

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ESER ELEMENTLERİN BENTONİT ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLEREK**  
**ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ**

**GÜLAY ŞEREN**

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**1.DANIŞMAN**

**Prof.Dr.A.HİLMİ İBAR**

**2.DANIŞMAN**

**Prof.Dr.SÜLEYMAN AKMAN**

95264

**EDİRNE-2000**

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

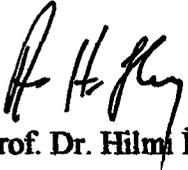
BAZI ESER ELEMENTLERİN BENTONİT ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLEREK  
ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ

Gülay ŞEREN

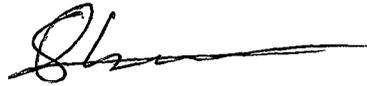
DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 34 /03/2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Hilmi İBAR  
Danışman



Prof. Dr. Süleyman AKMAN  
Danışman



Prof. Dr. Ünel KÖKLÜ

## TEŞEKKÜR

*Doktora tez çalışmamın gerçekleşmesinde, her konuda daima yakın ilgi, anlayış ve desteğini gördüğüm danışman hocam, İTÜ Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.Süleyman AKMAN'a içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.*

*Tüm yardımlarından dolayı hocam TÜ Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr.A.Hilmi İBAR'a, beni bu doktora çalışmasında cesaretlendirip yönlendiren Yrd.Doç.Dr.Mesut KAÇAN'a ve Prof.Dr.Ahmet AKAR'a, bentoniti temin eden Doç.Dr.Fazlı ÇOBAN'a, TÜ ve İTÜ'de görevli, katkıda bulunan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.*

*Ayrıca deneysel çalışmalarımızı birlikte yürüttüğümüz, her türlü desteğini sağlayan arkadaşım Arş.Gr.Yasemin BAKIRCIOĞLU'na, çalışmalarım sırasında daima yanımda olan başta annem ve eşim olmak üzere aileme teşekkürü borç bilirim.*

*Şubat,2000*

*Gülşay ŞEREN*

<b>İÇİNDEKİLER</b>	I
<b>TABLO LİSTESİ</b>	III
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	IV
<b>ÖZET</b>	V
<b>SUMMARY</b>	VI
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
<b>2. KİL HAKKINDA GENEL BİLGİ</b>	2
2.1. Kilin Tanımı ve Genel Yapısı	2
2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	3
<b>3. BENTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİ</b>	5
3.1. Bentonitin Oluşumu	5
3.1.1. Volkanik Kül ve Tüflerin Yerinde Değişimiyle	5
3.1.2. Volkanik Hareketlerle Oluşan Kayaların Genellikle Hidrotermal Değişimiyle	6
3.1.3. Volkanik Hareketlerle Oluşan Materyallerin Deuterik Değişimiyle	7
3.1.4. Tam Olarak Açıklanamayan Bazı Maddelerden	7
3.2. Bentonitin Mineralojisi	8
3.3. Enez Bentonitinin Oluşumu	11
3.4. Enez Bentonitinin Mineralojisi	14
3.5. Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları	14
3.6. Son Yıllarda Bentonit Minerali İle Yapılan Çalışmalar	16
<b>4. ESER ELEMENT ANALİZLERİ</b>	17
4.1. Bilim ve Teknolojide İnorganik Eser Analizlerin Önemi	17
4.2. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı	18
4.3. Eser Element Analizlerinde Ayırma	18
4.4. Eser Element Analiz Teknikleri	22
4.5. Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri	23
4.5.1. İyon Değişirme İle Zenginleştirme	25
4.5.1.1. İnorganik İyon Değiştiriciler	25
4.5.1.2. Organik İyon Değiştiriciler	27
4.5.1.3. İyon Değişirme İle Zenginleştirme Metotları	29
4.5.2. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme Yöntemi	30
4.5.3. Buharlaştırma İle Zenginleştirme	31
4.5.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme	32
4.5.5. Elektrolitik Zenginleştirme	33
4.6. Bentonit Üzerinde Zenginleştirme	34
4.6.1. Adsorpsiyon	34
4.6.2. Adsorpsiyon İzotermeleri	34

4.6.3. Killerde İzomorfik Yer Değiştirme (Daimi Negatif Yük)	35
4.6.4. Killerde pH'a Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Negatif Yük	35
4.6.5. Zeta Potansiyeli	36
4.6.6. Helmholtz Dielektrik Tabakası	37
4.6.7. Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu	39
4.6.8. Katyon Değiştirme	40
4.6.9. Anyon Adsorpsiyonu	41
4.6.9.1. Negatif Adsorpsiyon (Anyonların İtilmesi)	41
4.6.9.2. Pozitif Adsorpsiyon (Anyonların Tutulması)	42
<b>5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>44</b>
5.1. Tarihsel Gelişim	44
5.2. Adsorpsiyon Ölçümü	45
5.3. Enstrümantasyon	45
5.4. Girişimler	48
5.4.1. Atomik Spektral Girişimler	49
5.4.2. Spektral Girişimler	50
5.4.3. Kimyasal Girişimler	52
5.4.4. İyonlaşma Girişimleri	52
5.4.5. Fiziksel Girişimler	53
<b>6. DENEYSEL BÖLÜM</b>	<b>54</b>
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	54
6.2. Kullanılan Cihazlar	54
6.3. Kullanılan Metotlar	55
6.3.1. Batch Metodu	55
6.3.2. Kolon Metodu	55
6.3.3. Sistematik Anyon Analizi Yöntemi	56
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>58</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>75</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>82</b>

**TABLO LİSTESİ**

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 3.1</b> : Çalışılan bentonitin tüm kayaç bileşimi (% ağırlık).....	14
<b>Tablo 4.1</b> : Önemli maskeleyiciler.....	20
<b>Tablo 4.2</b> : Eser element analiz şeması.....	22
<b>Tablo 4.3</b> : İnorganik iyon değıştiriciler.....	27
<b>Tablo 4.4</b> : Elementlerin kolay buharlaşan bileşikleri.....	32
<b>Tablo 4.5</b> : Birlikte çöktürme ile eser elementlerin zenginleştirilmesi.....	33
<b>Tablo 4.6</b> : Elektrolitik zenginleştirme.....	34
<b>Tablo 5.1</b> : Atomik absorpsiyonda bazı elementel spektral girişimler.....	49
<b>Tablo 6.1.</b> : Aletsel parametreler.....	54
<b>Tablo 7.1</b> : Eluent cinsi ve değışik konsantrasyonlarının geri kazanma verimine etkisi.....	62
<b>Tablo 7.2</b> : Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için adsorpsiyona NaCl etkisi.....	72
<b>Tablo 7.3</b> : Cu, Co ve Mn elementlerinin geri kazanılmasında çözelti hacminin etkisi.....	73
<b>Tablo 7.4</b> : Yeraltı ve fabrika atık suyu numunelerinde eser element analiz sonuçları.....	74

