



TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BENTONİT ÜZERİNE KATYON ADSORPSİYONU
VE
DESORPSİYONUN İNCELENMESİ
Aytaç GÜLTEKİN
Yüksek Lisans Tezi
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN EDEBİYAT
FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ
Danışman: Prof. Dr. A. Hilmi İBAR
EDİRNE-2002

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

133120

**BENTONİT ÜZERİNE KATYON
ADSORPSİYONU VE DESORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

AYTAÇ GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**Danışman
Prof. Dr. A.Hilmi İBAR
133120**

EDİRNE 2002

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT ÜZERİNE KATYON
ADSORPSİYONU VE DESORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

AYTAÇ GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 26/08/2002 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. A. Hilmi İBAR
Danışman



Doç. Dr. Hüseyin TOPALLAR
Üye



Yrd. Doç. Dr. Şaban AKTAŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında, daima desteğini gördüğüm danışman hocam, T.Ü. Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr.A.Hilmi İBAR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım esnasında beni yönlendiren ve her zaman yardımını gördüğüm Arş.Gr.Dr. Yıldız AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

TABLoların LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
1- GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2- KURAMSAL TEMELLER	2
2.1 Bentonit Hakkında Genel Bilgi	2
2.1.1 Bentonitin Oluşumu	2
2.1.2 Bentonitin Minerolojisi	4
2.1.3 Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu	4
2.1.4 Katyon Değişirme	5
2.1.5 Enez Bentonitin Oluşumu	6
2.1.6 Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları	6
2.1.7 Son Yıllarda Bentonit Minerali İle Yapılan Çalışmalar	8
2.2 Eser Element Analizleri	9
2.2.1 Konsantrasyon Aralığı	9
2.2.2 Eser Element Analizlerinde Ayırma Yöntemleri.....	10
2.2.3 Maskeleye	11
2.2.4 Eser Element Analizinde Zenginleştirmenin Rolü.....	11
2.2.5 Zenginleştirme Tekniğinin Genel Kavramları.....	16
2.2.5.1 Eser Elementin Bulunması.....	16
2.2.5.2 Zenginleştirme Faktörü	16
2.2.5.3 Kirlenme	17
2.2.5.4 Basitlik ve Hız	20
2.2.5.5 Numune Miktarı	21
2.2.6 Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri	21
2.2.6.1 Buharlaştırma ile Zenginleştirme	21
2.2.6.2 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	22
2.2.6.3 İyon Değişirme ile Zenginleştirme	23
2.2.6.4 Elektrolitik Zenginleştirme	26
2.2.6.5 Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	27
2.2 Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi	28
2.3.1 Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre Cihazı	28
2.3.2 Girişimler.....	32
2.3.2.1 Kimyasal Girişimler	32
2.3.2.2 İyonlaşma Girişimleri	32

2.3.2.3 Spektral Girişimler.....	33
2.3.2.4 Fiziksel Girişimler.....	36
2.3.3 Atomik Absorpsiyon Analitik Teknikleri.....	37
2.3.3.1 Numune hazırlama	37
2.3.3.2 Organik Çözücüler	37
2.3.3.3 Kalibrasyon Eğrileri	38
2.3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları.....	38
3- DENEYSEL BÖLÜM	40
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
3.2 Kullanılan Cihazlar	41
3.3 Kolon Metodu	42
3.3.1 Bentonit Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu Ve Desorpsiyonu	43
3.3.2 TOPO ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu ve Desorp.	43
3.3.3 TOA ve Bentonitin Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu ve Desorp.	44
3.3.4 TBP, NaOH ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu	44
3.3.5 HDEHP ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu	45
3.3.6 TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Ads.	45
3.3.7 TOAK ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu	45
3.3.8 TetraMetilAmonyumKlorür ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Ads.	46
3.3.9 Kolon Akış Hızı Etkisi	46
3.3.10 Kolonda Bekleme Süresi Etkisi	46
3.3.11 Bentonitin Kararlılığı	47
3.3.12 İyonların Girişimi	47
3.3.13 Gerçek Numunelerde Eser Element Analizi.....	47
3.3.14 TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Üzerine Elementlerin Ads. Kapasitesi.....	48
4- DENEY SONUÇLARI	49
4.1 Bentonit Üzerine Elementlerin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Sonuçları.....	49
4.2 Bentonit+TOA Üzerine Elementlerin Ads. ve Desorp. Sonuçları.....	52
4.3 Bentonit+TOPO Üzerine Elementlerin Ads. ve Desorp. Sonuçları.....	54
4.4 Uygulanan Diğer Bentonit Sistemlerinin Sonuçları	57
4.5 Kolon Akış Hızı Etkisi Sonuçları	58
4.6 Kolonda Bekleme Süresi Etkisi Sonuçları	58
4.7 Bentonitin Kararlılık Tayini Sonuçları	58
4.8 İyonların Girişim Tayini Sonuçları	59
4.9 Gerçek Numunelerde Eser Element Analizi Sonuçları	59
4.10 TBP, NaOH, FtalikAsit ve Ben.Üzerine Elementlerin Ads. Kapasitesi Sonuçları.....	59
5- TARTIŞMA VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	65

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.2.1 : Eser element analizinde analiz teknikleri.....	13
Tablo 2.2.2 : Eser element analizinde çözme teknikleri.....	14
Tablo 2.2.3 : Zenginleştirme Teknikleri	15
Tablo 2.2.4 : Havadaki taneciklerde bulunan eser elementler	18
Tablo 2.2.5 : Yüksek saflıkta reaktifleri için seçilen laboratuvar metotları.....	20
Tablo 2.2.6 : Elementlerin kolay buharlaşan bileşikleri	22
Tablo 2.3.1 : Alevlerin özellikleri	30
Tablo 2.3.2 : Çeşitli elementler için değişik atomlaştırıcılarla elde edilen gözlenebilirlik sınırları ($\mu\text{g/L}$)	39
Tablo 4.1.a : Bentonit üzerine elementlerin belirli pH'larda ads. sonuçları.....	49
Tablo 4.1.b : 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları	49
Tablo 4.1.c : 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları	50
Tablo 4.1.d : 1M HNO ₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları	50
Tablo 4.2.a : Bentonit+TOA üzerine elementlerin belirli pH'larda ads. sonuçları.....	52
Tablo 4.2.b : 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları	52
Tablo 4.2.c : 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları.....	53
Tablo 4.2.d : 1M HNO ₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları.....	53
Tablo 4.3.a : Bentonit+TOPO üzerine elementlerin belirli pH'larda ads. sonuçları.....	54
Tablo 4.3.b : 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları.....	55
Tablo 4.3.c : 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları.....	55
Tablo 4.3.d : 1M HNO ₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları.....	56
Tablo 4.4 : Farklı bentonit sistemlerindeki adsorbans sonuçları (pH=4).....	57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.2.1 Eser element analiz şeması.....	12
--	----

ÖZET

Bu çalışmada kobalt, bizmut, nikel, kurşun ve mangan elementlerinin bentonit ve bentonit sistemleri üzerinde adsorplanması ve bulunduğu matriksten desorplanması amaçlanmıştır.

Deneylerde aktifleştirilmiş Enez bentoniti kullanılmıştır. İlk olarak bentonit, kolon içerisinde şişme sonucu yoğun bir istiflenme meydana gelmemesi için, cam bir beher içerisinde hidroklorik asit ve destile suyla karıştırılarak bir süre şişmesi için bekletildi. Bentonitteki birtakım kirliliklerin ortamdan uzaklaştırılması için 4M HCl ile ve sonra destile su ile birçok kez yıkandı. Etüvde 110°C'de kurutuldu. Daha sonra bentonit TOA, TOPO, HDEHP, MIBK, TBP, DEE ile reaksiyona sokularak farklı bentonit sistemleri elde edilmiştir.

Adsorpsiyon (Tutunma) deneylerinde kolon yöntemi uygulanmıştır. 0.3g bentonit ve 0.3g bentonit sistemlerinden farklı pH'larda metal karışımları geçirilmiş ve hangi sistemde hangi metallerin maksimum tutunduğu bulunmuştur. Desorpsiyon (Geri kazanım) deneylerinde ise bentonit ve bentonit sistemleri üzerinde adsorplanan metaller üzerinden, farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri geçirilmiş ve metaller maksimum geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elementlerin adsorpsiyonunda ve desorpsiyonunda pH'ın, kolonda kalma süresinin, kolon akış hızının etkileri incelenmiş ve maksimum verim için optimum şartlar tespit edilmiştir.

Ayrıca farklı bir bentonitin 200, 400, 600°C'de ısısal muamelesiyle oluşmuş şeklinin sonuçları elimizdeki bentonit sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, kolonun adsorpsiyon kapasiteleri, kararlılığı, iyonların girişimi ve gerçek numunelerde eser elementlerin adsorplanması ve desorplanması işlemleri yapılmıştır.

SUMMARY

This study aims at the adsorption of cobalt, bismute, nickel, lead and mangane on bentonite and its systems, with the desorption from their matrix.

Activated Enez bentonite is used in these experiments. Bentonite is kept in a glass cover a mixture of hidrocloric acid and distilled water for its expansion and is prevented from being overstored as a result of expansion in the column. It is washed over with 4M HCl and distilled water for several times so as to remove mess from the experimental setting. It is dried in 110°C in an oven and is put in a reaction with TOA, TOPO, HDEHP, MIBK, TBP, DEE many different bentonite systems are obtained.

The column method is applied in adsorption experiments. Some metal mixtures with different pH degrees are passed on 0.3g bentonite and 0.3g bentonite systems, and maximum adsorption degrees of different metals an different systems are noted. In desorption experiments; on the other hand, the acid solvents with different concentrations are passed on the metals which are adsorbed on bentonites and bentonite systems. In the adsorption and desorption of the elements the effects of pH, the period of remaining in column, the column flow speed are analyzed and the optimum conditions for the maximum profits are determined.

The results of the heat treatment of a different bentonite with 200, 400, and 600°C are compored with the results of this experiment.

Column's adsorption capacity and stability, the effects of different ions are measured and the adsorption and desorption of rare elements in real examples are held in this experiment.

1.GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bentonit, başlıca bileşeni smektit olan ve fiziksel özellikleri bu mineral tarafından belirlenen kil olarak tanımlanır. Smektit minerali, yapısından kaynaklanan bazı özellikler, su ile karıştığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastik özelliğe sahip olması, anyon ve katyon yer değiştirme kapasiteleri, adsorplanma kapasiteleri ve düşük gözeneklilikleri gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılması, özellikle dünya bentonit rezervlerinin %20'sine sahip olan ülkemiz için çok önemlidir.

Bentonitler özellikle boya, petrol, ilaç, yağ, temizlik, kağıt, içki, lastik, plastik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Araştırmamızda; iyi adsorbans, ucuz ve her yerde bulunmasından dolayı endüstriyel amaçlı atıkların temizlenmesindeki kullanılabilirlik özelliği incelenmiş ve geliştirilmeye çalışılmıştır.

Yapılan bu çalışmada araştırılan bu elementler için "kolon metodu" uygulanmıştır. İyon değiştirme reaksiyonları yani eser elementlerin ortamda tutunması ve zenginleştirilmesi işlemi genelde kolon metodu kullanılarak uygulanmaktadır. Kolon metodunda enze bentoniti adsorbans madde olarak kullanılmış ve ortamda eser miktarda kobalt, nikel, bizmut, kurşun ve mangan içeren farklı pH'lardaki metal çözeltileri, bentonit ve bentonitin TOA, TOPO, MIBK, HDEHP, TBP gibi maddelerle birleştirilerek oluşan bentonit sistemleri üzerinden geçirilmiştir. Metallerin hangi bentonit sistemlerinde daha iyi tutunacağı incelenmiştir. Desorpsiyon için ise farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri kullanılmış ve hangi ortamda, hangi derişimi bilinen asidin daha başarılı olacağı incelenmiştir.

Kullandığımız bu bentonit sistemlerinde, bentonitin adsorplama ve desorplama kapasitesi arttırılmaya çalışılmıştır.

2- KURAMSAL TEMELLER

2.1. BENTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1.1 Bentonitin Oluşumu

Bentonit terimini en iyi 1968'de Wright[1], "başlıca bileşeni smektit olan ve fiziksel özellikleri bu mineral tarafından belirlenen kil" olarak açıklamıştır.

Son çalışmalar, bentonit gibi bazı killerin oluşumu, oluşum özellikleri ve yapısı konusunda çeşitli etkenler üzerine bilgi sahibi olmamızı sağlamıştır. Bu tür çalışmalara göre bentonitler:

- ✓ Volkanik kül ve türlerin yerinde değişimiyle:

Bu oluşum, kalıntı yapılarla birlikte bulunan tuf ve kül katmanlarına olan dereceli geçiş ile detritik malzeme bulunmayan ortamlarda piroklastik malzemedan yerinde bozuşma ile açıklanmıştır[2]. Arjantin Patagonya'da bu tip örnekler vardır. Volkanik kül kısa zaman aralığında doğal ortamda yer değiştirmiş ve detritik safsızlıkların önemli kontaminasyonu olmaksızın istiflenmiştir. Bentonitlerin en genel oluşum şekli, bu tip volkanik kül ve türlerin değişimiyledir.

- ✓ Volkanik hareketlerle oluşan kayaların genellikle hidrotermal değişimiyle:

Bentonitlerin önemli bir oluşum kaynağı da çeşitli doğal hareketlerden oluşan kayaların hidrotermal değişimidir. Genel olarak smektit yegane değişim ürünüdür fakat bazı örneklerde az oranda diğer kil mineralleri de bulunmaktadır. Örneğin, Cezayir bentonitlerin'de hallosit ve Japon bentonitlerin'de hallosit ile allofan gibi mineraller vardır.

Çok çeşitli kil mineralinin volkanik veya sediment kayaların hidrotermal değişimi sonucu oluştuğu saptanmıştır. Bentonitlerin hidrotermal değişim ile oluşumuna pek çok örnek verilebilir fakat aşağıdaki örnekler, genel karakteri, kompozisyonu ve materyalin tipi hakkında bilgi edinilmesi açısından yeterli olabilir. Cezayir'de Sadran[3] volkanik kayanın smektitine değişimini açıklamıştır. Değişim ürününde %20 civarında kaolinit de bulunmaktadır. Hidrotermal değişimin magnezyumca zengin suların, büyük bir olasılıkla meteorik, sirkülasyonu ile gerçekleştiğine inanılmaktadır. Hidrotermal bentoniti ilk tespit edenler, Romanya'da Dittler ve Kirnbauerdir[4]. Burada ana materyal liparittir ve hidrotermal oluşum için değişim özü olarak kanıtlanmıştır.

