pb(II), Ca(II) ve Co(II) metalleri varlığında Zn'nun geri kazanımı.

	Eklenen Metal Miktarı	Zn(II) Geri Kazanımı (%R)
Pb(II)	50 mg/L	60.7
	100 mg/L	72.8
	500 mg/L	82.4
Ca(II)	50 mg/L	68.2
	100 mg/L	59.9
	500 mg/L	55.3
Co(II)	50 mg/L	89.8
	100 mg/L	87.9
	500 mg/L	92.1
Cd(II)	50 mg/L	70.8
	100 mg/L	70.2
	500 mg/L	87.2

Zn(II)'nin, bakır- α -benzoinoksim ile birlikte çökmesi bu iyonlar varlığında gerçekleşmektedir. Hatta bu iyonların etkisi pozitif yöndedir. Bu çalışmada girişim çalışmaları daha da genişletilerek, geliştirilen yöntemin doğal örneklerle uygulanması mümkündür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tezinde, üç farklı konu başlığı çalışıldığı daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bu üç konu başlıklarından elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda belirtilmiştir.

5.1. Non-iyonik Triton-X 100 Misel Ortamında Hekzametilen Amonyum-Hekzametilenditiyokarbamat ile Arseniğin Spektrofotometrik Tayin Sonuçları

Arsenik (III) için yeni bir spektrofotometrik tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde $As(III)$, $HMDTC^-$ iyonu ile non-iyonik triton-X 100 misel ortamında $As(HMDTC)_3$ kompleksini oluşturmuştur. Kompleks oluşumu için en uygun ortam ve şartlar; 0.5 mg $HMDTC^-$, 1 mL %1'lik triton-X 100 yüzey aktif maddesi ve pH 3 olarak belirlenmiştir. $As(HMDTC)_3$ kompleksinin oluşuktan sonra 30 dakika oda sıcaklığında kararlı olduğu belirlenmiştir.

Geliştirdiğimiz UV-vis spektroskopik yöntemle arsenikle kirlenmiş doğal sulardaki anorganik arsenik hızlı, ucuz ve basit bir şekilde tayin edilebilmektedir. Bu yöntem, çevre örneklerindeki arseniğin belirlenmesinde seçimli, doğru ve kesin bir sonuç sağlamaktadır. Bütün bu çalışmalar sonucunda bu kompleks reaktifinin $As(III)$ için uygun bir şelat oluşturucu olduğu belirlenmiştir. HMA-HMDTC literatürde birçok metal için kompleks oluşturucusu olarak çalışılmıştır. Bu şartlarda oluşturulan kompleks ilk defa bu çalışmada spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi UV-vis spektrofotometresi gelişmekte olan ülkelerdeki laboratuvarlarda ucuz ve kolay bulunabildiğinden sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer daha duyar analitik cihazların çok pahalı olması bu cihazın kullanımına olan ilgiyi daha arttırmaktadır.

Geliştirdiğimiz bu yöntemle diğer doğal örneklerdeki anorganik arseniğin tayini mümkündür.

5.2. Zeolit Sentezi Ve Sentezlenen Zeolitler Üzerindeki Gaz Adsorpsiyon Deneme Sonuçları

Birçok kullanım alanına sahip olan zeolitlere ilgi gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Çalışmamızın bu bölümü Fransadaki Paris 13 Üniversitesinde bulunan CNRS-LIMHP laboratuvarında bir yıllık ERASMUS değişim programı süresince gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmamızda, hidrotermal yöntemle sentezlenen NaA ve Na-LSX zeolitlerinin Si/Al oranı sırasıyla, 1 ve 1.18 olarak bulunmuştur. Sentezlenen zeolitlerin karakterizasyonu SEM, XRD ve FT-IR cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından, sentezlenmek istenen zeolitlerin, kristallizasyonunun mükemmel olduğu gözlenmiştir. Kübik yapıya sahip NaA ve Na-LSX zeolitlerinin kristal boyutlarında ve yapılarında yüksek homojenite gözlenmiştir.