**ŞEKİL LİSTESİ**

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2.1 : Bir tetrahedron ve silika tabakası.....	2
Şekil 2.2 : Bir oktahedron ve alumina tabakası.....	3
Şekil 3.1 : Montmorillonit mineralinin strüktürel yapısı ve yük dağılımı.....	10
Şekil 3.2 : Enez civarındaki volkano-sedimenter istifin sütun kesitleri.....	13
Şekil 4.1 : Bir montmorillonit parçacığı üzerindeki katyon ve anyonların dağılımı..	41
Şekil 5.1 : AAS cihazının şematik gösterimi .....	45
Şekil 5.2 : AAS'de absorpsiyon ölçümünün şematik gösterimi.....	48
Şekil 7.1 : Bentonit üzerinde Cu elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	58
Şekil 7.2.: Bentonit üzerinde Cd elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	59
Şekil 7.3 : Bentonit üzerinde Co elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	59
Şekil 7.4 : Bentonit üzerinde Fe elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	60
Şekil 7.5 : Bentonit üzerinde Mn elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	60
Şekil 7.6 : Bentonit üzerinde Ni elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi .....	61
Şekil 7.7 : Bentonit üzerinde Zn elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	61
Şekil 7.8 : Bakır elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	63
Şekil 7.9 : Kadmiyum elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi....	64
Şekil 7.10 : Kobalt elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	64
Şekil 7.11 : Demir elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	65
Şekil 7.12 : Mangan elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	65
Şekil 7.13.: Nikel elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	66
Şekil 7.14 : Çinko elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	66
Şekil 7.15 : Bakır elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	69
Şekil 7.16 : Kadmiyum elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi....	69
Şekil 7.17 : Kobalt elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	70
Şekil 7.18 : Demir elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	70
Şekil 7.19 : Mangan elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	71
Şekil 7.20 : Nikel elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	71
Şekil 7.21 : Çinko elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.....	72

## ÖZET

Bu çalışmada bakır, kadmiyum, kobalt, demir, mangan, nikel ve çinko elementlerinin bentonit üzerinde zenginleştirilmesi ve bulunduğu matriksten ayrılması amaçlanmıştır.

Deneylerde aktifleştirilmiş Enez bentoniti kullanılmıştır. Deneylerden önce bentonit, kontaminasyonların uzaklaştırılması için süzüntüde  $\text{Cl}^-$  kalmayınca kadar defalarca 2mol/L hidroklorik asit ile yıkanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde "Batch (çalkalama)" ve "Kolon" yöntemleri uygulanmıştır. Bakır, kadmiyum, kobalt, demir, mangan, nikel ve çinko elementlerinin 0.1 mg/L'lik çözeltileri batch metodunda 0.1g bentonit ile, kolon metodunda 0.3g bentonit ile muamele edilerek elementler bentonit üzerinde adsorplanmıştır. Adsorplanan elementler, çeşitli eluentler ve farklı konsantrasyonları denenerek geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elementlerin adsorpsiyonunda ve geri kazanılmasında pH'nın, çalkalama süresinin, eluent hacimlerinin ve kolonda akış hızının etkileri incelenmiş, kantitatif adsorpsiyon ve geri kazanma verimiyle bu çalışmalar için optimum şartlar belirlenmiştir.

Ayrıca 150 ve 600°C'de ısısal muamele edilmiş bentonit örneklerinde optimum koşullarda element analizleri yapılarak ısıtılmamış bentonit sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  gibi anyonların bentonit tarafından kantitatif adsorplandığı tespit edilmiştir.

Bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla deneyler yapılmış ve bakır elementi için 0.22mg/g bentonit olarak hesaplanmıştır.

Bentonit düşük adsorpsiyon kapasitesine rağmen bol ve kolay bulunan, ucuz bir madde olması, gerektiğinde kolay temizlenebilmesi ve hatta tekrar kullanmadan atılmasının ekonomik olması açısından endüstriyel olarak, özellikle arıtma tesislerinde kullanılabilir. Bu amaçla bazı gerçek örneklerde kolon yöntemi uygulanarak, elementler bentonit üzerinde zenginleştirildikten sonra kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

## SUMMARY

In this study, activated bentonite have been used for the preconcentration and determination of copper, cadmium, cobalt, iron, manganese, nickel and zinc.

Bentonites have a wide variety of uses in many different industries. The presence of a bentonite component in clays and soils may significantly affect the properties of these materials, and hence be of importance in agriculture, construction engineering, ceramics, etc. Clay minerals have extensively been used in drilling processes, but few scientists have used in water and waste water pollution control.

Bentonite used as an adsorbent in this study was obtained from Enez. Bentonite is an expensive material and readily available in Turkey. Bentonite was further purified by treating with 2.0mol/L HCl solution for the removal of contaminants before use. The change of retention and elution efficiencies of the analyte elements at different experimental conditions were investigated by applying "batch" and "column" techniques. Optimum conditions for the preconcentration were determined. Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni and Zn were quantitatively retained by the collector at pH 4. The elements were completely recovered from the collector quantitatively by means of 2.0mol/L HCl, 4.0mol/L HCl and 0.1mol/L EDTA. The contact time between sample solution and bentonite for the completion of the quantitative retention as well as that between eluent and loaded bentonite for the quantitative elution were investigated as important parameters. In order to find out the effect of the temperature on adsorption on the performance of bentonite, the experiments were conducted after its treatment at 150 and 600°C.

In addition, the adsorptive capacity of bentonite for copper is measured by the batch procedure. The maximum loading capacity was calculated to be about 0.22mg/g bentonite for copper. Even relatively small sorption capacity of bentonite is enough to collect copper and other heavy metals from a large volume of waste water samples for purifying procedures because bentonite can be easily obtained in large amounts.

The results obtained in these experiments compared with the clay mineral, shows that bentonite is a good adsorbent for Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni and Zn without the need for any chemical treatment.

# 1.GİRİŞ

## 1.1.Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bentonit, smektit grubu kil minerali olup %85'ten fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı yapıya sahiptir. Kil minerallerinin, plastiklik özellikleri, absorplama yetenekleri, anyon ve katyon yer değiştirme kapasiteleri, düşük gözeneklilikleri gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri, farklı alanlarda kullanımlarını sağlamaktadır.

Bentonitler kağıt endüstrisinden; farklı amaçlarla kullanılan seramiklerin üretimine; bitkisel yağların, bira, şarap ve meyve sularının ağartılmasına; radyoaktif atıkların, atık suların temizlenmesine; ilaç, parfüm, sabun, deterjan, lastik, plastik üretimine kadar pek çok sanayide kullanılırlar[1].

Dünya bentonit rezervinin %20'sine sahip olan ülkemiz, bentonit ticaretinde söz sahibi değildir. Bu kadar çok kullanım alanına sahip olan killerin ülkemiz için önemi tartışılmaz. Yapılan farklı jeolojik çalışmalarda ülkemizin hemen hemen her bölgesinde rastlanan killi birimlerin gözardı edilmemesi ve araştırılarak hangi alanlarda kullanılabileceğinin saptanması gerekmektedir.