Liparitin orjinal yapısı değişmemektedir. Bazı örneklerde değişim prosesi oldukça net kimyasal reaksiyondur. Örneğin Kaliforniya’ da hektoritlerin oluşumunda olduğu gibi, kil mineralinin oluşumunda, karbonatlarla silis, lityum ve flor reaksiyona girmiştir. Başka tip örneklerde değişim, orijinal kaya yapısı bozunmadan, kayadan kompleks reaksiyonlarla smektite dönüşümüdür. Proses hidrotasyondur ve magnezyum katılımıyla yürür.

✓ Volkanik hareketlerle oluşan materyallerin deuterik değişimiyle.

Deuterik burada volkanik kütle ve diğer bileşenlerin içinde bulunan gaz ve buharların reaksiyonu sonucunda volkanik kayada meydana gelen değişiklikleri ifade etmektedir. Deuterik değişim ile hidrotermal proses arasında, hatta devitrifikasyon arasında çok kesin sınır yoktur. Bentonitlerin oluşumunda kesinlikle tümünün etkisi vardır. Bununla beraber bazı bentonitler sadece deuterik değişim sonucu oluşmuşlardır. Buna en ilginç örnek Mozambik’ten Zulu içine kadar uzanan volkanik hareketler sonucu oluşmuş camsı lavda bulunmuştur. Bazı bölgelerde değişim tamamlanmıştır ve onlarca kalın tabakaların altında muazzam bentonit yığınları vardır. Bellidir ki, volkanik kayanın içerdiği gaz ve buhar sebebiyle değişim meydana gelmektedir. Hangi mineralin oluşacağı gaz ve buharın yapısına, alkali ve toprak alkalilerin lokal yer değiştirmesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

✓ Tam olarak açıklanamayan bazı maddelerden:

Bazı araştırmacılar, Belyankin[5], Bordas[6] hava etkisiyle meydana gelen değişiklikler sonucu bentonitin oluştuğunu açıklamıştır. Mausi ve Shoji[7] Japonya’da genellikle hava değişikliği sonucu oluşan ürünlerin çeşitli kil minerallerinden ibaret olduğunu savunmuşlardır. Siddiquie ve Bahl[8] Hindistanda, Barmer bölgesinde, bentonit oluşumunu açıklayan üçüncü zamana ait volkanik materyallerin değişimiyle geniş bentonit istiflerinin bulunduğunu fakat bu bölgede üçüncü zamanda herhangi bir volkanik aktivite gözlenmediği açıklanmıştır.

Büyük çapta araştırmalar çeşitli kil minerallerinin (smektit) oksit ve hidroksit karışımlarından sıcaklık ve basınç etkisiyle sentezlendiğini göstermiştir. Harder[9] smektitin başlangıç materyalinin oluşumunda magnezyum bulunması gerektiğini açıklamıştır. Çok az miktarda magnezyum, %6 MgO civarında ,smektitin gelişimine yol açar. Millot[10] smektitin belirli çevre sedimentlerinden direkt olarak oluşabileceğini belirtmiştir. Smektitin çevre sedimentlerinden yeni oluşumu kesinlikle mümkündür, örneğin batı Avusturalya’da volkanik aktivite ile ilgili hiçbir kanıt olmamasına rağmen smektit istiflerine rastlanmaktadır.

2.1.2 Bentonitin Minerolojisi

Bentonit bir mineral olmayıp, bir kaya kütlesine verilen isimdir. Bentonit içerisindeki başlıca kil minerali montmorillonittir. Ayrıca illit ve kaolinit ile bir miktar da kil olmayan materyal (volkanik materyal) bentonit içerisinde yer alır. Bazı bentonitlerin montmorillonit oranı %90'a kadar çıkabilmektedir. Montmorillonit ismi, hidrate olabilen kil mineralleri grubunu belirtmek için kullanılır. Son yıllarda bu grubu ifade etmek üzere "smektitin" kullanılması benimsenmiştir[11]. Bu yüzden smektitin minerolojik analizi oldukça önemlidir. Smektit minerali iki alt gruba ayrılır: trioktahedral ve dioktahedral.

Smektit (montmorillonit) grubu içine giren mineraller aşağıda verilmiştir. Bu mineraller, yapı bakımından montmorillonite benzemekle beraber, kimyasal yapı bakımından ayrıcalık gösterirler.

Dioktahedral smektit

Montmorillonit
Biedelit
Nontronit

Trioktahedral smektit

Hektorit
Saponit

2.1.3 Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu

Toprakta bulunan çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözeltilerdeki diğer katyonlarla yer değiştirebilecek şekilde tutulurlar. Bu olaya katyon adsorpsiyonu denir. Kil taneciklerinin katyonları adsorbe gücü

- ❖ Kolloidal taneciklerin elektrik yüküne
- ❖ Kilin tipine
- ❖ Adsorbe edilen katyonun cinsine

bağlıdır.

Katyon adsorpsiyonu esas itibariyle killerin sahip oldukları elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek amacıyla çözeltilerde bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Böylece katyon, kil taneciğinin yüzeyinde tutunmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar.

Örneğin; iyonik yarıçapı daha büyük (1,65Å) olsa da, hidrate çapı daha küçük (5,05Å) olan Cs^+ , iyonik yarıçapı daha küçük (0,78Å) olmakla beraber, hidrate yarıçapı çok daha büyük (10,13Å) olan Li^+ dan daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir.

Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanı sıra onların elektrik yük değerlerine de (valanslarına) bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun elektrik yük değeri arttıkça adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır. Kil taneciği tarafından adsorplanmış olan katyonların kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun elektrik yük değerine bağlıdır. Elektrik yük değeri (valans) değeri arttıkça, adsorplanma güçlerinin artışına paralel olarak, daha zor bırakılırlar.

Bir katyonun elektrikselsel alan şiddeti, katyonun değerliği ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektrikselsel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değerliği aynı olan katyonlardan, iyonik yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara kıyasla daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük bir hidrate yarıçapa sahip olurlar.

2.1.4 Katyon Değiştirme

Kil taneciklerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş katyonlarla, çözeltildeki katyonlar arasında iki yönlü aktif dinamik bir denge vardır. Süspansiyonun katyon statüsü değiştiğinde, çözeltildeki katyonlar, yeni bir denge oluşuncaya dek, adsorbe edilmiş katyonlarla yer değiştirirler. Yer değiştirme, kil tanecikleri tarafından adsorbe edilen katyonlara değişebilen katyonlar; 100g kilin veya toprağın adsorbe edebildiği miliekiivalent cinsinden toplam katyon miktarına da katyon değiştirme kapasitesi denilmektedir.

Katyon değiştirmenin mekanizması şöyle açıklanabilir: kil tanecikleri tarafından adsorplanmış katyonlar, süspansiyonda hareketsiz durmayıp, Brown hareketi yapmaları nedeniyle sürekli titreşirler ve bazen kil yüzeyinden oldukça fazla uzaklaşırlar. Bu sırada süspansiyona ilaveten bir elektrolitin katyonu veya çözeltilde mevcut başka bir katyon araya girerek kil taneciği tarafından çekilir. Böylece süspansiyonda bulunan çözülebilir formdaki katyon adsorbe edilmiş olurken, titreşme sırasında yüzeyden uzaklaşan katyon çözeltilde geçer.

2.1.5 Enez Bentonitinin Oluşumu

Oligocene’de inceleme alanının kuzey ve kuzey batısında yoğun volkanik faaliyetler yer almıştır. Bazen aralıklı olarak birbirini izleyen patlamalarla başlıca andezit bileşimli pirolastik malzeme, kara ortamına düşmüştür. Suyu düşen piroklastik malzeme çökerek volkano-sedimenter bir istif oluşturmuştur. Suyu düşen piroklastik malzeme biçimindeki farklılaşma, volkanik malzemenin yoğunluğu, bileşimi, tane boyutu ile volkanın şiddeti ve sürekliliği ile bağlantılıdır.

Karaya düşen piroklastik malzemedeki bozuşma oldukça sınırlı ölçüdedir. Suyu düşen piroklastik malzemedeki bozuşma; killeşme karbonatlaşma ile zeolitlenme tarzlarında ve karadakilere oranla daha ileri ölçüde oluşmuştur. Bu nitelikteki malzemedeki killeşme, özellikle cam matriks ve iri cam tanelerinde yer almıştır. Kayaç kırıntılarında ise killeşme daha düşük düzeyde olup, bu kırıntılar killeşmiş volkanik kayaç içinde daha sert ve dayanıklı kesimler halinde kalmıştır.

Bozuşmaya karşı en dayanımsız malzeme, camsı volkanik kül ve ince telli ve bol cam içerikli tüflerdir. Bentonit niteliğindeki killerin oluşumu; bu nitelikteki piroklastik malzemenin sulu ortama düşmesi, camsı malzemenin devitrifiye olması, hidratlaşması ve smektitin kristalizasyonu ile gerçekleşir. Kil oluşumunu; suda çöken malzemenin tane boyutu ile dağılımı, mineral dağılımı, mineral bileşimi ve suyun kimyası denetlenmiştir. Killerin bileşimindeki detritik mineral ve malzemenin olmayışı, bitişikteki katmanlarla olan dereceli geçiş ilişkileri ile kalıntı tüf yapısı, piroklastik malzemenin yerinde bozuşması ile bentonitin oluştuğunu işaret etmektedir.

2.1.6 Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları

Bentonitin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır. Bentonitlerin özellikleri, ana bileşen olan smektit kil mineralinin özelliklerinden ibarettir. Smektit minerali, yapısından kaynaklanan bazı özellikler, su ile karıştığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastik özelliğe sahip olması nedeniyle sanayide geniş kullanım alanı bulur.

Organik ve inorganik katyonlar, smektit ünitelerinde negatif yük dengesinin sağlanmasına yardımcı olur. Ayrıca pek çok noniyonik organik bileşimin, çeşitli polar organik moleküllerin, adsorpsiyonuna yüzey yapısı uygundur.

Smektit-organik kompleksler endüstriyel açıdan ilgi çekici bileşiklerdir. Organik bileşiklerin adsorplanma özellikleri değişebilir, örneğin yağların ağartılması ve katalizörlerin hazırlanması gibi endüstriyel kullanım alanlarında, kilin organik bileşikte katalitik etkiye neden olabileceğinden söz edilmektedir.

Smektit mineralinin, yüksek su plastikliği ve pişme küçülme özellikleri yüzünden ham seramik materyali olabileceği düşünülemez. Bununla beraber çok az miktardaki smektit minerali, özellikle düşük demir içeriği olan karışımlar, seramik yapılarda çok değerli bir bileşen olarak davranabilir.

Bentonitler pek çok yağ veya su sistemlerinde stabilizatör ve emülsiyonlaştırıcı, bazı sıvı sistemlerde (sıvı gübreler, çoğu organik sıvı sistemlerde) katı parçacıklar için askıda tutma vasıtası olarak yaygın şekilde kullanılır.

Ayrıca kalınlaştırıcı ve stabilizasyon amacıyla (kauçuğun ham maddesi) ilave edilen kimyasal maddeler gibi kullanılabilirler. Kauçuk esaslı boya ve yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörleri olarak da kullanılmaları uygundur[12].

Bentonitlerin petrol endüstrisinde de çeşitli kullanım alanları vardır. Petrol üretiminde sondaj sıvısının bir bileşenidir ve petrol rafinasyonda ağartma vasıtası, katalizör için kaynak materyal olarak kullanılır.

Çok uzun yarı ömürlü radyoaktif izotoplara sahip olan sezyum ve stronsiyum elementleri, nükleer reaktör ve benzeri atıkların yer altında depolandığı yerlerde, yer altı suları ile etkileşmesi sonucu, çevrenin radyoaktivite yönünden kirlenmesine neden olurlar. Çevrenin korunması amacıyla bu element izotopları kil (bentonit, montmorillonit vs.), doğal veya yapay zeolit, aktif karbon gibi adsorbanslar kullanılarak ortamdan uzaklaşabilirler.

Granüle killer (10-30mesh) yüksek adsorpsiyon kapasiteleri yönünden özellikle evcil hayvan barınaklarında koku giderici olarak kullanılırlar. Bazı bentonitler bu tip kullanımlar için çok uygundur. Kuru granüle kile, koku kontrolü ve dezenfektan ve pestisit özelliği kazandırmak amacıyla çeşitli kimyasal maddeler ilave edilir.

Saywell'e[13] göre bazı bentonitler, şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriğinin azaltılmasında etkilidir.

Hatta şıra ve sirkenin berraklaştırılmasında da kil kullanılabilir. Silva[14], bentonit kireçle karıştırıldığında şeker kamışı suyunun ağartılması, saflaştırılması ve berraklaştırılmasında kirece göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.

Bentonitlerin diğer bir kullanım alanı da atık suların temizlenmesidir. Atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, özellikle tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular, renkli olmaları nedeniyle estetik olarak çirkin görüntüdedirler. Adsorpsiyon yöntemine dayalı olarak arıtma proseslerinde bentonitlerin kullanımı düşük adsorpsiyon kapasitelerine rağmen uygundur.

Killerin belli türleri, örneğin; bentonit, hektorit, sepiyolit. Saponit ve kaolinit ilaç endüstrisinde, yarım asrı geçen bir süreden beri çeşitli ilaç şekillerinde yardımcı madde olarak haricen ve dahilen kullanılmaktadır. Dahilen, süspansiyonlarda stabilizatör olarak, haricen ise merhem ve losyonlarda kullanılmaktadır[15].

Bentonitler yağ ve su bazlı boyalarda kullanılmaktadır. Su bazlı boyalarda kalınlaştırıcı ve süspanse edici etkilerinden ve ayrıca emülsiyonlaştırıcı özelliğinden bahsetmek mümkündür.

2.1.7 Son Yıllarda Bentonit Minerali İle Yapılan Çalışmalar

Çoban ve Ece (1999) demirce zengin montmorillonit biedelit serilerini[16], Bereket ve diğerleri (1997) kurşun, kadmiyum, bakır, ve çinkonun bentonit üzerinde adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını[17], Freedman ve diğerleri (1996) kil minerallerindeki (kuarzt, kalsit, kaolinit ve bentonit) bakır ve kadmiyumu katı analiz grafit fırın AAS kullanarak incelemişlerdir[18]. Mellah ve Chegrouche (1997) doğal bentonit üzerinde çinko adsorpsiyonunu inceleyerek, sulu çözeltilerden çinkonun uzaklaştırılmasını araştırmışlar[19], Khan ve diğerleri (1995) batch tekniğini kullanarak bentonitte kobaltın adsorpsiyonunu[20], Paradas ve diğerleri (1994) doğal ve aktifleşmiş bentonit üzerinde kadmiyum ve çinko adsorpsiyonunu araştırmışlardır[21].