Elde ettiğimiz iki tip zeolit ile Cu(II) iyonunun iyon değiştirme işlemi kesikli (beç) yöntem kullanılarak bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. İyon değişim sonucunda beyaz renkli zeolitler açık mavi renk almışlardır. İyon değiştirme işleminden sonra yapılan karakterizasyon işlemlerinde zeolitlerin kristal yapılarının tamamen değiştiği ve kristalizasyon oranının düştüğü gözlenmiştir. Kristalinitenin azalması bakır iyonlarının hidratize olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu durum zeolitlerin SEM görüntülerinden de net bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca bakır iyonları zeolit yüzeyinde yerleşmiş olduğundan XRD sonuçlarındaki piklerin yoğunlukları değişmiştir. Bu iki tip zeolitin bakır iyonu ile iyon değiştirme işlemi için pH, sıcaklık gibi deneysel koşulların değiştirilmesi ile kristalitenin arttırılacağı görülmektedir.

İklimsel değişikliklerin dünya üzerindeki etkileri artık insanlar tarafından her şekilde hissedilmektedir. İklim değişikliklerinin en büyük sebebi sera gazlarıdır. Sera gazları da başlıca endüstri kuruluşlarından ve taşıma araçlarından kaynaklanmaktadır. Bu sera gazlarının yayılımını önlemek için zeolit ve aktif karbon gibi gözenekli malzemeler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple sentezlediğimiz Na-LSX zeoliti üzerinde karbon dioksit ve azot gazlarının ve ticari AC-35 üzerinde ise karbon dioksit gazının adsorpsiyon izotermi gerçekleştirilmiştir. Na-LSX zeoliti üzerinde farklı sıcaklıklarda ve düşük basınçta karbon dioksit ve azot gazlarının adsorpsiyon

kapasiteleri belirlenmiş ve karbon dioksit gazının daha fazla adsorblandığı bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda ve 50 bara kadar olan karbon dioksit gazının AC-35 aktif karbonu üzerindeki adsorbsiyon kapasitesi incelenmiş ve düşük sıcaklıktaki adsorbsiyon miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Doktora tezinin bu bölümünde; zeolit sentezi, iyon değiştirme ve gaz adsorbsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çevre örneklerinde bulunan eser elementlerin ön-deriştirilmesi ve ayrılmasında zeolitler başarıyla uygulanmaktadır. Bu amaçla zeolit sentezi gerçekleştirilmiş ve iyon değiştirme işlemi de beç yöntemi ile denenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarımızda, farklı zeolit tiplerinin sentezlenmesi, farklı yöntemlerle iyon değişiminin gerçekleştirilmesi ve metal iyonu ile yer değiştirmiş zeolitin gaz adsorbsiyon kapasitesindeki değişikliklerin çalışılması düşünülmektedir.

5.3. Çinkonun Bakır- α -Benzoinoksim İle Flotasyon Koşullarının İncelenmesine İlişkin Sonuçlar

Bakır- α -benzoinoksim çöktürücü reaktifi ile çinko ön-deriştirilmesi için birlikte çökelme flotasyon işlemi uygulanmıştır. Flotasyon yöntemi ucuz, kolay ve duyarlı bir yöntem olduğundan metal iyonlarının ön-deriştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Çinkonun sulu çözeltiden 20 kat deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde çinkonun 20 kat ön-deriştirilmesi için gereken flotasyon koşulları belirlenmiştir. pH 10.25 bazik ortamda, 2.5 mg Cu(II) iyonu ve 0.5 mL % 0.05 α -benzoinoksim ve NaDDS yüzey aktif madde ortamında 1 mg/L Zn(II) iyonunun geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çinko, %95 ve üzerinde geri kazanılmıştır. Ayrıca Pb(II), Ca(II), Cd(II) ve Co(II) iyonlarının flotasyon koşullarına girişim etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmanın doğal örneklere uygulanması, farklı iyonlarla girişim çalışmasının yapılması daha sonraki dönemlerde gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

Afkhami, A., Madrakian, T., Assl, A.A., “Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of As(III) based on its inhibitory effect on the redox reaction between bromate and hydrochloric acid”, *Talanta*, 55, 55-60, (2001).