Radyoaktif ve radyoaktif olmayan iyonlar, kil (bentonit, montmorillonit vs.), zeolit, aktif karbon vb., adsorbanlar kullanılarak ortamdan uzaklaştırılabilirler. Kullanılan adsorbanların yüksek seçicilikte, temini kolay, ucuz ve çevre yönünden güvenli olması arzulanan faktörlerdendir. Özellikle endüstriyel amaçlı olarak atıkların temizlenmesinde ucuzluk ve bol olarak temin edilebilme özellikleri önemlidir.

Bu çalışmada, Enez bentoniti adsorban olarak eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla aktifleştirilmiş bentonitin bakır, çinko, kadmiyum, mangan, kobalt, demir, nikel elementleri ile zenginleştirilmesi ve ayrılması incelenmiştir.

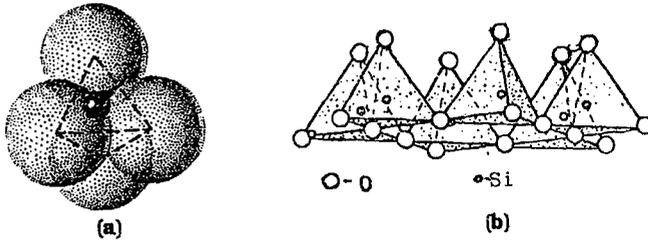
## 2. KİL HAKKINDA GENEL BİLGİ

### 2.1. Kilin Tanımı ve Genel Yapısı

Kil terimi, değişik alanlara göre farklı anlamlarda kullanılmaktadır. Toprak biliminde, şekillerine, kimyasal ve mineralojik yapılarına bakılmaksızın eşdeğer çapı\* 2 $\mu$ 'dan daha küçük olan inorganik taneciklere *kil* adı verilmektedir. Eşdeğer çapı 1 $\mu$ 'dan daha küçük olan kil tanecikleri ise *kolloidal kil* olarak kabul edilmektedir[2].

Kil mineralleri, çoğunlukla pul şeklinde tabakalı yapıya sahip, plastiklik özelliği\*\* gösteren, sekonder karakterde alüminosilikat mineralleridir. Bununla beraber kil fraksiyonunda az miktarda allofan gibi kristal olmayan alüminosilikatlar, amorf organik kolloidler, Fe, Al, ve Si 'un hidrate oksitleri ve hidroksitleri ile primer kaya ve mineral parçacıkları da bulunur[2].

Kil mineralleri toprakta su, anyon ve özellikle katyonların tutulmaları ile ilgilidir. Killerin fiziksel ve kimyasal aktiflikleri, spesifik yüzeylerinin büyüklüğü ve taşıdıkları negatif elektrik yükü ile ilgilidir. Parçacığın büyüklüğü azaldıkça, spesifik yüzey artar. Örneğin, parçacıkları büyük olan kaolinit kil mineralinde spesifik yüzey 10-20 m<sup>2</sup>/g iken parçacıkları çok küçük olan montmorillonit kil minerali için bu değer 600-800 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir[3].



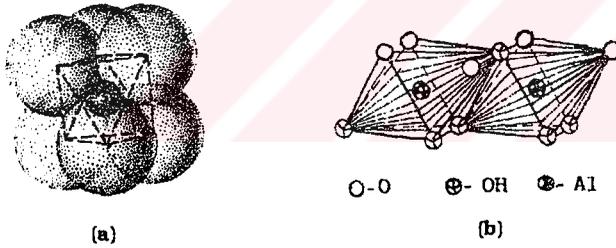
Şekil 2.1. Bir tetrahedron ve silika tabakası.

\*Eşdeğer çap: Kil tanesinin oluşmuş olduğu materyalden yapılmış olduğu varsayılan ve tanenin düştüğü hızda düşebilen kürenin çapı [3].

\*\*Plastiklik özelliği: Herhangi bir cisme dışarıdan kuvvet tatbik edildiğinde cismin şekil değiştirmesi ve kuvvet kaldırıldığında cismin eski şeklini almaması. Örneğin; ıslak kil avuç içine alındığı ve parmaklar arasında sıkıldığı zaman kil avuç içinin şeklini alır. Parmaklar açıldığında kil eski şeklini almaz ve yeni şeklini muhafaza eder. Kum, böyle bir özellik göstermez [3].

Killerin esas yapı taşları, Si, Al, Fe, Mg iyonları ile, oksijen atomları ve hidroksil gruplarıdır. Değişik iklim koşulları altında ayrışma ve parçalanma olaylarına bağlı olarak ortaya çıkan değişik kil tiplerinin yapı şekilleri başlıca iki temel üiteden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, bir Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (strüktür dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu Si-tetrahedronudur. İdeal bir yapı içinde bu tetrahedronlar, elektronlarını aralarında ortaklaşarak ya da iyonik ve kovalent bağ kombinasyonları ile bağlanarak bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya silika tabakası veya tetrahedral tabaka denilmektedir. Burada tetrahedronun tabanını oluşturan üç oksijen atomu üç tetrahedron tarafından ortaklaşa kullanılır (Şekil 2.1.a,b).

İkinci üite, bir Al-atomu etrafında eşit uzaklıkta dizilmiş altı hidroksil iyonu ve/veya oksijen atomunun oluşturduğu Al-oktahedronudur. Bu oktahedronlar elektronlarını kendi aralarında ve tetrahedronlarla ortaklaşarak veya iyonik ve kovalent bağ kombinasyonu ile bağlanarak bir tabaka meydana getirirler. Oluşan bu üiteye de alumina tabakası veya oktahedral tabaka denilmektedir. Oktahedron tabakasındaki her hidroksil iyonu bitişik üç oktahedron tarafından kullanılmaktadır (Şekil 2.2.a,b).



**Şekil 2.2.** Bir oktahedron ve alumina tabakası

## 2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması[2]

Kristal yapı gösteren kil mineralleri genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

- a) 1:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri
- b) 2:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri
  - b-1) Genişleyen kafes yapılı killer
  - b-2) Genişlemeyen kafes yapılı killer

- c) 2:1:1 veya 2:2 Kafes yapılı kil mineralleri
- d) Lifli yapılı kil mineralleri

**a) 1:1 Tipi Kafes Yapılı Kil Mineralleri**

Kaolin Grubu kil mineralleri diye de adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: kaolinit, hallosit, diksit, naksit ve anoksittir.

**b) 2:1 Tipi Kafes Yapılı Kil Mineralleri**

b-1) Genişleyen kafes yapılı killer

Smektit Grubu kil mineralleri diye adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: montmorillonit, biedelit ve nontronittir.

b-2) Genişlemeyen kafes yapılı killer

Hidrate Mika Grubu veya İllit Grubu diye de adlandırılmaktadırlar. Kristal ünitelerinde iki silika ve bir alümina tabakası içeren bu grubun en önemli minerali illittir.