2.2 ESER ELEMENT ANALİZLERİ

Eser miktarda element analizi, anorganik ve organik numunelerde eser miktarda bulunan (100 µg/g'ın altında bulunan) elementlerin tayini olarak açıklanabilir. Eser miktarda bulunan elementlerin (10^{-9} ve 10^{-2} µg/g) tayini doğru ve hassas cihazlar kullanılarak yapılabilmektedir. Ancak bu ölçümlerde eser elementlerin çok düşük konsantrasyonlarında çeşitli matrikslerden dolayı zorluklar çıkabilir[22].

Hava, toprak, nehir, göl, deniz suyu, mineral, kaya ve kozmik maddelerde bulunan eser miktarda elementler analiz edilmiştir. Biyolojik sistemlerde eser miktarda bulunan elementlerin rolü oldukça karmaşıktır. Çoğu zaman biyolojik bakımdan önemli olan elementlerin bulunamaması bazı hastalıklara yol açabildiği gibi, yüksek miktarda bulunması bazı bitki ve hayvan türlerine zarar verebilir. Bu yüzden eser element analizleri hava, içme suyu, toprak, bitki ve hayvan türleri, insan ve hayvan kanı analizleri çok sık olarak biyoloji, ziraat ve tıp alanlarında yapılmaktadır.

İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit[23] tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir[24]. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı 10^{-5} 'in altındadır[25].

Teknolojinin ilerlemesiyle, yüksek saflıktaki malzemeye olan gereksinim artmaya başlamıştır. Reaktör yapımında kullanılan saf maddeye olan gereksinim, bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır[26]. Nükleer maddelerin eser analizleri ilk defa 1940'lı yıllarda yapılmıştır. Biyologlar da hayvan ve insan fizyolojisinde bulunan eser elementlerle ilgilenmeye başlamışlardır.

2.2.1 Konsantrasyon Aralığı

New York'da 1955 yılında yapılan ilk eser element sempozyumunda eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır[27]. Eser element konsantrasyon aralığı teknolojinin gelişmesiyle değişmiştir. Konsantrasyon aralığı 1940'a kadar 10^{-1} – 10^{-2} olarak düşünülürken, bu aralık 1950 yılında Rodden[26] tarafından 10^{-3} – 10^{-5} ve 1965'de Alimarin[28] tarafından 10^{-6} – 10^{-8} olarak belirlenmiştir.

Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser[29] tarafından 1973'de yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (part per billion) tanımları verilmiştir. Minchewski[30] konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır .

Eser	$\%10^{-1} - 10^{-3}$
Mikroeser	$\%10^{-4} - 10^{-6}$
Ultramikroeser	$\%10^{-7} - 10^{-9}$
Submikroeser	$\%10^{-10} - 10^{-12}$

Eser element konsantrasyon aralığı yaygın olarak $\%10^{-2} - 10^{-6}$ dır ve $\%10^{-6}$ 'nın altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir[25]. Bu tanımlardan sonra eser analizlerde zenginleştirme ve ayırma yöntemleri üzerine çalışmalar başlamıştır.

2.2.2 Eser Element Analizlerinde Ayırma Yöntemleri

Eser element analizlerinde ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılma katsayılarının farklı olması esasına dayanır. Fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilir.

Eser analizler, bir numune materyalinde eser bileşenlerin tayini ile ilgilidir. Ayırma yöntemlerin üç ayrı uygulaması vardır.

1- *Makro-mikro ayırma*; ana bileşenler numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözültide kalır.

2- *Mikro-makro ayırma*; eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden uzaklaştırılırken ana bileşenler numunede kalır.

3- *Mikro- mikro ayırma*; eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Makro-mikro uygulamaya eser analizlerde pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser bileşenleri de sürükleyebilir. Bundan dolayı diğer iki uygulama ya eser analizlerde daha sık rastlanır..

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

2.2.3 Maskeleye

Tam bir spesifik ayırma istenen tüm analizlerde (sadece eser analizlerde değil) maskeleye kullanılır. Maskeleye, bileşen ortadan kaldırılmadan uygun bir reaktif ilavesiyle ana bileşenin tesirinin yok edilmesidir.

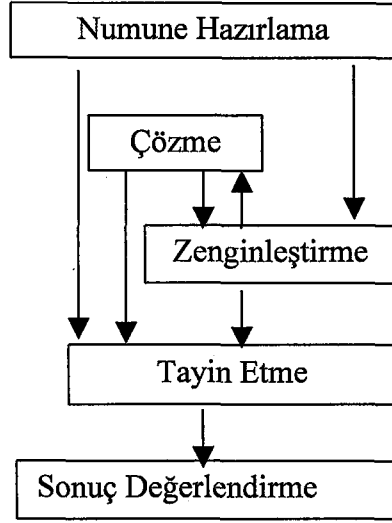
Bir maskeleyici, çözeltideki bir bileşen ile seçici olarak reaksiyona girer ve bu bileşenin analizi bozmasını önleyen bir kompleksleştiricidir[31]. Örneğin uranyum diğer bileşenlerden ayrılmak istendiğinde, karbonat bir maskeleyici olarak kullanılabilir. Başka pek çok element hidroksit ve karbonatları halinde çökeltide kalırken uranyum çözülebilen karbonat kompleksine dönüşür. Maskeleyeyi anlayabilmek için, istenen analitik reaksiyon gerçekleştiğinde çözeltideki kimyasal dengeyi anlamak gerekir. Cheng[32] ve Hulanicki[33] ortama maskeleyici ilave edildiğinde dengenin hesaplanabilmesi için bir metod vermişlerdir ve bu sayede maskeleye reaksiyonu ile ilgili olarak önceden yararlı teorik bilgiler edinmek mümkün olmuştur.

2.2.4 Eser Element Analizinde Zenginleştirmenin Rolü

Yeterli derecede doğruluk ve hassasiyet elde etmek için, eser miktarda bulunan ve analiz edilen elementin işlem sırasında kaybolmaması veya diğer elementler ile kirlenmemesi tüm analitik işlemlerin uygulama zamanı ve numune alma zamanının tespit edilmesine kadar, çok büyük önem taşımaktadır.

Buna ilaveten, numunede eser miktarda bulunan elementlerin girişimleri ve bulunan anorganik ve organik maddelerin etkisi ile yanlış sonuçlar bulunabilmektedir. Bu problemler genelde, 1 µg/g'ın altında bulunan elementlerin miktarı bulunacağı zaman ortaya çıkmaktadır.

Sık kullanılan zenginleştirme teknikleri, Likit-likit ekstraksiyonu ve iyon değiştirme teknikleri; aranan elementin fazlarının ayırımına ve daha sonra fazların birbirinden fiziksel olarak ayırımına dayanmaktadır.



Şekil 2.2.1 Eser element analiz şeması

Analiz edilen element, numunede çok düşük miktarda olduğu için çok hassas ve selektif teknikleri kullanmak gerekmektedir (Tablo 2.2.1).

Mutlak ve relativ tayin sınırı ve tekniklerin selektifliği, elementlere, matrikse, cihaza, reaktiflere, kullanılan kimyevi maddelere ve değişik kimyasal uygulama alanına göre büyük ölçüde değişiklikler göstermektedir.

Ancak bu teknikleri bir elementin tayini için çoğu zaman doğrudan doğruya kullanmak imkansızdır. Bunun nedenlerini şu şekilde açıklayabiliriz;

- Söz konusu elementin konsantrasyonu tayin sınırının altında olduğunda,
- Numune içinde girişim elementler yüksek miktarda bulunduğunda,
- Numune çok zehirli, radyoaktif ve pahalı olduğunda,
- Numune içinde, elementin homojen halde bulunduğu durumlarda,
- Ayarlama işlemi için uygun standartların bulunmadığı durumlarda,
- Numunenin kimyasal ve fiziksel halinin direkt olarak tayininin yapılmasının uygun olmadığı durumlarda.

Tablo 2.2.1 *Eser element analizinde analiz teknikleri*

Atomik Absorpsiyon Spektrometri

Atomik Emisyon Spektrometri

Fluoresans Analiz

Infrared Spektrometri

Moleküler Spektrometri

Nötron Analiz

Sıyırma Voltametri

Sıvı Kromatografi

Gaz Kromatografi

X-Ray Analiz

Bu zorlukların üstesinden gelebilmek için değişik işlemler geliştirilmiştir. Hem analiz elementini uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla zenginleştirme- ayırma işlemleri uygulanır (Tablo 2.2.2).

Tablo 2.2.2 Eser element analizinde çözme teknikleri

İnorganik katı maddeler için

Mineral asitler, organik asitleri alkali hidroksit çözeltileri vb. içinde çözünme
Alkali karbonatlar ve hidroksitler, sodyum peroksit ve alkali disülfat içinde çözünme
Anodik çözünme (elektrolitik çözünme)
Oksijen, klor ve hidrojen florür ile çözünme

Organik maddeler için

Kuru oksidasyon (kuru külleme), hava, oksijen ve oksijen plazma yardımı ile,
Yaş oksidasyon (yaş külleme), mineral asitler kullanarak,
Alkali nitratları kullanarak oksidatif parçalanma

Anorganik madde analizinde, zenginleştirmenin rolü çok büyüktür. Zenginleştirme işlemi, aranan eser miktarda elementin numunede bulunan miktarından daha yüksek konsantrasyona getirme işlemidir.

Zenginleştirme işleminde yabancı olan maddeler işleme sokulmaktadır. Böylece, orijinal olan matrisler ölçüm yapmak için daha uygun matrise dönüşmektedir.

Tablo 2.2.3’de zenginleştirme teknikleri görülmektedir.

Çoğu eser elemente, analiz edilmeden önce, hem uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla ayırma –zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser element analizinde ortamın etkisi söz konusu değilse ve eser elementlerin konsantrasyonu kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise ortam analize uygundur.

Tablo 2.2.3 Zenginleştirme Teknikleri

<i>Numunenin Hali</i>	<i>Ayrılan Maddeler</i>	<i>Teknikler</i>
<i>Katı veya Erimiş Katı Tanecikler*</i>		Mikroskop kullanarak elle ayırımı, Magnet kullanarak ayırımı, Flotasyon
	Tanecikler	Selektif çözünme, Elektrolitik çöz., Süblimasyon, Metal içinde yüksek derecede gazların ekstraksiyonu, Organik maddelerin kuru oksidasyonu, Kısmıli eritme, Yakma yöntemi
<i>Çözelti</i>	Tanecikler*	Süzme, Santrifüj, Flotasyon
	Tanecikler	Çöktürme, Elektrodepolama, Adsorpsiyon, Likit-likit eks., iyon değiş., Buharlaştırma, Flotasyon, Elektroforez, Dializ, Ultra süzme, Ultra santrifüj
<i>Gazlar</i>	Tanecikler*	Süzme, Sedimentasyon, santrifüj, Termal, Çöktürme, elektrostatik çöktürme, Adsorpsiyon ve Absorpsiyon, Kondenzasyon

* : Tanecik çapı > 0.5 µm

Eser metal konsantrasyonu elementin tayin sınırının 10 katından az ise zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser elementlerin çoğu, analiz öncesi ana bileşenlerden (matriks) ayrılmalı ve daha sonra zenginleştirilmelidir.

Zenginleştirme işlemleri uygulandığında, numune kadar destile suya aynı zenginleştirme işlemleri ve diğer prosedürler uygulanarak blank çalışması yapılmalı ve bu değer analiz sonuçlarından çıkarılmalıdır.

2.2.5 Zenginleştirme Tekniğinin Genel Kavramları

2.2.5.1 Eser Elementin Bulunması

Eser miktarda elementin bulunması ve hesaplanması,

$$R_T = Q_T / Q_T^0 \times 100 (\%)$$

denklemleri ile mümkündür. Burada Q_T^0 ve Q_T ; eser miktarda elementin zenginleşmeden önce ve sonra bulunan miktarlarıdır. Q_T 'nin değeri kirlenmemiş olarak alınır. Eser elementin bulunması genelde %100'ün altındadır. Çünkü değişik işlemler uygulanmaktadır. Örneğin; buharlaşma, tamamen çöktürme ve ayırım yapılmaması, işlem sırasında kaplardan ve cihazlardan gelen hatalar ve çok yüksek adsorpsiyon olaylarından dolayıdır.

Eser elementin bulunması konsantrasyona bağlıdır. Anorganik maddelerin analizinde eser elementlerin matriksten elde edilmesi %95'den fazla veya en az %90 civarında olması gerekmektedir.

Bu tekniğin dezavantajları ise; katı numunelere, iz elementin zor sokulmasıdır. Çünkü söz konusu işlem, elementin elde edilmesini ve kayıp derecesini, çözünme ve buharlaştırma işlemleri sırasında göstermektedir.

2.2.5.2 Zenginleştirme Faktörü

Eser elementin zenginleştirme faktörü,

$$F = (Q_T / Q_M) / (Q_T^0 / Q_M^0) = R_T / R_M$$

denklemleri ile gösterilir. Burada Q_M^0 ve Q_M ; matriksin zenginleşmeden önce ve sonraki miktarları, R_M ; matriksin ürünüdür.

Zenginleştirme faktörü, eser miktarda bulunan elementin konsantrasyonuna ve kullanılan tayin tekniğine bağlıdır. Zenginleştirme faktörü, bazen 10^5 'den büyük olmaktadır. Buda bazı tekniklerde kolay elde edilmektedir.

Anorganik maddelerin eser miktarda analizinde, zenginleştirme faktörü 10^2-10^4 olduğunda yeterli olmaktadır. Çünkü kullanılan enstrümanlar genelde çok düşük sınır tayini ve selektif özelliği taşırlar.

2.2.5.3 Kirlenme

Zenginleştirme işlemi sırasında, aranan elementin içerdiği kirlilikler yabancı kaynaklardan numunenin içine geçebilmektedir. Kirlenme olayı şu kaynaklardan meydana gelebilir.