Akçin, N., “Sulu matrikslerde ağır metal zenginleştirmesinde yeni bir metot geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul, (2004).

Akl M.A., “The use of phenanthraquinone monophenyl thiosemicarbazone for preconcentration, ion flotation and spectrometric determination of zinc(II) in human biofluids and pharmaceutical samples”, *Bull. Korean Chem. Soc*, 27, 5 725, (2006).

Akl, M.A., Khalifa, M.E., Ghazy, S.E., Hassanien, M.M., “Selective flotation-separation and spectrophotometric determination of cadmium using phenanthraquinone monophenylthiosemicarbazone”, *Analytical Sciences*, 18,1235-1240, (2002).

Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., Güler, H., “The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 176-184, (2005).

Andreae, M.O., “Determination of arsenic in natural waters”, *Analytical Chemistry*, 49, 6, 820, (1977).

Arabinda, K., “Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solution”, *Talanta*, 55, 1-217, (2001).

Arbab-Zavar, M.H., Hashemi, M., “Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate”, *Talanta*, 52, 107-1014, (2000).

Asan, A., Andaç, M., Işıldak, İ., “Flow –Injection spectrophotometric determination of copper(II) ion at low μgL^{-1} levels using 4- benzylpiperidinedithiocarbamate”, *Analytical Sciences*, 17, 1125-1127, (2001).

Atar, S., “Flotasyon ve önderiştirme teknikleri kullanarak arseniğin tayin edilebilme koşullarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *KOÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, (2005).

Ay, U., Cundeva, K., Akçin, G., Stafilov, T., Zajkova, V.P., Pavlovska, G., “Cobalt(III) hexamethylenedithiocarbamate as a new collector for flotation

preconcentration of iron, nickel lead and zinc prior to ETAAS” *Analytical Letters*, 37, 4, 695-710, (2004).

Ay, Ü., “Development of method for the determination of heavy metals in environmental samples and its applications”, Ph.D.Thesis, *Ege University Graduate School Of Natural And Applied Sciences*, İzmir (1998).

Badillo-Almaraz, V., Trocellier, P., Davila- Rangel, I., “Adsorption of aqueous Zn (II) species on synthetic zeolites”, *Nuclear Instruments and methods in physics research B*, 210, 424-428, (2003).

Balıkesir Üniversitesi, Ders Notları, [online], http://w3.balikesir.edu.tr/~ruhan/html/kimya/yuzey_gerilimi.doc, (Ziyaret Tarihi, 13.01.2008.)

Baran, S., *Hava Kirliliği* [online], www.kimyamuhendisleri.com, (Ziyaret tarihi:23.12.2007).

Barros, M.A.S.D., Araujo JR., I.F., Aproyo, P.A., Sousa-Aguiar, E.F., Tavares, C.R.G., “Multicomponent ion Exchange isotherms in NaX zeolite”, *Latin American Applied Research*, 33, 39-344, (2003).

Bayat, B., “Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)”, *Journal of Hazardous Materials*, B95, 251-273, (2002).

B’Hymer, C., Caruso, J.A., “Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1045, 1-13, (2004).

Bulut, V.N., Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Elçi, L., Tufekçi, M., “A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 155-163, (2007).

Burguera, M., Burguera, J.L., “Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples”, *Talanta*, 44, 1581-1604, (1997).

Bundalevska, J.M., Koyuncu, I., Ay, U., Cundeva, K., Akçin, G., Stafilov, T., “Separation of Tl(I) and Tl(III) from environmental water samples by flotation methods coupled with zeeman ETAAS determination”, *Journal of Environmental Science and health Part A*, 40, 1045-1054, (2005).

Cabon, J.Y. and Cabon, N., “Determination of arsenic species in seawater by injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry stability of As(III)”, *Analytica Chimica Acta*, 418, 19-31, (2000).

Cabrera, I.M., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., “Innovation in the synthesis of Fe-(exchanged)- zeolites”, *Catalysis*, 110, 255-263, (2005).

Cesur, H. Ve Aksu, Ç., “Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat ile Zn, Cd ve Pb nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini”, *Analitik Kimya Kongresi*, İnönü Üniversitesi, (2004).