**c) 2:1:1 veya 2:2 Tipi Kafes Yapılı Kil Mineralleri**

Bu tip kil minerallerinin en önemli üyesi klorittir.

**d) Lifli Yapılı Kil Mineralleri**

Varlıkları son yıllarda ortaya çıkan bu grup kil minerallerinin iki üyesi vardır. Bunlar: Paligorskit ve sepiyolittir.

### 3. BENTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİ

#### 3.1. Bentonitin Oluşumu

“Bentonit” adı 1898 yılında Knight tarafından geç Cretaceous evresine ait Fort Benton’da (Wyoming-ABD) bulunan, kile benzer bir madde için ortaya atıldı. İlk kez Condra [4] Kuzey Nebraska’da benzer bir kil için, kaynağın burası olduğu fikrini ortaya atmasına rağmen, Hewitt[5] ve Wherry[6] bu farklı kilin volkanik küllerin değişimiyle oluştuğunu ilk tespit edenler oldular. Daha sonra 1926’da Ross ve Shannon[7] bentoniti kapsamlı bir şekilde tanımladılar. “Bentonit aslında kül ve tuf gibi volkanik hareketlerle oluşan maddelerin kimyasal değişimi ve kristal kil gibi minerallerin devitrifikasyonundan oluşan bir kayadır.”

Bentonit terimini en iyi 1968’de Wright[8], “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 çalışmalara göre bentonitler :

- Volkanik kül ve tüflerin yerinde değişimiyle,
- Volkanik hareketlerle oluşan kayaların genellikle hidrotermal değişimiyle,
- Volkanik hareketlerle oluşan materyallerin deuterik değişimiyle,
- Tam olarak açıklanamayan bazı maddelerden oluşmuştur.

##### 3.1.1. Volkanik kül ve tüflerin 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[9]. 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 tüflerin değişimiyledir. Bu oluşumun klasik örnekleri, Cretaceous evresinde oluşan, Amerika’da

Wyoming ve Montana'daki bentonitlerdir. Dünyanın dört bir yanında bu örneklere rastlamak mümkündür, Mississippi, Texas, İngiltere, Almanya, Macaristan, Yugoslavya, Japonya, Fas, Arjantin, Yeni Zelanda, Güney Afrika gibi.

Buradan da görüldüğü gibi, volkanik kül ve tüften oluşan bentonitlerin oluşumu için çok zor şartlara ihtiyaç olmadığı açıktır. Sediment yataklarının çevresel değişimi sonucunda genellikle bentonitler oluşabilir. Kuzey Amerika'nın iç batı havzasında denizel ve denizel olmayan sedimentlerin birbirleriyle geçişli bir durum kazanmaları sonucunda denizel kısımlar havzanın doğusunda ve denizel olmayan kısımlar ise havzanın batısında çökelmişlerdir[10,11].

### ***3.1.2. 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 bentonitlerinde hallosit ve Japon bentonitlerinde 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[12] volkanik kayanın smektite 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 Kirnbauer[13] dir. Burada ana materyal liparittir ve hidrotermal oluşum için değişimin özü olarak kanıtlanmıştır. Liparitin orjinal yapısı değişmemektedir.

Avakyan[14] Ermenistan bentonitinin porfiritlerin hidrotermal değişimiyle oluştuğunu açıkladı. Avakyan'a göre smektitin oluşumu için hidrotermal çözeltilerin alkali olması gereklidir.

Andreatta [15] bazı İtalyan bentonitlerin hidrotermal değişim ile oluştuğunu ve genel olarak değişim bölgesinin merkezinde önemli değişim materyallerinin olduğunu belirtmiştir. Değişim ürünlerinin bölgesel değişimi, hidrotermal hareketleri

göstermektedir. 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, orjinal kaya yapısı bozunmadan, kayadan kompleks reaksiyonlarla smektite dönüşümdür. Proses hidrasyondur ve magnezyum katılımıyla yürür. Bazı durumlarda, Nevada Amargosa Vadisinde görüldüğü gibi, devitrifikasyon prosesine ilaveten hidrotermal değişim prosesi gerçekleşebilir. Bu tip bentonitlerin oluşumunda yüzeysel hava şartlarının pek fazla önemi yoktur [9].

### ***3.1.3. 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.

Deuterik değişime en ilginç örnek, Güney Afrika'da Mozambik'ten Zulu içine kadar uzanan, Liassic evrede oluşmuş volkanik hareketler sonucu camı perlitik riyolitik lavda bulunmuştur. Perlitin smektite değişimi aşırı derecede düzensizdir. Bazı bölgelerde değişim tamamlanmıştır ve onlarca kalın tabakaların altında muazzam bentonit yığınları vardır. Açıktır 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.

Cavinato[16] pek çok İtalyan bentonitinin, volkanik kayanın içerdiği gaz ve buharın etkisiyle, magmanın ani soğuması sonucu zamanla oluştuğunu açıklamıştır.

### ***3.1.4. Tam olarak açıklanamayan bazı maddelerden***

Bazı araştırmacılar, Belyankin[17], Bordas[18] hava etkisiyle meydana gelen değişiklikler sonucu bentonitin oluştuğunu açıklamışlardır. Mausi ve Shoji[19] Japonya'da genellikle hava değişiklikleri sonucu oluşan ürünlerin çeşitli kil minerallerinden ibaret olduğunu savunmuşlardır. Siddiquie ve Bahl[20] Hindistanda, Barmer Bölgesinde, bentonit oluşumunu açıklayan, üçüncü zamana ait volkanik materyallerin

değişimiyle geniş bentonit istiflerin bulunduğunu fakat bu bölgede üçüncü zamanda herhangi bir volkanik aktivite gözlenmediğini açıklamışlardır. Onlara göre, bu bölgede Pre-Cambrian ve metamorfik kayalar hava koşullarının etkisiyle, nemli iklimde killere dönüşmüş ve daha sonra değişime uğrayarak istiflenmişlerdir.

Kopetsky bazı Avusturya bentonitlerinin, Avusturya Trass (bir çeşit volkanik ürün) adı verilen opal ve alunite karışımının sulu silis ve sülfat çözeltileriyle değişimi sonucu bol miktarda feldspat içeren trachy-andesitlerden oluştuğunu açıklamıştır.

Papke[21] Nevada'daki bazı bentonitlerin, camsı riyolitik kayaların yeraltı sularıyla değişimi ve kısmen süzülmesi sonucu oluştukları kararına varmıştır. Fakat genel kanı, bentonitlerin oluşumunda yeraltı sularının nadiren önemli bir rol oynadığıdır.