- Laboratuarda havadan
- Kaplardan ve kullanılan cihazlardan
- Reaktiflerden ileri gelen kirlilik

Havadan Gelen Kirlilik

Dış atmosferde değişik sıvı ve katı tanecikler bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; toz, toprak, deniz suyu tanecikleri, çiçek tozu, bakteri ve diğer taneciklerdir. Bunların yanında sanayiden gelen külün yakıt dumanı, sülfürik asit, çimento ve diğer sanayi kalıntıları laboratuarlara ulaşmaktadır.

Havada bulunan ve kirlilik yapan maddelerin miktarı ve cinsi laboratuara göre değişir (Tablo2.2.4). Buna göre laboratuvarın yeri, yapısı ve laboratuvarın çalışma şartlarına göre hemen, hemen tüm bilinen elementler havadan gelen kirlenmeye maruz kalabilirler.

Havadan gelen kirlenme olaylarını en aza indirmek için laboratuvarları ve tezgahları temiz tutmak ve değişik kapalı sistemleri uygulamak etkili olmaktadır.

Gerçekleştirilmesi ve bakımının sürdürülmesi çok pahalı olmasına rağmen, temiz oda kullanımı çok gereklidir . Alışlagelmiş kimyasal laboratuvarlarında atmosfer, metreküp başına 200ng Fe, 20ng Cu ve 400ng Pb içermesine rağmen, temiz oda metreküp başına 1ng Fe, 2ng Cu ve 0.2ng Pb içerir. Temiz oda kullanımı ve dizaynı için gerekli olanlar aşağıdaki gibi belirtilmektedir.

- 1- Zemin, duvarlar, sabit eşyalar ve mobilyalar için kullanılan yüzey materyalleri gözenekli olmamalı ve oksidasyon, korozyon, aşınma ve dökülmeye karşı dirençli olmalıdır. Tozlanmanın az ve temizliğin kolay olması diğer önemli bir unsurdur.
- 2- İçeride toz birikiminin önlenmesi ve temizliğin kolay hale getirilmesi olabildiğince basitleştirilmelidir. Aynı sebepten, ek yeri olmayan ve oda içinde ovalleştirilmiş köşeler tercih edilmelidir.
- 3- Dışarıdaki atmosferin içeri girmesin önlemek için, içeriğin basıncı dışarıdan biraz daha yüksek tutulmalıdır.
- 4- Yüksek verimli (HEPA) filtrelerinden geçerek filtre edilen hava sürekli olarak içeriye beslemelidir.
- 5- Nispi nem %50 civarında tutulmalıdır. Daha yüksek nem metalik parçalarda paslanmaya neden olabileceği gibi, daha düşük nem patlayıcı bileşikler veya aletlerle parçacık çekiminden doğan ve ciddi problemlere yol açan, elektrostatik yüklerin meydana gelmesine sebep olabilir.

Tablo 2.2.4 Havadaki taneciklerde bulunan eser elementler

Konsantrasyon Seviyesi(ng/m ³ hava)	East Chicago,Ind. U.S.A.(industrial)	Niles,Mich., U.S.A.(rural)	U.S.A(urban, average)	Osaka andSakai Japan (urban)
10 ⁴ -10 ⁵	Fe,S	S		
10 ³ -10 ⁴	Al,Ca,Cu K,Mg,Zn	Al,Ca,Fe	Fe	Al,Ca,Cl,Fe K,Na,Zn
10 ² -10 ³	Cr,Mn,Na,Ti	Cu,K,Mg Na,Ti,Zn	Mn,Pb,Zn	Mn,V
10-10 ²	As,Br,Ce Sb,V	Br,Mn	As,Cr,Cu, Ni,Sn,Ti,V	As,Ba,Br,Cd Cr,Ni,Sb,Ti
1-10	Ag,Co,Ga Hg,La,Sc Se,Th,W	As,Cr,Hg La,Sb,Sc Se,V	Cd,Sb	Ag,Ce,Co,Cs Hg,La,Rb,Se Th,W

Aletlerden Gelen Kirlilik

Kapların ve aletlerin örneklerle, direkt temasta olan yüzeyleri kirliliği arttırıcı bir etki meydana getirir. Diğer taraftan, değişik elementler kuvvetlice kabın kenarlarında adsorplanır ve desorpsiyon yavaş gerçekleşir

Bu olay sadece maddede bulunan eser elementlerin kaybına değil, aynı kap içersinde kalan maddelerinde kaybına neden olur. Bu iki olay, kabın cinsine, eser element konsantrasyonuna, çözelti bileşimine, sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Üçüncü olarak kap duvarlarının geçirgenliği kayıp ve kirlenmeye neden olur.

Hangi malzemeyi seçeceğimize karar verirken; kimyasal kompozisyon, kimyasal direnç, termal kararlılık, geçirgenlik, adsorpsiyon ve adsorpsiyon davranışı ve fiyatı gözönünde bulundurulmalıdır.

Eser element analizinde kap yapım malzemesinin sıralanışı şu şekildedir: Teflon > polipropilen > polietilen > platin \geq cam. Plastik malzemeler, genellikle eser element analizinde tavsiye edilmektedir. Pyrex kabında 0.1M NaOH çözeltisi, 24°C'de 16 ay bekletildiğinde alimünyum ve bor için 1.5 μ g/g kirlilik gözlenmiştir. Fakat polietilen kap içinde hiçbir kirlilik gözlenmemiştir.

Botanik numunelerin oksidasyonunda sodyum kirliliğini önlemek için pyrex kaplar kalsiyum nitrat ve potasyum nitrat (20:80 %mol) karışımı etkilidir. Gümüş içeren çözeltinin buharlaştırılması ve organik maddelerin bozulmasından dolayı oluşan pyrex yüzeyindeki gümüş difüzyon kaybı yüzeyi potasyum nitrat ile muamele edilerek küçültülebilir.

Cam kapların yıkanması için, temizleme reaktifi olarak aseton, metanol, etanoll ve deterjan karışımları kullanılır. Kromik asit temizleme çözeltisi, temizleme gücü yönünden daha popülerdir. Fakat kullanılan krom miktarının cam yüzeyde dikkatli bir şekilde su ile çalkalanması gerekmektedir. Sulu amonyak ile çalkalama sonunda kalan krom uzaklaştırılmasına rağmen 1:1 oranında sülfürik asit ve nitrik asit, kromik asit yerine temizleme çözeltisi olarak kullanılmalıdır. Cam kaplar, hidroflorik asit çözeltisi ve bu çözeltinin diğer mineral asit karışımıyla da etkili olarak temizlenebilir. Fakat bu işlem yüzeyin safsızlıklardan dolayı pürüzlenmesine neden olabilir.

Reaktiflerden Gelen Kirlilik

Madde çözünmesi ve ayrılması sırasında kullanılan reaktifler safsızlıklara yol açmaktadır. Tüm reaktifler, su ve asitler dahil tayin elementince kontrol edilmelidir. Toz partikülleri içeren reaktifler, çözeltide eser elementleri adsorpsiyonla kaybına yol açabilir.

Ticari saflıktaki reaktiflerin kullanımı, çok pahalı olduğundan ve kolayca elde edilemediğinden, analizciler kendi reaktiflerini istenilen saflıkta hazırlamak durumundadırlar.

Reaktiflerin yüksek saflıkta hazırlanması, temiz bir çevrede uygun aletler kullanılarak yapılmalıdır. Seçilen laboratuvar metotları Tablo 2.2.5'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2.5 Yüksek saflıkta reaktifleri için seçilen laboratuvar metotları

Reaktifler	Metotlar
Su	Destilasyon, İyon değişimi
Hidroklorik asit	Destilasyon, İzotermal des., Suda hidrojen klorürün dis., İyon değişimi
Hidroflorik asit	Destilasyon, İzotermal des., Suda hidrojen florürün dis.
Hidrobromik asit	Suda hidrojen bromürün dis., İyon değişimi
Nitrik asit	Destilasyon
Perklorik asit	Destilasyon
Sülfürik asit	Destilasyon
Sodyum veya potasyum hidroksit çözeltisi	Likit-liket ekstraksiyonu
Organik çözücüler	Destilasyon, Geri ekstraksiyon

2.2.5.4 Basitlik ve Hız

Zenginleştirme işlemi basit, kolay ve hızlı olmalıdır. Bu tür çabalar, eser miktarda elementin daha az kaybına neden olur, aynı zamanda daha az kirlenme gerçekleşir. Ancak iki veya daha çok zenginleştirme işlemi uygulanırsa, daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

Dikkat edilmesi gereken işlemler arasında, numune hazırlanması veya çöktürülmesi ve bunu takip eden zenginleştirme ve ölçme önemlidir.

2.2.5.5. Numune Miktarı

Numune miktarı, aranan elementin konsantrasyonuna ve ölçüm tekniğine bağlıdır. Genelde katı numuneler 0.1-1.0g sıvı numuneler 10-1000mL olan eser miktarda elementin zenginleştirilmesi için, söz konusu elementin (ng/g) veya ($\mu\text{g/g}$) seviyesinden üst seviyeye getirilmesi gerekir. Eser miktarda elementin (pg/g) veya (ng/g) seviyesinde bulunursa, çok daha yüksek miktarda numunenin alınması gerekir.

Ancak, gerçekte en alt seviyede yapılan ölçümler; kirlenme derecesine, kaybına ve diğer elementlerin girişim derecesine bağlıdır. Bundan dolayı, yüksek miktarda numuneler alınması gereksiz olmaktadır. Ayrıca çöktürme ve zenginleştirme işlemleri daha zordur ve uzun zaman almaktadır.

2.2.6 Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri

Başlıca kullanılan eser element zenginleştirme yöntemleri buharlaştırma, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, elektrolitik zenginleştirme ve ekstraksiyondur.

2.2.6.1 Buharlaştırma ile Zenginleştirme

Tayin edilecek element uçucu olmadığı takdirde, buharlaştırılması suretiyle çözeltinin zenginleştirilmesi mümkün olur. Buharlaştırma yöntemiyle zenginleştirme esas olarak, evaporasyon, destilasyon ve süblimleşmeyi kapsar. Genellikle, tayin edilmek istenen eser elementler veya matriksler seçimli olarak buharlaşma veya buhar basıncı sıcaklığında buharlaştırılır. Bundan dolayı, numunedeki bileşenler buharlaşma öncesi veya buharlaştırma sırasında uygun bileşiklerine dönüştürülürler. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir[22]. Tablo 2.2.6'de buharlaştırma ile zenginleştirme yönteminde kullanılan bazı uçucu bileşikler görülmektedir .

Tablo 2.2.6 *Elementlerin kolay buharlaşan bileşikleri*

Buharlaştırıcı Bileşik	Element
Doğrudan	H, Hg, N, Halojenler
Hidrürler	As, Bi, Cl, F, Ge, N, O, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te
Florürler ve oksiflorürler	B, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, V, W
Bromürler	Al, As, Cd, Cr, Ga, Ge, Sb, Sn, Zn, Zr
İyodürler	As, Sb, Sn, Te
Oksitler	As, C, H, Os, Re, Ru, S, Se, Te

Buharlaştırma işlemlerinde, destilasyon, süblimasyon ve organik maddelerin oksidasyonunda genel olarak kullanılan sıcaklık 100°C'dir. Katı ve erimiş maddeler için buharlaştırma tekniği uygulandığında, bu sıcaklık 1000°C'nin üzerinde olur.

Bu metodu kullanırken, yüksek sıcaklıklarda kaptan gelen kontaminasyon ciddi derecede gözükabilir. Diğer taraftan, istenilen eser elementler buharlaştığı zaman, bazı kayıplar aşağıda verilen sebeplerden dolayı mümkün olabilmektedir:

- 1- Buharlaşan bileşiğe düzgün bir dönüşme olmamasından dolayı,
- 2- Katı numunelerde yavaş bir difüzyon olmasından dolayı,
- 3- Alet duvarlarında adsorpsiyon kaybından dolayı,
- 4- Buharlaşan maddelerin düzgün olarak buharlaşmamasından dolayı.

Tayin edilmek istenen eser miktarda element kantitatif olarak ısıtılmak suretiyle ve kimyasal reaksiyonlar yardımıyla buharlaşabilir. Bu sayede, matrikste bulunan elementler sıvı içinde kalır. Buharlaşan bileşikler uygun bir çözelti içinde adsorbe olur ve elementlerin tayini yapılır.

2.2.6.2 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

En eski ayırma metotlarından biri olan çöktürme, hala inorganik eser analizlerinde zenginleştirme tekniği olarak kullanılmaktadır[34-35]. Birlikte çöktürmede büyük yüzeyli çökelek oluşturularak eser elementlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanmaktadır. Oluşturulan çökelek inorganik veya organik karakterli olabilmektedir.

Kullanılan inorganik çökelekler, sülfürler ve hidroksitler, organik çökelekler ise çelat kompleksleridir. Çökelek az miktarda çözücüde çözülerek hem zenginleştirme hem de ana matriksten ayrılma sağlanabilir.

Birlikte çöktürme tekniği yaygın olarak, deniz ve atık sularda eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu teknik, yüksek saf metaller ve diğer anorganik katı örneklerin ng/g veya daha düşük µg/g seviyesinde eser miktarda safsızlığı olan elementlerde yaygın olarak kullanılır. Toplayıcı çökeltinin uygun seçimiyle, zenginleştirme faktörü 10^3 ' den daha büyük olarak meydana gelir. Birlikte çöktürme tekniğinin dezavantajlarından bazılarının şu şekilde sıralanabilir: Ortama büyük miktarda yabancı madde eklenmesi gerektiğinden, yüksek saflıkta bileşikler kullanılsa bile, reaktiflerden gelebilecek kontaminasyon önemli bir problemdir. Çöktürme çoğu zaman yavaş ve zahmetlidir. Toplam işlem genellikle karmaşıktır, her ilave basamak eser element kaybı veya kontaminasyon ihtimalini artırır. Eğer taşıyıcı çökelti parçalanmazsa, son analiz edilecek çözelti fazla miktarda çözünmemiş katı tanecik içerir, bu durumda kimyasal girişimler ve zemin adsorpsiyonu ortaya çıkar.

2.2.6.3 İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme basit olarak; içerisinde yabancı iyon karışmış olan iyon değiştiricinin bir hücresinden, hücrede elektrostatik olarak bağlı bulunan esas monomer iyonunun ortaya çıkması şeklinde tanımlanmaktadır.

İyon değiştiriciler daima ya yüksek polimer veya yüksek polimer katyon içeren tuzlar halinde bulunurlar. Bu yüksek polimerlerin ağ şeklinde olan yapısından dolayı, bu yapı içinde yalnız monomer olan zıt iyonlar değil, aynı zamanda su ile diğer iyonlar içinde yer bulunmaktadır.

İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltilerin küçük bir kolondan geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulması sağlanır. Tutulan eser elementler, küçük hacimli bir eluent ile alınarak zenginleştirilir. İyon değiştiricileri elektrolit çözeltileriyle temas ettiklerinde pozitif veya negatif yüklü iyonları bünyelerine alarak, onların yerine aynı cinsten başka bir iyon veren polimer bileşikleridir.

Katyon değiştiren reçinelere katyonik reçine, anyon değiştirenler anyonik reçine adı verilir.

Her iki grup iyon değiştirici, yüksek moleküllü iyon değiştirmeye yatkın grupları içeren bileşiklerdir. Anyon değiştiriciler serbest hareket eden anyonları içeren poli katyonlardan oluşmaktadır.

Analitik çalışmalarda kullanılan iyon değiştiriciler genellikle yüksek moleküllü ağ şeklindeki polimerizasyon veya kondenzasyon ürünü sentetik reçinelerdir. Katyon değiştirici olanların yapısında sülfonik asit, karboksil veya fenolik hidroksil grupları bulunur. Kuvvetli veya zayıf asit yapıda iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılırlar. Anyon değiştiriciler yapılarında primer, sekonder, tersiyer aminleri veya kuaterner amonyum gruplarını içerirler. Kuaterner amonyum grubu içerenler kuvvetli bazik iyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar. İyon değiştirici maddeler kantitatif, tekrarlanabilir ayırmaları verebilmeleri için aşağıdaki özellikler göstermelidirler:

- Çözeltinin akışına karşı az direnç göstermelidirler.
- Yüksek mekanik dayanıklılığı olmalıdır.
- Suda ve kullanılan çözücülerde çözünmemelidirler.
- Oksitleyici özellikteki asitler ve bazlar karşısında dayanıklı olmalıdırlar.
- Isı değişikliği göstermemelidirler.
- Geniş bir pH alanında kullanılabilir olmalıdırlar.
- Serbest hareket eden karşı iyonları adsorbe etmemelidirler.
- Yenilenebilir (rejenere edilebilir) olmalıdırlar.
- Belirli iyon değiştirme kapasiteleri ve aktiviteleri olmalıdır.

Katyon değiştiriciler asit veya tuz şeklinde saklanmalıdırlar. Anyon değiştiriciler genellikle yalnız tuz şeklinde bulunurlar. Katyon değiştirici seyreltik sulu bir asitle yıkandığında katyon değiştiricinin asit şekline [H⁺] geçer. Katyon değiştiriciyi asidin fazlasından kurtarmak için katyon değiştiriciden akan yıkama suyu nötral reaksiyon verene kadar su ile yıkanması gerekmektedir. Bu şekilde katyon değiştiriciler yenilenmiş olurlar.

Buna karşılık anyon değiştiriciler seyreltik alkalilerle yenilenirler ve kuvvetli bazik anyon değiştiricilerde poliamonyum bazlarının hidroksitleri, zayıf bazik anyon değiştiricilerde ise serbest poliaminler oluşur. Sonuçta yıkama suyunun yine nötral reaksiyon vermesi gerekir.

Bir iyon değiştiricinin değiştirebileceği iyon miktarı sınırlıdır. Bünyesindeki iyon değiştirici gruplardaki yerlerin hepsi dolduğunda başka iyonla reaksiyon veremez.

Bir iyon değiştiricinin değiştirebileceği maksimum katyon veya anyon miktarına *iyon değiştiricinin kapasitesi* adı verilir.

Bir iyon değiştirici aynı cins yüklü iyonlara karşı değişik reaksiyon gösterir. Örneğin, bir katyon değiştirici +3 değerli katyonları +2 değerlilerden, +2 değerli katyonları +1 değerlilerden daha kuvvetli adsorbe eder.

İyon değiştirme işleminde aşağıda görüldüğü gibi relatif afinite sırası vardır.

$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{+} > Tl^{+} > Ag^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$ gibi.

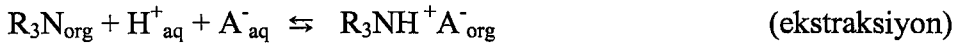
Çözeltideki katyon, katyon değiştiricinin yapısındaki katyondan relatif afinite sırasında daha önce yer alıyorsa değiştirilebilir. Katyon değiştirici H^{+} şeklinde ise K^{+} ile yer değiştirebilir.

İyon değiştiricilerle ayırmalarda, ayrılacak iyonların çapı da rol oynar. İyonun çapı ne kadar küçük ise iyon değiştirici tarafından o derecede kuvvetli tutulur.

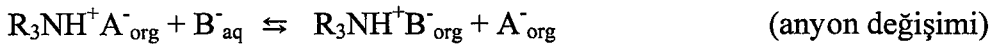
Bazı iyonlara ait komplekslerin iyon değiştiricilere ilgileri farklıdır. Yapılan ayırmalarda bu özellikten de faydalanılır. Ayrıca bazı iyon değiştiricilerin çelat yapıcı özellikleri vardır.

Likit İyon Değiştiriciler

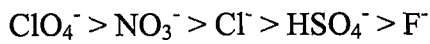
1948 yıllarında Smith ve Page likit iyon değişiminin, asit ve tuzlarının suda çözünmediği fakat organik solventlerde çözünmesinden dolayı asidin ekstraksiyonunda yüksek moleküler aminlerin kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Örneğin kloroform, benzen veya kerosen gibi :



Burada A- basit asit veya kompleks asidin anyonu. Örneğin $FeCl_4^-$ ve



Birinci reaksiyonda amin tuzu, sulu fazdaki B^- anyonu ile anyon değişimi yapmaktadır. Organik amin çözeltisinde öncelik sırası anyon değişimi reçinelerindekine benzer şekildedir.



Aynı zamanda, alkali bir çözelti (amonyak veya sodyum hidroksit) ile muamele edilen amin tuzu amine çevrilebilir, bu yüzden diğer iyon değiştiricilere benzerler.

Bundan dolayı yüksek moleküler aminler genellikle likit anyon değiştiriciler olarak ifade edilir. Ekstraksiyondaki seçiciliği, pH ve tuz konsantrasyonunun kontrolü ile, oksidasyon durumunun düzeltilmesiyle ve hepsinden önemlisi organik diluentin seçimi ile başarıya ulaşır.

Likit iyon değiştiricileri, hem solvent ekstraksiyon hem de iyon değişiminin pek çok avantajını bünyesinde toplamaktadır.

Söz edilen bazı problemlerin yanı sıra emülsiyon oluşumu için eğilimli olması gerekir ki bu problem, sıcaklığın kontrolü ve asidin düzgün seçimi ile, sulu fazda serbest asidin miktarı ve uygun diluent ile en aza indirilebilir. Organik fazdaki analiz problemi basit tekniklerin kullanımı ile çözümlenebilir. Örneğin metal tayini için flame fotometri veya AAS kullanılmaktadır.

Yüksek moleküler aminler, örneğin tri-n-octylamin likit anyon değiştirici ve yüksek moleküler ağırlıklı organik asitler örneğin di(2-etilheksil)fosforik asit katyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.

İyon değişirme ile zenginleştirme yöntemi numunenin fazla muamele edilmemesi, çok yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşabilmesi ve numunelerin toplanır toplanmaz hemen zenginleştirilebilmesi gibi bazı avantajlar yanında, bazı elementlerin iyon değiştirici tarafından adsorplanması veya kısmen adsorplanması, bazılarının elue edilememesi, kuvvetli elektrolitlerde ana iyonların tercihli olarak alı konması sonucu eser elementlerin zenginleştirilememesi gibi dezavantajları içermektedir.

2.2.6.4 Elektrolitik Zenginleştirme

Elektroliz yöntemi ile çeşitli zltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit örneğin bileşimine, elektrolit türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolitin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.2.6.5 Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon ile zenginleştirmede bir faz genellikle su, diğer faz ise uygun organik bir çözücüdür. Sulu fazdaki eser bileşenler organik faza çoğunlukla çelatları veya değişik iyonik kompleksleri halinde geçirilir. Eser analiz çalışmalarında çelat sistemleri kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle tercih edilir. Bir çözücü ile ekstraksiyon metodunun diğer çöktürme yöntemlerine üstünlüğü ekstraksiyon sırasında fazlar arasındaki ayırma yüzeyinin küçük olmasıdır. Bundan dolayı çöktürme esnasında ayrılmayı güçleştiren adsorpsiyon olayları, ekstraksiyon sırasında hiç rol oynamazlar.

Ekstraksiyon yöntemi, eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği nedeniyle önemli bir yer tutar.

Ekstraksiyon yönteminin dezavantajlarından bazıları; kullanılan birçok kimyasal maddeler ve bazı mekanik aktarmalar, kap değiştirmeler sırasında tekrarlanamayan kontaminasyon ve kayıpların meydana gelmesidir.

Ekstraksiyonun başarılı olması analizcinin bu konudaki tecrübesi ve titizliği ile yakından bağlantılıdır. Özellikle işlem sırasında, ekstrakttaki metal konsantrasyonunun, organik çözücünün kolay buharlaşmasından dolayı, zamanla değişmesine dikkat edilmelidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde bazı organik çözücülerin kullanılması uygun değildir. Çünkü; çok uçucu çözücüler kullanıldığında çözücü alev ulaşmadan, alev başlığında buharlaşır ve başlık içinde genleşen buhar gaz hızını artırır ve alev söner. Klorlu hidrokarbonlar, özellikle karbon tetraklorür ve kloroform alevin dış bölgesinde kısmen yanarak fosgen gibi zehirli gazlar oluştururlar. Doymamış hidrokarbonlar ve aromatikler kısmen yanarak dumanlı ve hayli indirgen alev oluştururlar ve bu şartlar birçok metalin tayinine uygun değildir. Tercih edilen çözücüler orta ağırlıktaki alifatik alkol ve ketonlardır. Metilizobütil keton (MIBK), etil asetat ve n-bütil asetat kullanılmaktadır.

Geri ekstraksiyon: Bu işlemde, genellikle pH'ı değiştirerek metal-çelat kompleksini parçalamak suretiyle organik faza alınan element tekrar sulu çözeltiye geçirilir. Element sulu asidik ortama ekstrakte edilir, organik çözücü ayrılır veya buharlaştırılır.

2.3 ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır[36].

2.3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazı

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri; analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yapan *ışın kaynağı*, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği *atomlaştırıcı*, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı *monokromatör* ve ışık şiddetinin ölçüldüğü *dedektördür*.

Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yaparlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir[36].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

Elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılan lambalar As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır.

Sürekli ışık kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Bu lambalar, çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar.

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan *atomlaştırıcının* görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar *alevli atomlaştırıcılar* ve *alevsiz atomlaştırıcılar* olarak adlandırılırlar.

Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kurumması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. *Ön-karıştırmasız* tür yakıcılarda, örnek çözeltisi yanıcı ve yakıcı gazlar birbiriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz yardımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.

Tablo 2.3.1’de, en çok kullanılan alev türleri, bunların maksimum sıcaklıkları ve yanma hızları verilmiştir. Yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Bu akış hızı, yanıcı cinsine ve kullanılan yükseltgene oldukça bağlıdır.

Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır.

Tablo 2.3.1 Alevlerin özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan *grafit fırın*lardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler.

Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5-50 μ L) gerektirirler; bunların kullanımı ile aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir[36]. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık aleve oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışılan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda, bir küçük kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerinde analizi yapılabilir.

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan *monokromatörün* ayırma gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu o kadar önemli değildir. Çünkü, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için, o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokromatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için *fotoçoğaltıcı tüpler* kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle Ultraviyole bölge ile görünür bölgenin kısa dalga boylarında CsSb, görünür bölgenin daha uzun dalga boylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır.

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan iki değişik tür spektrofotometre bulunmaktadır. İlkinde, ışık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak dedektöre ulaşır. Kesikli ışık dedektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, *alternatif akımlı spektrofotometre* denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir ve böylece atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. İkincisinde ise, çift ışık yollu alternatif akımlı sistemdir. Burada kullanılan ışık bölücü, ışık kaynağından çıkan ışığı, sırayla, atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör, arkası arkaya gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer.

2.3.2 Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok girişim ile karşılaşılır. Bu girişimleri, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

2.3.2.1 Kimyasal Girişimler

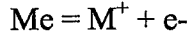
Atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorbans değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur[37]. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azalması ile önlenir. Örneğin, hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir.

Kimyasal girişimleri gidermenin bir başka yolu da *spektroskopik tampon maddeler* kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyum analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

2.3.2.2 İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur[37]. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle, IA ve IIA gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir.

Atomlaştırma sıcaklığının düşürülmesi, bir çok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma girişiminin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000µg/mL derişimin de, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle analizi yapılan metale ait,



dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

2.3.2.3 Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral girişimler, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı , analizde pozitif hatalara yol açar, çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri büyür. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan, absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, bu kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü dedektöre, ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için dedektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanır ve böylece dedektör bu frekans dışındaki ışıkları algılamaz.

Örnek çözeltilerinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür girişimler, zemin girişimi olarak adlandırılır ve atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır[37].

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir[38]. Bunlar, çift-çizgi düzeltme yöntemi, sürekli ışık kaynağı ile düzeltme yöntemi, zeeman etkisine dayanan zemin düzeltme ve Smith-Hieftje yöntemidir.

□ Çift- Çizgi Düzeltme yöntemi

Çift-çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi, analit çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın, numune matriks ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyondan ileri geldiği düşünülür. Işın gücündeki bu azalma analit çizgisinin absorpsiyonunu düzeltmede kullanılır.

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir.

□ Sürekli Işın Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi

Bu teknikte, döteryum lamba ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağı oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınların yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit-tüp atomlaştırıcıdan sıra ile geçerler.

Döteryum ışının absorpsiyonu, analit ışının absorpsiyonundan çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilmiş diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının gücündeki azalma, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltme yapılır.

□ Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan, bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsiyonları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorpsiyonuna tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0.01nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarında *zeeman etkisi* olarak tanımlanır. Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılmakta ve bu olaya *normal zeeman etkisi adı* verilmektedir.