Cicileo, G.P., Rosales, B.M., Varela, F.E., Vilche, J.R., “Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion”, *Corrosion Science*, 41, 1359-1375, (1999).

Clean Air Technology Center, (CATC) “Zeolite a versatile air pollutant adsorber”, [online], *EPA*, 456/F-98-004, USA, (1998).

CO₂NET 2005, “Avrupa karbondioksit ağı”, www.co2net.com. **(Ziyaret tarihi: 12.01.2008)**

Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska, G., “Preconcentration and separation of iron in water by coflotation using lead(II) hexamethylenedithiocarbamate”, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1081-1087, (2000a).

Cundeva, K., Stafilov, T., “Flame atomic absorptiion spectrometric determination of zinc after colloid precipitate flotation with hydrated iron (III) oxide and iron (III) tetramethylenedithiocarbamate as collectors”, *Talanta*, 44, 451-456, (1997).

Çakmak M.E., *Adsorpsiyon teorisi*, [online], Çukurova Üniversitesi, <http://kimyadepo.googlepages.com/adsorbsiyondeney4.pdf>, **(Ziyaret Tarihi: 13.12.2006)**.

Çepel, N., Ergün, C., *Çevre kirliliği*, [online], <http://www.kuresel-isinma.org/kuresel-isinma/cevre-kirliligi.html> **(Ziyaret tarihi:10.01. 2008)**.

Çevre kirliliği, [online], *Çevre ve kirliliği nedir?*, <http://www.r10net-seo-yarismasi.com/www.r10.net/cevre-ve-kirliligi-nedir.php> **(Ziyaret Tarihi: 10.01.2008)**.

Çinko metali, *Çinko, potasyum, magnezyum*, [online], http://www.biyolojici.com/Cinko_Potasyum_Magnezyum.html, **(Ziyaret tarihi 10.11.2007)**.

Çinko, Addemir O., Açma E., Arslan C., Sistem Yayıncılık, İstanbul, 1994. ISBN:975-7397-41-5 [online], <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko>, **(Ziyaret tarihi 10.11.2007)**.

Çinko(Zn), *Gıda bileşenleri, mineraller*, Waningen University, [online], <http://www.food-info.net/tr/min/zinc.htm>, **(Ziyaret tarihi 09.11.2007)**.

Dapaah, A.R.K., Ayame, A., “Solvent extraction of arsenic from acidic medium using zinc hexamethylenedithiocarbamate as an extractant”, *Analytica Chimica Acta*, 360, 43-52, (1998).

Demirel, E., "Alevli AAS'de Pb ve Cd tayini öncesinde reçine filtreli enjektör kullanarak ayırma- özengenleştirme", Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2002).

Doula, M.K., "Removal of Mn(II) ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite- Fe oxide system", *Water Research*, 40, 3167-3176, (2006).

Dunleavy, R., Wiberley, S.E., Harley, J.H. 1950., "Rapid photometric determination of copper in ferrous alloy", *Analytical Chemistry*, 22, 1, (1950).

Elçi, L., "Eser element ders notları", *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli, (2001).

Elçi, L., Şahin, U., Öztaş, S., "Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation" *Talanta*, 44, 1017-1023, (1997).

El-Rahman, K.M.A., El-Sourougy M.R., Abdel-Monem, N.M., Ismail, I.M., "Modelling the sorption of cesium and strontium ions on zeolite A", *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 7, 2, 21-27, (2006).

Feigl, F., "Industrial and engineering chemistry" *Analytical Edition*, 8, 6, 401-410, (1936).

Feng, D., ve Aldrich, C., "Recovery of chromite fines from wastewater streams by column flotation", *Hydrometallurgy*, 72, 319-325, (2004).

Foodinfo.net, Gıda güvenliği, Ağır metaller, Waningen University, <http://www.food-info.net/tr/metal/intro.html> (Ziyaret Tarihi:10.12.2007)

Gaffney, T.R., "Porous solids for air separation", *Solid States and Materials Science*, 1, 69-75, (1996).

Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., "Sensitized spectrophotometric determination of Cr(III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using α -benzoin oxime", *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 182-188, (2005).