Büyük çapta araştırmalar çeşitli kil minerallerinin (smektit) oksit ve hidroksit karışımlarından sıcaklık ve basınç etkisiyle sentezlendiğini göstermiştir. Harder[22] smektitin başlangıç materyalinden oluşumunda magnezyumun bulunması gerektiğini açıklamıştır. Çok az miktarda magnezyum, % 6 MgO civarında, smektitin gelişimine yol açar.

Millot [23] smektitin belirli çevre sedimentlerinden direkt olarak oluşabileceğini belirtmiştir. Chamley ve Millot[24] Santorin volkanik takım adalarında, sedimentlerden montmorillonit, illit ve kloritin yeni oluşumlarını tanımlamışlardır.

Smektitin çevre sedimentlerinden yeni oluşumu kesinlikle mümkündür, örneğin Batı Avustralya'da volkanik aktivite ile ilgili hiç bir kanıt olmamasına rağmen smektit istiflerine rastlanmaktadır.

### **3.2. Bentonitin Minerolojisi**

Bentonit bir mineral olmayıp, bir kaya kütesine 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 "smektit" in kullanılması benimsenmiştir[3]. Bu yüzden smektitin mineralojik 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

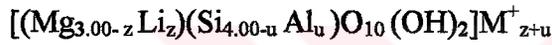
Nontronit

**Trioktahedral smektit**

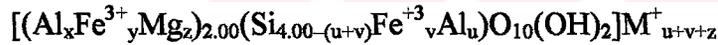
Hektorit

Saponit

Trioktahedral smektitler, hektorit-saponit serileri şeklinde aşağıdaki formülle tanımlanırlar:



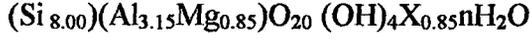
Mineral z ile ifade edilmektedir ve bu serilerin son üyesi saponit olarak verilmektedir. Burada z=0.0 dır, doğal olarak saponitler lityum içermezler. Dioktahedral smektitler son üyeleri montmorillonit, biedelit ve nontronit olan aşağıdaki formülle tanımlanırlar:



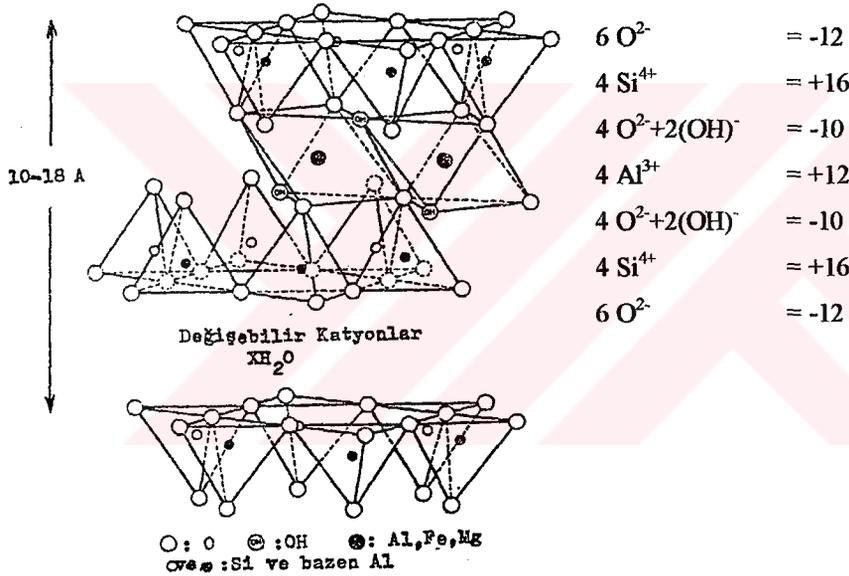
Burada, son üye biedelitte v,y ve z sıfırken montmorillonitte u,v,y sıfırdır. Nontronitte de v,x ve z indislerinin sıfır olduğu varsayılmaktadır[25]. Greene-Kelly[26] tarafından montmorillonit-biedelit serilerinde (v;y = 0) sınırı u=z olduğunda tanımlanmıştır. Ross ve Hendricks[27] montmorillonit-biedelit serilerinin, biedelit-nontronit serilerine göre daha uygun görüldüğünü ve bunların kimyasal özelliklerini açıkladılar. Bentonitteki smektitin genelde az miktarda demir içeren montmorillonit-biedelit serilerinden oluştuğu belirlendi.

Yamada[28] X-ray difraksiyon analizleri ve Greene-Kelly lityum testi sonuçlarına göre smektitin montmorillonit-biedelit serilerinin detaylı açıklamasını yaptı. Buna göre, 375 °C üstünde montmorillonit bozduğunda biedelit, saponit ve silisyuma ayrışır.

Montmorillonit oktahedral yapıda genellikle magnezyum gibi divalent katyonlardan meydana gelmiştir. İdeal formül aşağıda verilmiştir:



Montmorillonit minerallerinde, bir strüktürel ünite üç tabakadan meydana gelir. Bu üniteye iki silisyum tetrahedron tabakası arasında bir alüminyum oktahedron tabakası vardır. Bütün tetrahedronların uçları aynı istikamette ve ünitenin merkezine doğrudur. Herbir silisyum tetrahedronun uç atomu ile oktahedron tabakasındaki hidroksiller ortak bir tabaka meydana getirir. Oktahedron ve tetrahedron tabakalarına ait müşterek atom, oksijen atomu olur[3].

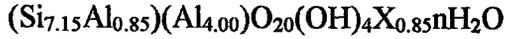


**Şekil 3.1.** Montmorillonit mineralinin strüktürel yapısı ve yük dağılımı

Silisyum-alüminyum-silisyumdan meydana gelen ünitelerin üst üste yığılmaları sırasında, bu üniteler arasında oksijen-oksijen bağının oldukça zayıf olması nedeniyle, montmorillonit tipi kil minerallerinde ünitelerin birbirinden ayrılması oldukça kolaydır. Bu sebeple, su ve diğer polar moleküller ile katyonlar kristal ünitelerin arasına girerek mineralin c eksenine yönünden genişlemesini sağlarlar. Üniteler arasındaki mesafe oraya giren katyonun veya organik moleküllerin cinsine göre değişir.

Oktahedron tabakasındaki Al'un bir kısmı Mg ile yer değiştirilebilir ve bu Őekildeki izomorfik yer değiştirmenin oranı, %15'e çıkabilir. Strüktürel ünite elektriki yük bakımından dengelenmiştir. Montmorillonit parçacıkları 0.1 µ'dan küçüktür.