Singlet düzeyler dışındaki düzeyler arasında gerçekleşen geçişlerde hatların daha fazla sayıda bileşenlere ayrılması ile *kural dışı zeeman etkisi* olarak adlandırılır. Oluşan bu bileşenlerden π bileşeni, söz konusu elementin manyetik alan yok iken absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken, σ^+ ve σ^- bileşenleri, π bileşenine göre sırasıyla daha küçük ve daha büyük dalga boylarındadır ve her biri, π bileşenin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında bu şekilde ayrılan bileşenler ayrıca birbirine dik düzlemsel polarize ışık dalgalarıdır. π bileşeni uygulanan manyetik alana paralel olarak yönlendirilirken, σ^+ ve σ^- bileşenleri manyetik alana dik yönde yönlendirilir. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesi bu bileşenlerin değişik yönlerde polarize olması özelliğinden yararlanır[39-40]. Bu yöntemde manyetik alan, ışık kaynağına veya absorpsiyon hücresine uygulanır.

Manyetik alanının ışık kaynağına uygulandığı yöntemde, oyuk katot lambasının yaydığı ışığa π ve σ bileşenlerine ayrılır. Bileşenler dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizerden geçer ve böylece birbirine dik iki bileşenin neden olduğu absorpsiyon değerleri ar darda ölçülür. Bu bileşenler atomlaştırıcıdan geçerken, π bileşeni analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise, analiz elementinin kendine özgü dalga boyu değerinde olmadıklarından, sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanırlar. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorpsiyonların farkı ölçülerek doğru absorpsiyon değeri elde edilir.

Oyuk katot lambasının yaydığı ışığa atomlaştırıcıya girmeden önce bir polarizör yardımıyla periyodik olarak birbirine dik iki düzlemsel polarize ışığa çevrilir. Uygulanan manyetik alan ile bu kez, analiz elementinin absorpsiyon hattı π ve σ bileşenlerine ayrılır. Oyuk katot lambası manyetik alan içinde olmadığından, yaydığı ışığa tek dalga boyundadır. Analiz elementinin absorpsiyon hattının π bileşeni oyuk katot lambasının yaydığı ışığa ile aynı dalga boyunda fakat manyetik alana paralel yönde polarize ışığı absorplayabilir. Oyuk katot lambasından gelen ışığa π bileşeni ile aynı yönde polarize ışık ise, bu ışık analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Fakat oyuk katot lambasının ışığı manyetik alana dik yönde polarize bir ışık ise, aynı dalga boyunda olduğu halde, analiz elementinin atomları tarafından absorplanamaz, sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Monokromatöre ar darda ulaşan iki absorpsiyon arasındaki fark ölçülerek doğru absorpsiyon değeri elde edilir.

□ **Smith- Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi**

Bu yöntem, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevirmeye dayanır[41]. Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayını artırır ki, bunlar da uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir.

Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip bir bant oluşmasıdır.

Düzeltilmiş absorbans elde etmek üzere lamba değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır. Toplam absorbans düşük akım çalışması boyunca elde edilir ve zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbansını çıkarır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azalttığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır.

2.3.2.4 Fiziksel Girişimler

Analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin farklılığından fiziksel girişimler oluşur ve alev ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu örnek buharlaşması gibi parametreleri etkiler.

Fiziksel girişimler, sinyali hem azaltıcı hem de arttırıcı olması nedeniyle hem negatif hem de pozitif olabilmektedir. Alev tekniğinde fiziksel girişimler giderilebilir. Örneğin, iç standart yöntemi kullanılarak (başka bir elementin bilinen miktarları örnek çözeltiye eklenerek) bu etki önlenir. Fiziksel girişimler alevde püskürtme sırasında ortaya çıkarlar. Grafit fırında ise, örnekler püskürtülme pipetle enjekte edildiğinden fiziksel girişimler görülmez.

2.3.3 Atomik Absorpsiyon Analitik Teknikleri

2.3.3.1 Numune hazırlama

Alev spektroskopik yöntemlerinin dezavantajı, numunenin çözelti halinde, çoğu zaman da sudaki çözeltisi şeklinde uyarma kaynağına verilmesi gerekliliğidir. Maalesef, toprak, hayvansal dokular, bitkiler, petrol ürünleri ve mineraller, doğrudan genel çözücülerde çözünmez ve bu yüzden atomlaşma için hazır formdaki analit çözeltisi elde etmek için çoğu zaman yoğun ön işlemler gerekir. Gerçekten bozunma ve çözme basamağı spektroskopik ölçümün kendisinden daha fazla zaman alıcı olur ve daha fazla hata getirir.

Çözünürleştirme işlemlerinin yüksek sıcaklıklarda yapılması, dumandaki tanecikler halinde veya buharlaşma ile analit kayıplarına yol açar. Ayrıca, bir numunenin parçalanmasında kullanılan reaktifler çeşitli kimyasal ve spektral girişimlere yol açar. Üstelik, reaktiflerde safsızlık olarak analitin var olması da mümkündür.

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde numunelerin parçalanması ve çözünmesi için kullanılan genel yöntemlerin çoğu, sıcak mineral asitleri ile muamele: sülfürik, nitrik ve perklorik asit gibi sıvı reaktiflerle yükseltgenme (yaş külletme); analit kayıplarını önlemek için oksijen bombası veya diğer kapalı sistemlerde yakma; yüksek sıcaklıklarda kül etme gibi işlemlere dayanır[42].

2.3.3.2. Organik Çözücüler

Atomik absorpsiyon spektroskopinin gelişiminin başlangıcında, küçük mol kütleli alkoller, esterler veya ketonlar içeren çözeltilerden, daha şiddetli absorpsiyon pikleri elde edildiği belirlenmiştir. Organik çözücülerin etkisi, büyük ölçüde artan sisleştirici verimiyle ilgilidir; bu çözeltilerin düşük yüzey gerilimleri, daha küçük damla boyutlarına ve sonuçta aleve ulaşan numune miktarında artışa yol açan ve ayrıca daha hızlı çözücü buharlaşması da bu etkiye katkıda bulunabilir. İlave edilen organik maddeleri dengelemek için organik çözücülere daha küçük yanıcı /yükseltgen oranı kullanılır. Bununla beraber, yinede bu karışım düşük alev sıcaklığı oluşturur ve kimyasal girişim olasılığını artırır.

2.3.3.3 Kalibrasyon Eğrileri

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılr ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple periyodik olarak, numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen bir çok değişken bulunduğu için bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standardın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir.

2.3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları

Atomik absorpsiyon spektrometri 60'dan fazla metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200nm'nin altında bulunur, bu yüzden de spektrometrenin vakumda olmaması nedeniyle onların tayini yapılamaz.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Beer Lambert yasasına göre ölçülen absorbans, absorpsiyon hücreesindeki atom derişimiyle çözeltiler kullanılarak, kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme doğrusu oluşturulur ve örnek çözeltilisindeki derişim hesaplanır.

Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atık sularında eser element analizi için en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Bu sulardaki Ca ve Mg analizleri hava-asetilen alevi ile gerçekleştirilebilir. Derişimi daha düşük elementler için grafit fırın kullanılır.

Ayrıca gıda endüstrisi, demir ve çelik endüstrisi, cam ve seramik endüstrisi ve çimento endüstrisinde kalite kontrol amacıyla çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

İnsan vücudunda eser miktarda bulunan elementlerin tümünün fonksiyonları henüz tam olarak belirlenmemekle beraber, bazılarının gerekli olduğu, bazılarının ise belirli bir miktarın üzerinde toksit etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır.

Hastalık teşhisi ve tedavisi amacıyla kan ve serum örneklerinde Cu, Zn, Se, Co, Cd, Mn, Mo ve V analizleri çok yaygın olarak yapılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde çeşitli elementler için değişik atomlaştırma yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları Tablo 2.3.2'de verilmektedir.

Tablodan görüldüğü gibi, grafit fırınlarda elde edilen sınırlar, tüm elementler için alev oranla daha küçüktür.

Tablo 2.3.2 *Çeşitli elementler için değişik atomlaştırıcılarla elde edilen gözlenebilme sınırları ($\mu\text{g/L}$)*

Element	Alev	Grafit Fırın*
Ag	1	0.005
Al	30	0.01
As	20	0.2
Au	6	0.1
B	1000	15
Bi	20	0.1
Ca	1	0.05
Cd	0.5	0.003
Co	6	0.02
Cr	2	0.01
Cu	1	0.02
Fe	5	0.02
Mn	1	0.01
Ni	4	0.2
Pb	10	0.05
Sb	30	0.2
Se	100	0.5
Sn	20	0.2
Te	20	0.1
Zn	1	0.001

*100 mL örnek çözelti için verilmiştir

3 DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

1- Tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO)	(Alfa Aesar)
2 - Tri-n-oktil amin (TOA)	(Merck)
3- Dietil eter (DEE)	(Merck)
4- Metil isobütil keton (MIBK)	(Merck)
5- Trioktilaminklorür (TOAK)	
6- Di-2-etilheksil fosforik asit (HDEHP)	(Alfa Aesar)
7- Tribütil fosfat (TBP)	(Aldrich)
8- Tetra metil amonyum klorür	(Aldrich)
9- NaOH	(Merck)
10- HCl	(Merck)
11- Bentonit	(Merck)
12- HNO ₃	(Merck)
13- Ftalik asit	(Merck)
14- Ni AAS standart çözeltisi	(Alfa Aesar)
15- Mn AAS standart çözeltisi	(Alfa Aesar)
16- Bi AAS standart çözeltisi	(Alfa Aesar)
17- Pb AAS standart çözeltisi	(Alfa Aesar)
18- Co AAS standart çözeltisi	(Alfa Aesar)

3.2 Kullanılan Cihazlar

1- Terazî

Shimadzu Libror Eb-330 H

2- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Chittern Scientiffic firması yapımı, 4 kademeli sıcaklık 10 kademeli hız ayarlı

3- pH Metre

Orion 720 A Model

4- Etüv

Philip Haris firması yapımı 0-240°C termostatlı

5- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (AAS)

929 AA Model alevli AAS

6- Ceketli Isıtıcı

Electrothermal marka, maksimum 450°C'lik termostatlı ısıtıcı

3.3 Kolon Metodu

İlk olarak bentonit, kolon içerisinde şişme sonucu yoğun bir istiflenme meydana gelmemesi için, cam bir beher içerisinde hidroklorik asit ve destile suyla karıştırılarak bir süre şişmesi için bekletildi. Bentonitteki birtakım kirliliklerin ortamdan uzaklaştırılması için öncelikle 4 M HCl ile ve sonra destile su ile birçok kez yıkandı. Etüvde 110°C'de kurutuldu. Kolon metodu 50mL'lik bürette uygulandı Sonunda bu bentonit kullanılarak aşağıdaki kolonlar hazırlandı.

I- Bentonit'ten 0.3g alınarak kolona dolduruldu.

II- 2g bentonit ve 2mL Trioktil fosfin oksit, 80-100°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0.3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

III- 2g bentonit ve 4ml Trioktil amin, 50-60°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0.3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

IV- 2g bentonit ve 2mL di-2-etil heksil fosforik asit 80-90°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0,3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

V- 2g bentonit, 2mL Tribütil fosfat, 1ml NaOH ve 1g ftalik asit, 80-90°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0.3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

VI- 2g bentonit ve 2mL Trioktilaminklorür 80-90°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0.3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

VII- 2g bentonit ve 2g tetrametilamonyumklorür 80-90°C'de ısıtıldı ve etüvde kurutuldu, 0.3g'ı alınarak kolona dolduruldu.

Litrede 10mg Ni, 10mg Co, 5mg Mn, 10mg Pb ve 10mg Bi içeren çözelti 4M HCl ile litreye tamamlandı. Aynı miktardaki metal karışımları pH 3,4,5,6 olacak şekilde destile su ile litreye tamamlandı. Bu çözeltilerden 10'ar mL alınarak hazırlanmış kolonlara ilave edildi. Bu çözeltiler 15'er dakika kolonda bekletildikten sonra akış hızı 4mL/dk olacak şekilde kolonlardan geçirildiler.

3.3.1 Bentonit Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu Ve Desorpsiyonu

Bentonit, ilk olarak hidroklorik asit ve destile suyla karıştırılarak bir süre şişmesi için bekletildi. Bentonitteki kirliliklerin temizlenmesi için 4M HCl ve destile suyla yıkandı. Etüvde 110°C'de kurutulduktan sonra 0.3g bentonit kolona dolduruldu. Bentonit kolona doldurulduktan sonra 4M HCl ve destile suyla defalarca yıkandı.

Litrede 10mg Ni, 10mg Co, 5mg Mn, 10mg Pb ve 10mg Bi içeren çözelti 4M HCl ile litreye tamamlandı. Aynı miktardaki metal karışımları pH 3,4,5,6 olacak şekilde destile su ile litreye tamamlandı. Bu çözeltilerden 10'ar mL alınarak kolondan 15 dakika beklenildikten sonra 4mL/dk hızla geçirildi. Adsorplanmış metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS de ölçülmesinden sonra belirlendi. Bentonit tarafından adsorplanmış metaller 2M HCl, 4M HCl, 1M HNO₃ ilavesiyle tekrar 15 dakika bekleme ve 4mL/dk akış hızıyla geri alındılar (Desorpsiyon). Alevli AAS de geri alımlar ölçüldü.

3.3.2 TOPO ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Ads. ve Desorp.

2g Bentonitin üzerine 2mL Trioktil fosfin ilave edilerek 80-100°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginin açık griye döndüğü gözlemlendi. 0.3g Kurutulan bentonitten alınarak kolona dolduruldu. Hazırlanmış olan belli konsantrasyon ve belli pH'lardaki metal çözeltilerinden 10'ar mL alınarak kolonda, 15 dakika bekletildikten sonra 4mL/dk hızla geçirildi. Adsorplanmış metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS'de ölçülmesinden sonra belirlendi.

Bentonit tarafından adsorplanmış metaller 2M HCl, 4M HCl, 1M HNO₃, ilavesiyle tekrar 15 dakika bekleme ve 4mL/dk akış hızıyla geri alındılar (Desorpsiyon). Alevli AAS'de geri alımlar ölçüldü.