Goswami, D. ve Das, A.K., "Removal of arsenic from drinking water using modified fly-ash bed", *Int. J. Water*, 1, 1, 61-70, (2000).

Guo, B., Chang, L., Xie, K., "Adsorption of carbon dioxide on activated carbon", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 223-229, (2006).

Harlick P.J.E., Tezel, F.H., "Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280", *Separation and Purification Technology*, 33, 199-210, (2003).

Harlick P.J.E., Tezel, F.H., "An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂", *Microporous and Mesoporous Materials*, 76, 71-79, (2004).

Hashemi, M., Modasser, P., “Sequential spectrophotometric determination of inorganic arsenic species by hydride generation from selective medium reactions and colour bleaching of permanganate”, *Talanta*, 73, 166-171, (2007).

Helsen, L., “Sampling technologies and air pollution control devices for gaseous and particulate arsenic: A review”, *Environmental pollution*, 137, 305-315, (2005).

Henden, E., Yüksel, Ü., “Ayrırma teknikleri ve kromatografide temel kavramlar”, *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II*, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir, 21-25 Ekim (2002).

Huang, J.C. and Liu, J.C., “Precipitate flotation of fluoride- containing wastewater from a semiconductor manufacturer”, *Wat. Res.*, 33, 16, 3403-3412, (1999).

Huang, Y., “Quadrupole interaction of carbon dioxide on silic-alumina surface”, *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 1, 103, (1972).

Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., “Inorganic Chemistry” Forth Edition, (1993)

Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kot, S.C., “Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residula products from recycled coal fly ash”, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 89-101, (2005).

Hung, D.Q, Nekrassova, O, Compton, R.G., “Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review”, *Talanta*, (2004).

Hutson, N.D. and Yang, R.T., “Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li,Ag-X- zeolite”, *AIChE Journal*, 46, 11, 2305-2317, (2000).

Itadani, A., Kumashiro, R., Kuroda, Y., Nagao, M., “Calorimetric study of N₂ adsorption on copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolite”, *Thermochimica Acta*, 416, 99-104, (2004).

Izumi, J., Tomonaga, N., Yasutake, A., Tsutaya, H., Oka, N., “Development of high performance gas separation process using gas adsorption”, *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review*, 39, 1, 6-10, (2002).

Johnson, R.L. ve Aldstadt, J.H., “Quantitative trace-level speciation of arsenite and arsenate in drinking water by ion chromatography”, *The Analyst*, 127, 1305-1311, (2002).

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin çevresel etkileri-I”, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, (Ziyaret Tarihi:19.12.2007).

Kayhan, F.E., Balkıs, N., Aksu, A., “İstanbul balık halinden alınan Akdeniz midyelerinde arsenik düzeyleri”, *Ekoloji*, 15, 61, 1-5, (2006).

Kayiran Beyaz, S. and Darkrim Lamari, F., “Synthesis and ionic exchanges of zeolites for gas adsorption”, *Surface and Interface Analysis*, 34, 100-104, (2002a).

Kayiran Beyaz, S., Darkrim Lamari, F., Gicquel, A., “Hydrogen adsorption in lithium exchanged Na A zeolites”, *Surf. Sci. Catal.*, (2002).

Keane, M.A., “The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers”, *Colloidal and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138, 11-20, (1998).

Keçici, Ş.A., “Sulu matrikste eser miktarda bulunan ağır metallerin özzenleştirme ile tayinleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi* (2003).

Kibaroglu, U., “Zeolitler”, <http://www.geocities.com/ukibaroglu/calismalar/zeolit>, (Ziyaret tarihi 07.02.2007).

Kim, S.Y., Kim, K.C., Lee, W.C., 1999. “Preconcentration and determination of trace Cd(II) and Pb(II) in a water sample by organic precipitate flotation with 8-Hydroxyquinoline”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20, 4, 431, (1999).

Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., “Removal of metal ion from synthetic waste water by activated carbon from eucalyptus camaldulensis Dehn bark”, *The 2nd joint international conferences on*, Sustainable energy and environment, E-041, Thailand, 21-23 November (2006).