Biedelitin yapısı montmorillonite benzer. Tetrahedral yapıda yük Al<sup>+3</sup> iyonundan meydana gelmektedir, formülü aşağıdaki gibidir:



Burada X monovalent, aratabaka katyonudur[29]. Montmorillonit-biedelit serilerinin yapısal formülü Heystek[30] tarafından Şu Şekilde verilmiştir:



### 3.3. Enez Bentonitinin Oluşumu[31]

Oligocene'de inceleme alanının kuzey ve kuzey batısında yoğun volkanik faaliyetler yer almıştır. Bazen aralıklı olarak birbirini izleyen erüpsiyonlarla (patlama), başlıca andezit bileşimli piroklastik malzeme, kara ortamına veya volkanik alanın güney kesimlerinde yer almış olan sulu ortama düşmüştür. Suya düşen piroklastik malzeme çökerek volkano-sedimenter bir istif oluşturmuştur. İstifte izlenen katmanlama biçimindeki farklılaşma, volkanik malzemenin bileşimi, yoğunluğu, tane boyutu ile volkanizmanın Şiddeti ve sürekliliğiyle ilişkilidir.

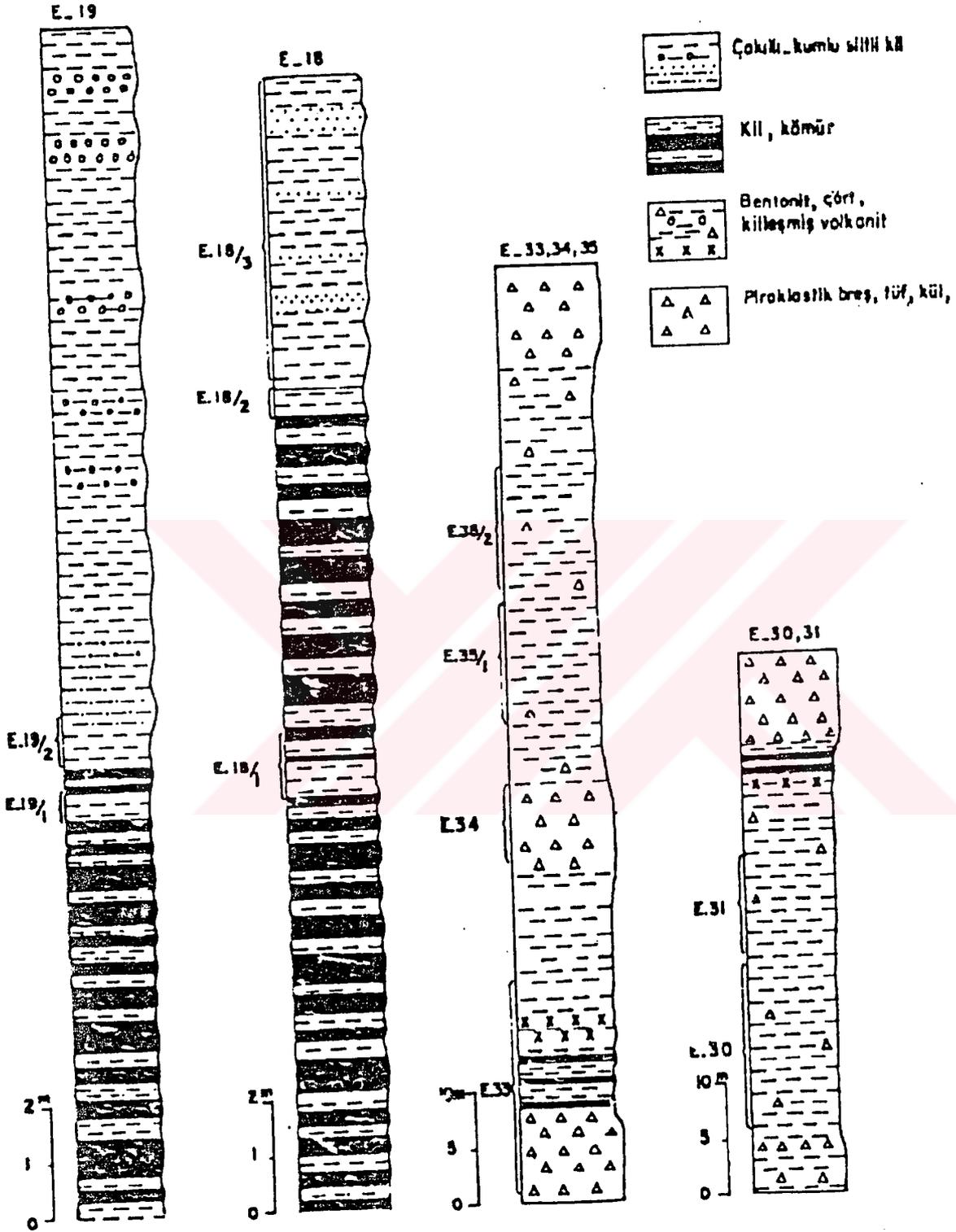
Karaya düşen piroklastik malzemede bozuşma, oldukça sınırlı ölçüdedir. Suya düşen piroklastik malzemededen breş ve tüf nitelikte olanlarda bozuşma; killeşme, karbonatlaşma ile zeolitleşme tarzlarında ve karadakilere oranla daha ileri ölçüde gelişmiştir. Bu nitelikteki malzemede killeşme, özellikle cam matriks ve iri cam tanelerinde yer almıştır. Kaya kırıntılarında ise killeşme daha düşük düzeyde olup, bu kırıntılar killeşmiş volkanik kayaç içinde daha sert ve dayanımlı 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 dir. Kil oluşumunu; suda çökelen malzemenin tane boyutu ile dağılımı, mineral bileşimi ve suyun kimyası denetlemiştir.

Killerin bileşimindeki detritik mineral ve malzemenin olmayışı, bitişikteki katmanlarla olan dereceli geçiş ilişkileri ile kalıntı tuf yapısı, piroklastik malzemenin yerinde (*in-situ*) bozuşması ile bentonitin oluştuğunu işaret etmektedir.

Bentonitlerin oluşumuna refaket ederek açığa çıkan silis, yıkanarak bazı kil seviyelerini silisleştirmiş veya ayrı silis bantları ve killi seviyeler içinde nodüller biçiminde çökelmiştir. Feldspat veya bu bileşimdeki malzemenin bozuşması ile ortama büyük ölçüde  $Ca^{2+}$  sunumu olmuştur. Yer yer izlenen karbonat oluşukları bu durumun kanıtıdır. Ortamın  $Ca^{2+}$  iyonları açısından zengin oluşu, özellikle, oluşan smektitin değişebilir katman arası katyon türünün  $Ca^{2+}$  olmasını denetleyen faktör olmuştur. Ayrıca ikincil oluşuklar biçiminde izlenen jips, ortamdaki kalsiyum ile sülfat aktivitesinin, yer yer demirli mineraller ile kirlenmeler ise ferromagnezyumlu minerallerin bozuşma ürünüdür.

Volcano-sedimenter istifte yer alan kömür oluşumları, zaman zaman volkanik faaliyetin kesintiye uğradığı evrelerde hüküm süren bataklık rejiminin ürünleridir. Bu kesinti evrelerinin uzunluğuna bağlı olarak, farklı kalınlıklarda, sınırlı ölçüde organik madde birikimi içeren veya kömür katmanlarıyla ardalanmalı detritik sedimenter kayaçların oluşumu istifte yer almıştır. Volkanik faaliyetin azaldığı son evrelerinde, havzanın dolmaya başlamasıyla, havzanın sahil çizgisi güneye kaymış ve Sivri Tepe dolayındaki istiflenmenin üst kesimlerinde izlendiği gibi, gittikçe tane boyutu artan malzemenin çökelişi yer almıştır.