3.3.3 TOA ve Bentonitin Karışımı Üzerine Elementlerin Ads. ve Desorp.

2g Bentonit üzerine 4mL Trioktil amin (TOA) ilave edilerek 50-60°C'de ceket ısıtıcı da ısıtıldı ve 110°C'de etüvde kurutuldu. Bentonitin renginin koyu kahverengiye dönüştüğü gözlemlendi. 0.3g kurutulmuş bentonit'ten alınarak kolona ilave edildi. Hazırlanmış olan belli konsantrasyon ve belli pH'lardaki metal çözeltilerinden 10'ar mL alınarak kolonda, 15 dakika bekletildikten sonra 4mL/dk hızla geçirildi. Adsorplanmış metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS de ölçülmesinden sonra belirlendi. Bentonit tarafından adsorplanmış metaller 2M HCl, 4M HCl, 1M HNO₃, ilavesiyle tekrar 15dk bekleme ve 4mL/dk akış hızıyla geri alındılar (Desorpsiyon). Alevli AAS'de geri alımlar ölçüldü.

3.3.4 TBP, NaOH ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu

2g bentonit üzerine 2mL tribütil fosfat (TBP) ve 1g NaOH ilave edilerek 80- 90°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. 0.3g kurutulmuş bentonit'ten alınarak kolona dolduruldu. pH=4'e ayarlanmış metal çözeltisinden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS'de ölçülmesiyle belirlendi.

3.3.5 HDEHP ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu

2g Bentonit üzerine 2mL Trioktil fosfin oksit (TOPO) ilave edilerek 80-100°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginin koyu griye dönüştüğü gözlemlendi. 0.3g kurutulmuş bentonit'ten alınarak kolona dolduruldu. pH=4'e ayarlanmış metal çözeltisinden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS'de ölçülmesiyle belirlendi.

3.3.6 TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

2g bentonit üzerine 2mL tribütil fosfat (TBP) , 1g NaOH ve 1g ftalitasit ilave edilerek 80- 90°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginde hafif bir koyulaşma olduğu gözlemlendi. 0.3g kurutulmuş bentonit'ten alınarak kolona dolduruldu. pH= 4'e ayarlanmış metal çözeltisinden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS'de ölçülmesiyle belirlendi.

3.3.7 TOAK ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu

2g bentonit üzerine 2mL trioktilaminklorür, ilave edilerek 80- 90°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginde hafif bir koyulaşma olduğu gözlemlendi.

0.3g kurutulmuş bentonitten alınarak kolona dolduruldu. pH=4'e ayarlanmış metal çözeltisinden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS'de ölçülmesiyle belirlendi.

3.3.8 Tetra Metil Amonyum Klorür ve Bentonit Karışımı Üzerine Elementlerin Adsorpsiyonu

2g bentonit üzerine 2g Tetra Metil Amonyum Klorür ilave edilerek 80- 90°C'de ceket ısıtıcıda ısıtıldı ve etüvde kurutuldu. Bentonitin renginde hafif bir açılma olduğu gözlemlendi.

0.3g kurutulmuş bentonit'ten alınarak kolona dolduruldu. pH=4'e ayarlanmış metal çözeltisinden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal derişimi, kolondan geçen çözeltide kalan metal derişim alevli AAS'de ölçülmesiyle belirlendi.

3.3.9. Kolon Akış Hızı Etkisi

Kolon akış hızı etkisi için, 2mL/dk- 10mL/dk arasında farklı akış hızları denendi. Farklı akış hızlarındaki en iyi tutunma tespit edilmeye çalışıldı.

3.3.10. Kolonda Bekleme Süresi Etkisi

Kolonda bekleme süresi etkisi için bentonit kolonunda metal çözeltisi 3dk, 15dk, 60dk bekletilmek koşulu ile en iyi adsorpsiyon elde edilmeye çalışıldı.

3.3.11. Bentonitin Kararlılığı

Bentonitin kararlılığını belirlemek için metal karışımları ve elue çözeltileri defalarca kolondan geçirildi ve defalarca 4M HCl ve destile su ile yıkandı. Metallerin bentonit üzerine adsorplanma yüzdelерinde herhangi bir fark olup olmadığı incelendi.

3.3.12. İyonların Girişimi

Gerçek numunelerde analiz yapılacağı ihtimali düşünülerek, litrede 5mg Mn, 10mg Pb, 10mg Co, 10mg Bi, 10mg Ni, 50mg K, 50mg Mg, 50mg Ca içeren çözeltiden 10mL alınarak kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS de ölçülmesinden sonra belirlendi

3.3.13. Gerçek Numunelerde Eser Element Analizi

Gerçek numunelerde eser element analizi yaparken kolon metodu uygulanmıştır. Fabrika atık su numunesinden 1L alınarak Bentonit ile Tri oktil amin (TOA) karışımı içeren kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS ile ölçülmesinden sonra belirlendi. Desorpsiyon için elue çözeltisi olarak 10mL 1M HNO₃ kolondan geçirildi ve metal konsantrasyonu AAS'de ölçüm yapılarak belirlendi.

3.3.14. TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Üzerine Elementlerin Adsorplanma Kapasitesi

TBP, NaOH, Ftalik Asit ve bentonit üzerine adsorplanma kapasitesi için kolon metodu uygulandı. Kapasite hesabı için %100'e yakın adsoplanan Pb metali için denemeler yapıldı. 10mL, 50mg/L-400mg/L arasında Pb içeren çözelti kolondan geçirildi ve Pb için adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı.



4. DENEY SONUÇLARI

Kolon metodu

4.1 Bentonit üzerine elementlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları

% Adsorbsiyon					
	PH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	59.3	67.3	72.3	78.8	28.2
Ni	53.8	65.6	72.6	78.6	33.1
Bi	94.7	98.1	98.2	99.0	30.2
Pb	71.9	84.5	91.5	93.8	41.3
Mn	65.1	58.2	69.9	75.4	45.3

Tablo 4.1.a Bentonit üzerine elementlerin belirli pH'larda adsorpsiyon sonuçları

2M HCl	% Desorpsiyon				
	PH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	77.2	61.1	70.0	63.5	63.4
Ni	97.5	72.7	72.0	71.2	72.2
Bi	77.5	61.3	73.2	63.5	90.4
Pb	74.7	67.6	64.1	67.4	49.3
Mn	67.8	56.1	64.8	65.8	38.5

Tablo 4.1.b 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

4M HCl	% Desorpsiyon			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
Co	72.1	58.3	64.2	50.2
Ni	84.4	67.5	72.5	55.5
Bi	66.8	40.2	60.9	69.1
Pb	79.3	59.6	59.1	58.7
Mn	60.9	48.5	60.3	42.1

Tablo 4.1.c 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

1M HNO ₃	% Desorpsiyon				4M HCl
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	
Co	85.2	62.7	76.1	75.7	60.8
Ni	99.9	73.8	80.9	77.7	78.4
Bi	40.8	47.0	50.1	69.5	85.2
Pb	70.7	71.1	74.9	69.2	50.9
Mn	73.2	58.4	65.6	63.3	40.0

Tablo 4.1.d 1M HNO₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları

Bentonit üzerine elementlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonunun incelenmesinde

Co için pH=3'te %59.2'lik tutunma gerçekleşmiş, bunun 1M HNO₃ ile %85.1'i, 2M HCl ile %77.2'si geri alınmıştır. pH=5'te %72.3'lük tutunma olmuş ve 1M HNO₃ bunun %76.1'i, 2M HCl ile %70'i geri alınmıştır. pH=6'da sonuç %78.8'lik adsorplanma olmuş ve 1M HNO₃ ile bunun %75.7'si, 2M HCl ile %63.5'i geri alınmıştır.

Ni için pH=3'te %53.8'lik tutunma olmuş, bunun %99.9'u 1M HCl, %97.5'i 2M HCl ile geri alınmıştır. pH=4'te %65.6'lık adsorplanma olmuş, bunun %73.8'i 1M HNO₃, %72.7'si 2M HCl ile elue edilmiştir. pH=5'te %72.6'lık tutunma olmuş ve bunun %80.9'u 1M HNO₃, %72.5'i 4M HCl ile geri alınmıştır. pH=6'da %78.6'lık tutunma olmuş ve bunun %77.7'si 1M HNO₃, %71.2'si 2M HCl ile geri alınmıştır.

Bi için pH=3'te %94.1'lik adsorplanma olmuş ve 2M HCl ile bunun %77.5'i geri alınmıştır. pH=4'te %98.1'lik adsorplanma olmuş ve bunun %61.3'ü 2M HCl ile geri alınmıştır. pH=5'te %98.2'lik bir tutunma olmuş ve 2M HCl ile bunun %73.2'si geri alınmıştır. pH=6'da %99'lük adsorplanma gerçekleşmiş bunun %69.5'i 1M HNO₃, %69.1'i 4M HCl ile elue edilmiştir.

Pb için pH=3'te %71.9'lük tutunma olmuş ve bunun %79.3'ü 4M HCl, %70.7'si 1M HNO₃ ile geri alınmıştır. pH=4'te %84.5'lik tutunma olmuş, 1M HNO₃ ile bunun %71.1'i, 2M HCl ile %67,6'sı desorbe edilmiştir. pH=5'te ise %91.5'lik bir tutunma olmuş ve bunun %74.9'u 1M HNO₃, %64.1'i 2M HCl ile geri alınmıştır. pH=6'da %93.8'lik adsorplanma olmuş bunun %69.2'si 1M HNO₃, %67.4'ü 2M HCl ile elue edilmiştir.

Mn için pH=3'te %65.1'lik tutunma olmuş ve bunun %73.2'si 1M HNO₃, %67.8'i 2M HCl ile geri alınmıştır. pH=5'te %69.9'lük adsorplanma olmuş ve bunun %64.8'i 2M HCl, %65.6'sı 1M HNO₃ ile desorbe edilmiştir. pH=6'da %75.4'lük tutunma olmuş bunun %65.8'i 2M HCl, %63.3'ü 1M HNO₃ ile elue edilmiştir.

4.2 Bentonit+TOA üzerine elementlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları

% Adsorpsiyon					
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	31.2	30.1	42.5	44.4	26.9
Ni	26.9	25.5	48.0	60.8	27.8
Bi	100.0	95.5	100.0	98.0	32.8
Pb	53.7	69.7	81.5	95.2	28.3
Mn	37.5	25.4	46.5	37.4	41.4

Tablo 4.2.a Bentonit+TOA üzerine elementlerin belirli pH'larda adsorpsiyon sonuçları

% Desorpsiyon					
2M HCl	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	72.8	48.6	77.2	95.1	50.0
Ni	82.3	87.7	82.4	73.7	81.6
Bi	62.1	45.3	44.5	43.8	68.8
Pb	91.5	70.7	87.6	65.0	65.1
Mn	63.4	70.0	61.2	77.4	39.1

Tablo 4.2.b 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

4M HCl	% Desorpsiyon			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
Co	58.8	45.7	54.3	70.0
Ni	56.4	83.5	70.2	65.4
Bi	66.4	47.4	53.9	78.2
Pb	71.4	79.2	65.1	66.2
Mn	55.2	60.2	48.7	56.1

Tablo 4.2.c 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

1M HNO ₃	% Desorpsiyon				
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	76.2	68.4	68.5	99.7	64.9
Ni	82.2	97.2	80.2	79.6	90.9
Bi	37.8	85.7	61.7	61.0	90.7
Pb	92.2	89.8	87.6	70.2	73.2
Mn	63.1	87.9	54.6	89.7	47.0

Tablo 4.2.d 1M HNO₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları

Bentonit+TOA üzerine elementlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonununda

Bi için pH=3'te %100'lük bir adsorplanma olmuş 4M HCl çözeltisi ile bunun %66.4'ü elue edilmiş, %62.1'i 2M HCl ile elue edilmiştir. pH=4'te %95.5'lik bir tutunma olmuş ve 1M HNO₃ ile bunun %85.7'si geri alınmıştır. pH=5'te %100'lük adsorplanma olmuş ve bunun %61.7'si 1M HNO₃ ile geri alınmıştır. pH=6'da %98'lik adsorplanma olmuş bu değer %78.2'si 4M HCl ile elue edilmiş ve %61'i 1M HNO₃ ile elue edilmiştir.

Pb için pH=3'te %53.7'lik adsorplanma olmuş, %92.2'si 1M HNO₃, %91.5'i 2M HCl ile elue edilmiştir. pH=4'te %69.7'si tutunmuş ve 1M HNO₃ ile bunun %89.8'i, 4M HCl ile %79.9'u geri alınmıştır. pH=5'te %81.5'lik bir tutunma olmuş bunun %87.6'sı 1M HNO₃ ve 2M HCl ile geri alınmıştır. pH=6'da %95.2'lik bir tutunma olmuş bunun %70.2'si 1M HNO₃, %66.2'si 4M HCl ile elue edilmiştir.

4.3 Bentonit+TOPO üzerine elementlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları

% Adsorbsiyon					
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	17.1	23.3	33.7	25.8	28.6
Ni	19.7	20.6	38.2	44.5	24.5
Bi	89.1	98.0	96.4	97.7	43.9
Pb	35.6	43.9	60.2	88.6	32.1
Mn	30.2	31.8	42.9	32.1	41.0

Tablo 4.3.a Bentonit+TOPO üzerine elementlerin belirli pH'larda ads. sonuçları

2M HCl	% Desorpsiyon				
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	85.6	63.2	74.0	62.7	52.5
Ni	83.9	69.2	85.4	38.0	94.6
Bi	42.2	97.4	34.6	12.8	37.1
Pb	78.3	58.3	77.8	-	77.7
Mn	63.0	55.8	58.4	68.6	42.5

Tablo 4.3.b 2M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

4M HCl	% Desorpsiyon			
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
Co	71.3	69.4	-	29.9
Ni	72.6	84.9	31.7	25.1
Bi	55.6	97.4	37.6	32.5
Pb	71.0	75.5	21.8	-
Mn	54.0	66.1	22.7	46.5

Tablo 4.3.c 4M HCl ortamındaki desorpsiyon sonuçları

1M HNO ₃	% Desorpsiyon				
	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	4M HCl
Co	90.6	74.9	69.7	63.4	60.0
Ni	88.8	94.8	82.6	39.9	97.9
Bi	38.5	92.6	50.4	23.7	47.0
Pb	86.1	75.5	74.6	-	96.1
Mn	67.8	73.6	50.7	68.2	45.3

Tablo 4.3.d 1M HNO₃ ortamındaki desorpsiyon sonuçları

Bentonit+ TOPO sisteminde değerlendirmeler

Bi için pH=3'te %89.1'lik bir adsorplanma olmuştur. pH=4'te %98'lik adsorplanma olmuş ve bunun %97.4'ü 2M HCl ve 4M HCl ile geri alınmış, ayrıca 1M HNO₃ ile adsorplanan değer %92.6'si geri alınmıştır. pH=5'te %96.4'lük adsorplanma olmuş ve %50.4'ü 1M HNO₃ ile desorbe edilmiştir. pH=6'da %98'lik adsorplanma olmuştur.