Koyuncu, İ., Bundalevska, J.M., Ay, U., Cundeva, K., Stafilov, T., Akçin, G., “Atomic absorption spectrometry determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl traces in seawater following flotation separation” *Separation Science and Technology*, 39, 11, 2751-2765, (2004).

Kundu, S., Ghosh, K.S., Mandal, M., Pal, T., Pal, A., “Spectrophotometric determination of arsenic via arsine generation and in-situ colour bleaching of methylene blue (MB) in micellar medium”, *Talanta*, 58, 935-942, (2002).

Langer, A., “Amperometric titration of copper with benzoinoksim” *Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 3, (1942).

Langmi, H.W., Book, D., Walton, A., Johnson, S.R., Al-Mamouri, M.M., Speight, J.D., Edwards, P.P., Anderson, P.A., Harris, I.R., “Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites”, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 637-642, (2005).

Langmi, H.W., Walton, A., Al-Mamouri, M.M., Johnson, Book, D., Speight, J.D., Edwards, P.P., Gameson, I., Anderson, P.A., Harris, I.R., “Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO”, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 710-715, (2003).

Lee, K.S. and Choi, H.S., 2000. “Spectrophotometric determination of cadmium and copper with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate in nonionic tween 80 micellar media”, *Bull.Korean Chem.Soc.* 22, 5, 463-466, (2000).

Li, P., Tezel, F.H., “Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β-zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 98, 94-101, (2007).

Madera, J. “ Photometric Determination of copper in molybdenum products with alpha-benzoinoxime”, *Analytical chemistry*, 27, 12, (1955).

Mahender, N., Gangaiya, P., Sotheeswaran, S., Narayanaswamy, R., “Investigation of a fiber optic copper sensor based on immobilised α -benzoinoxime(cupron)”, *Sensors and Actuators B.*, 90, 118-123, (2003).

Mandal B.K. and Suzuki, K.T., “Arsenic round the world: A review”, *Talanta*, 58, 201-235, (2002).

Merel, J., Clause, M., Meunier, F., “Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite”, *Environmental Progress*, 25, 4, 327-332, (2006).

Minamisawa, H., Iizima, S., Minamisawa, M., Tanaka, S., Arai, N., Shibukawa, M., “Preconcentration of gallium by coprecipitation with synthetic zeolites prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Analytical Sciences*, 20, 683-687, (2004).

Mizuike A. and Masataka H., “Separation and preconcentration of trace substances-III. flotation as a preconcentration technique”, *Pure & Appl.Chem.*, 54, 8, 1555-1563, (1982).

Narin, İ., Surme, Y., Bercin, E., Soylak, M., “SP70- α -benzoin oxime chelating resin for preconcentration- separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 113-119, (2007).

Neto, J.A.G., Montes, R., Cardoso, M.A., “Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration”, *Talanta*, 50, 959-966, (1999).

Nişli, G., Ertaş, N., “Kimyasal eser analizinin günümüzdeki yeri ve önemi”, *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II*, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir, 21-25 Ekim (2002).

Otsuki, A., Shibayama, A., Sadaki, J., Fujita, T., Watanabe, M., “Removal of nickel, zinc and phosphorus from wastewater of industrial factories”, *Resources Processing*, 51, 1, 14-19, (2004).

Pavlovska, G., Cundeva, K., Stafilov, T., “Flotation with iron(III) hexa methylenedithiocarbamate as a preconcentration method for lead determination using electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Bulletin of Chemists and Technologist of Macedonia*, 16, 2, 131-138, (1997).

Pillai, A., Sunita, G., Gupta, V.K., “A new system for the spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological samples”, *Analytica Chimica Acta*, 408, 111-115, (2000).

Querol, X., Moreno, N., Umana, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez-Pereira, C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia-Martinez, J., Linares-Solano, A., Cazorla-Amoros,

D., “Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 292-298, (2002).

Ragnvaldsson, D., “Hazardous screening of contaminated sites-bioavailable fractions and biological in vitro tools”, *Umea Universitet*, SE-901, 87, Sweden, (2007).