Şekil 3.2. Enez civarındaki volkano-sedimenter istifin sütun kesitleri.

### 3.4. Enez Bentonitinin Mineralojisi

Mineralojik inceleme Philips 1140 Model difraktometre ile Ni filtreli, Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak 20kV, 40mA şartlarında yapılmış ve elde edilen difraksiyon kayıtları değerlendirilmiştir.

Çalışılan bentonit örneğinin yapılan mineralojik incelemesinde, bileşimi aşağıdaki gibi belirlenmiştir(Tablo 3.1).

**Tablo 3.1.** Çalışılan bentonitin tüm kayaç bileşimi (% ağırlık).

Montmorillonit	% 65 – 80
Feldspat	% 20- 30
İllit + ( Mika )	% 5- 10
Kristobalit	% 5 (Max)

### 3.5. Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları

Bentonitin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır. Bentonitlerin özellikleri, ana bileşen olan smektit kil mineralinin özelliklerinden ibarettir. Smektit mineralinin kimyasal bileşimi, atomik yapısı ve morfolojisi bu mineralin teknolojik uygulamalara baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Smektit minerali, yapısından kaynaklanan bazı özellikler sayesinde, su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastikliğe sahip olması, sanayide geniş kullanım alanı bulur.

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

Smektit-organik kompleksler endüstriyel açıdan ilgi çekici bileşiklerdir. Organik bileşiklerin adsorblanma 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 yapılar da çok değerli bir bileşen olarak davranabilir. Ayrıca iyi süspansiyon karakterine dayanarak seramik kilinin elde edilmesinde, suda dağılma özelliği döküm proseslerinde önemli rol oynar. Döküm prosesi, poröz bir alçı veya reçine kalıba akıtılan seramik süspansiyondan doğal yolla veya basınç etkisiyle suyun uzaklaştırılması ve kalıbın iç yüzeyinde ürünün şekillenmesi ile sonuçlanan işlem dir.

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

Granüle killer (10-30mesh) yüksek adsorpsiyon kapasiteleri yüzünden 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 edilebilir.

Özellikle çok uzun yarı ömürlü radyoaktif izotoplara sahip olan sezyum ve stronsiyum elementleri, nükleer reaktör ve benzeri atıkların yeraltında depolandığı yerlerde, yeraltı 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 adsorbanlar kullanılarak ortamd an uzaklaştırılabilirler.

Saywell'e[32] göre bazı bentonitler, şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriğinin azaltılmasında etkilidirler. Hatta şıra ve sirkenin berraklaşmasında da kil kullanılabilir. Silva[33], bentonit kireçle karıştırıldığında şeker kamışı suyunun ağartılması, saflaştırılması ve berraklaştırılmasında kirece göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.

Bentonitler pekçok yağ ve/veya su sistemlerinde stabilizatör ve emülsiyonlaştırıcı, bazı sıvı sistemlerde (sıvı gübreler, çoğu organik sıvı sistemlerde) katı parçacıklar için askıda tutma (suspending) vasıtası olarak yaygın şekilde kullanılırlar.

Ayrıca kalınlaştırıcı ve stabilizasyon amacıyla latekse (kauçuğun ham maddesi) ilave edilen kimyasal maddeler gibi kullanılabilirler. Kauçuk esaslı boya ve yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörleri olarak da kullanılmaları uygundur[34].

Bentonitlerin bir diğer 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 görüntüler

sergilemektedir. 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, jel meydana getirme, kıvam verme ve adsorpsiyon özelliğinden dolayı, çeşitli ilaç şekillerinde yardımcı madde olarak haricen ve dahilen kullanılmaktadır. Dahilen, süspansiyonlarda stabilizatör olarak, haricen ise merhem ve losyonlarda kullanılmaktadır[35].

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

### 3.6 Son Yıllarda Bentonit Minerali ile Yapılan Çalışmalar

Mellah ve Chegrouche(1997) doğal bentonit üzerinde çinko adsorpsiyonunu inceleyerek, sulu çözeltilerden çinkonun uzaklaştırılmasını araştırmışlardır[36]. Kozar ve diğerleri(1992) deniz suyu ortamında doğal bentonitin kadmiyum ve kurşun iyonlarını adsorpsiyonunu incelemişlerdir[37]. Boualia ve diğerleri(1993) endüstriyel  $H_3PO_4$  içeren organik maddelerin bentonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemişler ve kinetik çalışmalar yapmışlardır[38]. Khan ve diğerleri(1995) batch tekniğini kullanarak bentonitte kobaltın adsorpsiyonunu[39], Pradas ve diğerleri(1993) zeytinyağının ağartılmasında aktifleştirilmiş bentonitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini[40], Bereket ve diğerleri(1997) kurşun, kadmiyum, bakır ve çinkonun bentonit üzerinde adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını[41], Bilinski ve diğerleri(1991) nehir suyunda, kalsit, kaolinit ve bentonitte bazı eser elementlerin (Pb, Zn, Cu, Cd ve Hg) adsorpsiyonunu[42], Pradas ve diğerleri(1994) doğal ve aktifleştirilmiş bentonit üzerinde kadmiyum ve çinko adsorpsiyonunu araştırmışlar ve kinetiğini incelemişler[43], Puls ve diğerleri (1988) kaolinit ve montmorillonit süspansiyonlarıyla kadmiyum, nikel ve çinkonun adsorpsiyonunu[44], Çoban ve Ece(1999) demirce zengin montmorillonit-biedelit serilerini [45], Campbell ve diğerleri(1987) kadmiyumun montmorillonit-humik asit karışımlarında adsorpsiyon-desorpsiyonunu[46], Freedman ve diğerleri(1996) kil minerallerindeki (kuartz, kalsit, kaolinit ve bentonit) bakır ve kadmiyumu katı analiz grafit fırın AAS kullanarak incelemişlerdir[47].

#### 4. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

İnorganik ve organik numunelerde konsantrasyonu 100 µg/g altında olan elementlerin analizi olarak tanımlanabilen *eser element analizi*, uygun analitiksel teknikler kullanılarak ng/g ve pg/g seviyelerinde bile doğru ve kesin olarak tayin edilebilir, ancak eser elementlerin çok düşük konsantrasyonlarında çeşitli matrikslerden dolayı zorluklar çıkabilir[48].