Pb için pH=5'te %60.2'lik adsorplanma olmuş ve bunun %77.8'i 2M HCl, %74.6'sı 1M HNO₃ ile elue edilmiştir. pH=6'da %88.6'lık adsorplanma gerçekleşmiştir.

4.4 Uygulanan Diğer Bentonit Sistemlerin Sonuçlarının İncelenmesi

PH=4	Co	Bi	Ni	Pb	Mn
MIBK	%49.4	%96.8	%45.3	%84.3	%59.0
DEE	%42.0	%94.2	%41.2	%84.3	%55.8
TBP+ben+NaOH	%40.8	%96.8	%42.3	%71.8	%48.1
TBP+ben+NaOH+ Ftalikasit	%59.1	%98.0	%59.1	%92.8	%60.4
HDEHP+ben	%12.9	%93.5	%16.4	%74.3	%27.0
TBP+ben+ftalikasit	%32.7	%96.6	%33.3	%76.6	%51.1
TBP+ben+NaOH	%51.6	%94.1	%49.7	%89.7	%68.1

Tablo4.4 Farklı bentonit sistemlerindeki adsorbans sonuçları (pH=4)

Bu sonuçların doğrultusunda **Pb** için TBP+ben+ftalikasit, bentonit sistemi uygulandığında pH=4'te adsorplanma değeri %92.8 olmuş ve bu değerin %85'i 1M HNO₃ ile elue edilmiştir ayrıca TBP+ben+NaOH adsorplanma değeri %89.7 olmuştur. **Mn** için TBP+ben+NaOH, bentonit sistemi uygulandığında pH=4'te adsorplanma değeri %68.1'e çıkmış ve bu değerin %67.2'si 1M HNO₃ ile elue edilmiştir.

Başka bir çalışmada ben+ Etilalkol, ben+ (%5 MIBK+ %95 etilalkol), ben+ (%5 HDEHP+%95 etilalkol), ben+ (%5 TOA+ %95 etilalkol) sistemlerinde pH=4 için denenmiş ve başarılı sonuçlar bulunamamıştır.

Bir diğer çalışmada bazik ortamda metal çözeltilisindeki bozulmayı önlemek için pH'ı NaOH ile arttırılmış %5'lik amonyum tartarat çözeltisi, metal çözeltisi ile birebir oranda karıştırılmış ve bentonit kolonundan geçirilmiştir. pH=9'da **Co** için %99.4'lük adsorplanma elde edilmiş ve 1M HNO₃ ile bu değerin %68.2'si elue edilmiş, pH=9'da **Mn** için %86.9'lük adsorplanma elde edilmiş ve bu değerin %81.8'i 1M HNO₃ ile elue edilmiştir. Atık suların asidik olmasından dolayı bizim amacımızın “düşük pH'larda adsorpsiyon ve desorpsiyonun yüksek çıkması” olmasına rağmen pH=9'da Mn ve Co için iyi adsorplanma ve desorplanma değerlerinin elde edilmesi dikkate değerdir.

Başka bir çalışmada farklı bir bentonit 200°C, 400°C, 600°C sıcaklıkta 3 saat bekletilmek koşulu ile adsorbans madde elde edilmiştir. Sonuçların pek fazla değişiklik göstermediği tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada, trioktilaminklorür+ben, tetrametilamonyumklorür+ben, alümina300+ben, sistemleri adsorbans madde olarak denenmiş fakat başarılı olunamamıştır.

4.5 Kolon Akış Hızı Etkisi Sonuçları

Kolon akış hızı etkisi için, 2mL/dk- 10mL/dk arasında farklı akış hızları denendi. Adsorpsiyon sonuçları birbirine yakın olmakla birlikte en iyi adsorpsiyon sonucunun 4mL/dk akış hızında olduğu tespit edilmiş ve bütün işlemler bu akış hızında gerçekleştirilmiştir.

4.6 Kolonda Bekleme Süresi Etkisi Sonuçları

Kolonda bekleme süresi etkisi için bentonit kolonunda metal çözeltisi 3dk, 15dk, 60dk bekletildi. 3dk ve 60dk'daki adsorpsiyon sonuçları kötü olmakla birlikte 15dk kolonda bekleme sonucu maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir. Bu verinin doğrultusunda bütün işlemlerde kolonda bekleme süresi 15dk olarak uygulanmıştır.

4.7 Bentonitin Kararlılık Tayini Sonuçları

Bentonitin kararlılığını belirlemek için metal karışımları ve geri alım çözeltileri defalarca kolondan geçirildi ve bentonit defalarca 4M HCl ve destile su ile yıkandı.

Bu işlemlerin sonucunda adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçlarının değişmediği yani bentonitin çok kararlı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.8 İyonların Girişim Tayini Sonuçları

Gerçek numunelerde analiz yapılacağı ihtimali düşünülerek, litrede 5mg Mn, 10mg Pb, 10mg Co, 10mg Bi, 10mg Ni, 50mg K, 50mg Mg, 50mg Ca içeren çözültiden 10mL alınarak bentonit kolonundan geçirildi. Gerçek numunelerde olması muhtemel olan K, Mg, Ca metallerinin bu işlem sonucunda girişim yapmadığı tespit edilmiştir.

4.9 Gerçek Numunelerde Eser Element Analizi Sonuçları

Bentonit+TOA sisteminden 1000mL atık su geçirilmiştir. Denemeler sonucunda sistemin doğruluğu kanıtlanmıştır. Bi %100 oranında su numunesinden adsorbe edilmiş ve 1M HNO₃ elue çözültisi ile bunun %59'u geri alınabilmiştir.

4.10 TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Üzerine Elementlerin Adsorplanma Kapasitesi Sonuçları

TBP, NaOH, Ftalik Asit ve Bentonit Üzerine %100'e yakın adsorplanan Pb metali için denemelerde 10mL, 50mg/L-400mg/L arasında Pb içeren çözülti kolondan geçirildi ve Pb için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4.47mg/g olarak bulundu. Kapasite sonucu endüstriyel kullanım için uygundur.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Giriş bölümünde de bahsedildiği gibi bentonit sistemlerinin kullanılmasındaki amaç bentonit üzerine olan katyon adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçlarını geliştirmektir.

Bi için pH=3'te bentonitte %94.1'lik adsorplanma ve 2M HCl ile %77.5'lik elue olurken, ben+TOA sisteminde adsorplanma %100'e çıkmıştır. pH=4'te ise bentonitte ve ben+TOPO'da %98'lik adsorplanmalar olurken, bentonitteki desorpsiyon maksimum 2M HCl ile %61.3 olurken, ben+TOPO sisteminde desorpsiyon 2M HCl ve 4M HCl için %97.4'e, 1M HNO₃ için ise %92.6'ya çıkmıştır. pH=5'te bentonitte %98.2'lik adsorplanma ve 2M HCl ile %73.2 desorplanma olmuş, ben+TOA'da ise adsorplanma %100'e çıkmıştır. pH=6'da bentonitte ve ben+TOA %99'luk adsorplanmalar olmuş, bentonitte 4M HCl ile adsorplanmanın %69.1'i elue edilirken, ben+TAO'da adsorplanmanın %78.2'si 4M HCl ile elue edilmiştir. **Pb için** pH=4'te bentonitte %84.5'lik adsorplanma olurken bu değer %71.1'i 1M HNO₃ ile elue edilmiş, TBP+ben+NaOH+ftalikasit sisteminde adsorplanma %92.8'e, elue ise 1M HNO₃ ile %85'e çıkmıştır. pH=6'da bentonitte %93.8'lik adsorplanma olurken bu değer %69.2'si 1M HNO₃ ile elue edilmiş, ben+TOA sisteminde adsorplanma %95.2'ye desorplanmada 1M HNO₃'te %70.2'ye çıkmıştır. **Mn için** pH=4'te bentonitte %58.2'lik adsorplanma olurken bu değer %58.4'ü 1M HNO₃ ile elue edilmiş, TBP+ben+NaOH sisteminde adsorplanma %68.1'e, elue ise 1M HNO₃ ile %67.2'ye yükselmiştir.

Yukarıdaki metaller için uygulanan bentonit sistemlerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları bentonitin sonuçlarına göre geliştirilmiştir. Co ve Ni için ise bentonitte elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları diğer uygulanan sistemlerdekinden daha iyi olmaktadır.

Ayrıca kolon akış hızı etkisi 4mL/dk ve kolonda bekleme süresi 15dk gibi optimum şartlar tespit edilmiş ve deneyler bu veriler doğrultusunda yapılmıştır. Bentonitin kararlılığı tespit edilmiş ve atık su ortamında bulunabilecek iyonların girişim yapmadığı bulunmuştur. Gerçek numunelerde eser element analizi yapılmış ve sistemin kullanılabilirliği tespit edilmiştir. TBP, NaOH, Ftalikasit ve bentonit sistemi üzerine Pb metalinin adsorpsiyon kapasitesi 4.47mg/g olarak bulunmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] **Wright, P.C.**, 1968, Meandu Creek Bentonite, J. Geol. Soc. Aust.,155,347-350.
- [2] **Hagner, A.F.**, 1939, Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast, Am. Mineral, 24, 67-108
- [3] **Sadran, G., Millot, G. and Bonifas, M.**, 1955, the Origin of the Bentonite Deposits of Lalla Maghnia(Oran), Bull. Serv. Carte Geol. Alger., 5, 213-234
- [4] **Dittler, E. And Kirnbauer, F.**, 1993, The Bentonite Occurrence at Tomesti, Rumania 2.Prakt. Geol., 41, 121-127
- [5] **Belyankin, D.S.**, 1950, Petrographic Study of Askan Clay, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 2, 33-44
- [6] **Bordas, A.F.**, 1943, Contribution to the Knowledge of Bentonites in Argentina, Serv. Geol. Min., Estud. Espec., 15-60.
- [7] **Masui, J. and Shoji, S.**, 1970, Formations of Clay minerals From Pumice in Volcanic Ash Soils of japan, Nendo Kagaku, 9, 29-33
- [8] **Siddiquie, N.N. and Bahi, D.P.**, 1965, Geology of the Bentonite deposits of the Barmer District, Rajasthan Mem. Geol. Surv. İndi, 96,96
- [9] **Harder, M.**, 1972, Role of Magnesium in the Formation of Smektit Minerals, Chem. Geol., 10, 31-39
- [10] **Millot, G.**, 1970, Geology of Clays, Springer, New York, 429
- [11] **Sağlam, M.T.**, 1994, Toprak Kimyası, T.Ü. Tekirdağ Ziraat Fak. Yayın No: 190
- [12] **Hauser, E.A.**, 1955, Silicic Science Van Nostrand, Princeton, N.J
- [13] **Saywell, L.G.**, 1935, The Bentonite Process of Clarifying Wine. Calif. Wine Rev.
- [14] **Silva, F.J.**, 1948, Colloidal Bentonite as a Clarifying agent, Sugar J.,43.
- [15] **Gündüz, U., Makasçioğlu, Y . F., Kabakçı, E.**, 1999, 9 . Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler, 131.

- [16] **Çoban, F. And Ece, Ö.I.**, 1999, Fe³⁺ -Rich Montmorillonite-Biedellite Series in Ayvacık Bentonite Deposit, *Clays and Clays Minerals*, 47,2, 165-173.
- [17] **Bereket, G., Aroğuz, A.Z and Özel, Z.M.**, 1997, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) From Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 338-343
- [18] **Freedman, Y.E., Ronen, D. and Long, G.L.**, 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2270-2277
- [19] **Mellah, A. And Chgrouche, S.**, 1997, The Removal Of Zinc From Aqueous Solutions by Natural Bentonite, *Wat. Res.*, 31, 621-629
- [20] **Khan, A.S., Rehman, R., Khan, M.A.**, 1996, Sorption of Cobalt on Bentonite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,Articles*, 207, 19-37.
- [21] **Paradas, G.E., Sanchez, V.M., Cruz, C.F., Viciana, S.M.& Perez, F.M.**, 1994, Adsorption of Cadmium and Zinc From Aqueous Solution on Natural Bentonite, *J. Chem. Biotechnol.*, 59, 289-295.
- [22] **Mizuike, A.**, 1982, *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag Berlin.
- [23] **Gutzeit, M.**, 1879, *Pharm. Zig*, 24, 263.
- [24] **Marsh. J.**, 1836, *Edinburg New Phill. J.*, 21, 229
- [25] **Minczewski, J., Chwastowska, J.,Dbycynski, R.**, 1982, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Wiley, New York
- [26] **Rodden, C.J.**, 1950, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Mc- graw Hill, New York
- [27] **Yoe, J.H. and Koch, H.J.**, 1957, *Trace Analysis*, Wiley, New York
- [28] **Alimarin, I.P.**, 1965, *Methods for Analysing High Purity Materials*, Moscow.

- [29] **Kaiser, H.**, 1973, Pure Appl. Chem ., 34,35.
- [30] **Minczewski, J.**, 1962 Acta Chim. Acad. Sci . Hung, 34, 123.
- [31] **Skoog, D.A., West, M.D.**, 1982, Fundamentals of Anal. Chem.
- [32] **Cheng, K.L.**, 1961, Anal. Chem,33, 783
- [33] **Hulanicki, A.**, 1962, Atalanta, 9, 549
- [34] **Salutsk, M.L.**, Analytical Chem., New York, 1,733,1959.
- [35] **Kolthoff, I.M. et al.**, Quantitative Chem. Analysis, london, 1969.
- [36] **Yıldız, A., Genç, Ö.**, 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara
- [37] **Van Loon, J.C.**, 1980, Analytical Atomic Absorpsiyon Spectroscopy, London
- [38] **J:J: Sotera and H.L. Kahn, Amer. Lab.**, 1982, (11), 100.
- [39] **S.D. Brown, Anal. Chem.**, 1977, 49[14], 1269A
- [40] **F.J. Fernandez, S.A. Myers and W. Slavin, Anal. Chem.**, 1980, 52,741.
- [41] **S.B. Smith Jr. And G.M.Hieftje, Appl. Spectrosc.**, 1983, 37, 419;
Science, 1983,220,183
- [42] **R. Bock.**,A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry. New York:
Wiley, 1979

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul'da doğdu. 1993 yılında İstanbul Pertevniyal Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği (Almanca) Bölümünden mezun olduktan sonra 2000 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans programına başladı. 1999 yılından itibaren T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