Roldan, P.S., Alcantara, I.L., Padilha C.C.F., Padilha, P.M., “Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups”, *Fuel*, 84, 305-309, (2005).

ROTA Madencilik, “Zeolitler”, www.rotamadencilik.com, (**Ziyaret tarihi: 01.04.2007**).

Rubio, J. Ve Tessele, F., “ Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation”, *Minerals Engineering*, 10, 7, 671-679, (1997).

Rupasinghe, T., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., Potter, I.D., Kolev, S.D., “ Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrofotometrik detection”, *Analytica Chimica Acta*, 510, 225-230, (2004),

Silva, D.L., Brunner, G., “Desorption of heavy metals from ion Exchange resin with water and carbon dioxide”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23, 02, 213-218, (2006).

Singh, R. and Dutta, P.K., “ Stabilization of natural faujasite zeolite: possible role of alkaline earth metal ions”, *microporous and Mesoporous Materials*, 21, 103-109, (1998).

Sircar, S., Golden, T.C., and Rao, M.B., “Activated carbon for gas separation and storage”, *Carbon*, 34, 1, 1-12, (1996).

Siriwardane, R., Shen, M., Fisher, E., Poston, J., Shamsi, A., “Adsorption and desorption of CO₂ on solid sorbents”, *US. Department of Energy*, http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/3b3.pdf, (**Ziyaret Tarihi: 25.10.2006**).

Skoog. D.A., Holler.F.J., Nieman.T.A., “Enstrümental Analiz İlkeleri”, 1.Baskı, *Bilim Yayıncılık*, (1998).

Soylak, M., Karatepe, A.U., Elçi, L., Doğan, M., “Column preconcentration /separation and atomic absorption spectrometric determination of some heavy metals in table salt samples using amberlite XAD-1180”, *Turk J. Chem.*, 27, 235-242, (2003).

Stafilov, T., Cundeva, K., “Determination of total thallium in fresh water by electrothermal atomic absorption spectrometry after colloid precipitate flotation”, *Talanta*, 46, 1321-1328, (1998).

Stafilov, T., Pavlovska, G., and Cundeva, K., “Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of nickel after its flotation enrichment by iron(III) hexamethylenedithiocarbamate”, *Turk J Chem*, 24, 303-310, (2000).

Stafilov, T., Zendelovska, D., Pavlovska, G., Cundeva, K., “Determination of trace elements in dolomite and gypsum by AAS: overcoming the matrix interference by flotation separation”, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 907-917, (2002).

Swaine, D.J., “Why trace elements are important?”, *Fuel Processing Technology*, 65-66, 21-33, (2000).

Terada, K., “Preconcentration of trace elements by sorption”, *Analytical Sciences*, 7, 187-198, (1991).

Takahashi, M. And Fuji, M., “Synthesis and fabrication of inorganic porous materials: from nanometer to millimeter sizes”, *KONA*, 20, 84-97, (2002).

Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, H., “Micelle-mediated extraction”, *Journal of Chromatography A*, 780, 229-241, (1997).

Teker, M., Tutkun, O., Demircan, N., “ “Kaynayan taş” zeolitler”, *Kimya Teknolojileri*, 26, (2003),

Terres-Martos, C., Navarro-Alarcon, M., Martin-Lagos, F., Gimenez-Martinez, R., Lopez-Garcia, H., Lopez-Martinez, M.C., “Determination of zinc levels in waters from southeastern Spain by electrothermal atomic absorption spectrometry: relationship with industrial activity”, *Water Research*, 36, 1912-1916, (2002).

Toby, B.H., “Investigations of zeolitic materials at the NIST center for Neutron Research”, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 106, 965-973, (2001).

Tokalioğlu, Ş., Kartal, Ş., Elçi, L., “Determination of trace metals in water by FAAS after enrichment as metal- HMDTC complexes using solid phase extraction” *Bull. Korean chem. Soc.*, 23, 5, 693, (2002).

Triebe, R.W. ve Tezel, H.F., “Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves”, *Gas Sep. Purif.*, 9, 4, 223-230, (1995).

Tural, H., “Analitik Kimya”, Ege Üniversitesi Matbaası, (2002).

US Department of energy, “Carbon capture research”, Science&Technology, (2007), www.fe.doe.gov/programs/sequestration/capture

Ustinov, E.A., Staudt, R., Do, D.D., Herbst, A., Harting, P., "Multicomponent adsorption on activated carbons under supercritical conditions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 376-385, (2004).

Veni, S.S., Rao, G.P.C., Rao, M.M., Sessaiah, K., "Preconcentration of total chromium on Dowex 50W-X8 resin loaded with 2-amino-benzenethiol", *Environmental Analytical Chemistry*, 86, 14, 1095-1103, (2006).

Walton, K.S., Abney, M.B., LeVan, M.D., "CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange", *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 78-84, (2006).

Wang, Z., "Molecular sieve films and zoned materials synthesis and characterization" Doctoral Thesis, *Lulea University of Technology*, ISSN: 1402-1544, (2004).

Weinberger, B.P., "Réalisation d'un dispositif d'adsorption et son utilisation pour l'étude de la purification de l'hydrogène par PSA", *L'Université Paris 13, LIMPH, CNRS UPR 1311*, 13, 24 Juin (2005) Fransa.

Wiers, B.H., Grosse R.J. and Cilley W.A., "Divalent and trivalent ion Exchange with zeolite A", *Environ. Sci. Technol.*, 16, 617-624, (1982).

Yaman, S., 2005, *Çevre kirliliğinin tanımlanması* [online] <http://w3.gazi.edu.tr/web/alperal/index.html> (**Ziyaret tarihi: 12.01.2008**).

Yang, X., Albrecht, D., Caro, J., "Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X", *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 53-61, (2006).

Yebra-Biurrun, M.C. and Cespon-Romero, R.M., "Minicolumn field sampling-preconcentration of trace zinc from seawater and its laboratory detection by flow injection flame atomic absorption spectrometry", *Analytical Science*, 22, 51-55, (2006).

Yüksel, Ü., Arda, M., "İyon değiştirici reçineler ile ayırma ve zenginleştirme", *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II*, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir, 21-25 Ekim (2002).

Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S., and Atsuya, I., "Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel-pyrrolidine dithiocarbamate complex" *Analytica Chimica Acta* 508, 99-105, (2004).

Zolotov, Y.A., "Preconcentration in inorganic trace analysis", *Pure & Appl. Chem.*, 50, 129-148, Pergamon Press, (1978).

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Doktora deneysel çalışma süresince gerçekleştirilen bilimsel faaliyetler aşağıda belirtilmiştir.

Karayünlü, S., Ay, Ü., “Çinkonun bakır- α -benzoinoksim ile flotasyon koşullarının belirlenmesi”, *Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli*, Kocaeli Üniversitesi Bildiri Kitabı, 183, (2008).

Karayünlü, S., Weinberger, B., Lamari F.D., Kayıran S.B., Ay, U., “Determination of microporous material selectivity for CH₄-N₂-CO₂-H₂ mixture separation adsorption-based process”, *International Hydrogen Energy Conference*, Journal of International Hydrogen Energy, 126, (2007)

Karayünlü, S., Ay U., “Spectrophotometric Determination of Arsenic with Hexamethylene Ammonium Hexamethylenedithiocarbamate in Nonionic Triton X-100 Micellar Media”, (Basıma gönderime hazır) .

ÖZGEÇMİŞ

Seda KARAYÜNLÜ, 1976 yılında Çorlu'da doğdu. İlk, orta ve liseyi Tekirdağ'da tamamladı. 1994 yılında Tekirdağ Anadolu Lisesinden mezun oldu ve aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 1998 yılında lisans eğitimini tamamladı. 1999 Nisan ayında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak atandı. 1999 yılında yüksek lisansına başladı ve 2002 de Yüksek Kimyager unvanını aldı. 2002 yılında doktora eğitimine başladı. 2006-2007 eğitim döneminde Erasmus öğrenci değişim programı ile 1 yıl Fransa Paris 13 Üniversitesi CNRS-LIMHP laboratuvarında doktora tez çalışmasının bir bölümünü tamamladı. Halen araştırma görevlisi olarak Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde devam etmektedir.