##### 4.1. Bilim ve Teknolojide İnorganik Eser Analizlerin Önemi

Eser elementler atmosfer, yeryüzü, nehir, göl, deniz, meteor, toprak, kaya gibi maddelerde, jeokimyasal ve kozmikimyasal (evrenle ilgili) çalışmalar çerçevesinde elde edilen bilgilere dayanılarak analizlenir. Eser elementlerin rolü biyolojik sistemlerde çok karmaşıktır. Eser elementlerin birçoğu toksiktir, aşırı miktarda bulduklarında canlılarda çeşitli hastalıklara neden olurlar. Bu yüzden eser elementler, çevre çalışmalarına ilaveten biyoloji, tarım ve tıp bilimlerinde, atmosfer, içme suları, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında sık sık analiz edilir. İnorganik eser analizler fiziksel bilimler ve endüstride de çok önemlidir. Bir maddede eser miktarda bile safsızlığın bulunması kimyasal özelliklere olduğu kadar elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklere de önemli etki eder. Petrol ve maden cevheri gibi ham materyallerdeki safsızlıklar üretim prosesi esnasında ürün oranının azalması ve katalizörlerin zehirlenmesi gibi sorunlara neden olabilir.

Endüstriyel atık gazlar ve sulardaki bazı eser elementler çevresel kirlilik kaynaklarıdır. Yüksek saflıktaki maddeler, biyolojik ve çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin birbirleriyle olan ilişkilerinin araştırılması, bir numunede bulunan eser elementlerin dağılımı ve kimyasal formları hakkındaki bilgiler de sık sık gereklidir. Örneğin, doğal sularda bulunan eser metallerin analizi jeokimya, çevre, biyoloji ve su araştırmaları çalışmalarında yararlı bilgiler verir[48].

Modern anlamda ilk sistematik eser analizler bitki külünde eser element çalışmalarıyla gerçekleştirilmiş ve bu analiz kolu geniş bir aralıkta modern teknolojinin ihtiyaç duyduğu yüksek saflıktaki maddelerin kullanımına önemli hız kazandırmıştır.

## 4.2. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı

İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit [49] tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir[50]. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı  $10^{-5}$ 'in altındadır[51].

1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır[52]. Teknolojinin gelişmesiyle eser element konsantrasyon aralığı da değişmiştir. 1940'a kadar  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  eser konsantrasyonu olarak bilinirken, bu aralık 1950 yılında Rodden[53] tarafından  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  ve 1965'te Alimarin[54] tarafından  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  olarak verilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser[55] tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (parts per billion) tanımları verilmiştir. Minczewski[56] konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

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

Yaygın olarak eser element konsantrasyon aralığı  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  dir ve  $10^{-6}$  altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir[51].

## 4.3. Eser Element Analizlerinde Ayırma

Ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılma katsayılarının farklı olması esasına dayanır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilir. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır:

1. Ana bileşenler numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır –*makro-mikro ayırma*,
2. Eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden uzaklaştırılırken ana bileşenler çözeltide kalır – *mikro-makro ayırma*,
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır –*mikro-mikro ayırma*.

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser bileşenleri de sürükleyebilir. Bu sebeple diğer iki uygulama, özellikle ikinci uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Örneğin, deniz suyundan eser bileşenlerin uygun çözeltilerle ayrılması, sodyum klorür gibi bir ana bileşen varlığında mümkündür[57].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle analiz için eser elementlerin grup olarak ayrılması, yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması, eğer birbirlerine girişimleri (spektral vb.) sözkonusu ise zorunludur.

Sadece eser analizlerde değil tam bir spesifik ayırma istenen tüm analizlerde maskeleyme kullanılır. *Maskeleme*, bileşen ortadan kaldırılmadan uygun bir reaktif ilavesiyle ara bileşenin tesirinin yok edilmesidir. Bir maskeleyici, çözeltideki bir bileşen ile seçici olarak reaksiyona giren ve böylece bu bileşenin analizi bozmasını önleyen bir kompleksleştiricidir[59]. Örneğin, uranyum diğer bileşenlerden ayrılmak istendiğinde, karbonat bir maskeleyici olarak kullanılabilir. Diğer pekçok element hidroksit ve karbonatları halinde çökeltide kalırken uranyum çözünebilen karbonat kompleksine dönüşür.

Maskelirmede kullanılan çok yönlü ve etkili kompleks yapıcı maddelerden biri de siyanür iyonudur. Çeşitli metal iyonlarıyla, demir, bakır, civa, kobalt, nikel, kadmiyum, çinko ve asal metaller de dahil olmak üzere, çok kararlı kompleksler meydana getirir. Demir(II) ve demir(III)'ün maskelenmesi heksasiyanoferratların meydana gelmesine yol açar. Maskeleme o kadar kuvvetlidir ki, demir(II) ve demir(III) için bilinen hiç bir reaksiyon pozitif sonuç vermez[58].

Maskelemeyi anlayabilmek için, istenen analitik reaksiyon gerçekleştiğinde çözeltideki kimyasal dengeyi anlamak gerekir. Cheng[60] ve Hulanicki[61] ortama maskeleyici ilave edildiğinde dengenin hesaplanabilmesi için bir metod vermişlerdir ve bu sayede maskeleyme reaksiyonu hakkında önceden yararlı teorik bilgiler edinmek mümkün olmuştur.

Marczenko[62], analitik işlemlerde sık sık kullanılan önemli maskeleyicileri bir tabloda göstermiştir (Tablo 4.1)



Bu tür kontaminasyonlar, kap içinde birkaç gün tutulan destile suyun analizi ile anlaşılabilir. pH tayininde pH-metre kullanılıyorsa, numuneye daldırılacak hidrojen elektrod çok iyi temizlenmeli ve örnek içinde mümkün olduğu kadar kısa süre tutulup pH ölçümleri ve ayarlamalar hızla yapılmalıdır. Numune ve standartlara pH kağıtları ve indikatörler katılmamalıdır. Bunları kullanmak gerekiyorsa, bir miktar numune çekilmeli ve test edildikten sonra atılmalıdır.

Kayıpların en önemli sebeplerinden biri tayin elementlerinin numune çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine adsorpsiyonudur[65,66]. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi kararlı değildir ve hidroliz olur. Asidik çözeltilerde silisik asit çöker. Seyreltik çözeltilerdeki çökelti genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperlerine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asitlendirilseler bile uzun süre kararlı kalmazlar. Bu durum referans çözeltilerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltilerinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir[67]. Kalsiyum ve magnezyum için de benzer etkiler sunulmuştur[68]. Kayıplar, seyreltik numuneleri hidroklorik asit veya nitrik asitle asitlendirerek, en azından bir kaç saat için, kontrol edilebilir. Stok standartlar yüksek konsantrasyonda (100mg/L gibi) olacak şekilde hazırlanmalıdır. Çalışma standartları, özellikle 1mg/L'den daha seyreltikler, günlük hazırlanmalıdır.

Adsorpsiyon, adsorbe eden yüzey alanı ile orantılı olduğundan, bu yüzeyin mümkün olduğunca küçük tutulması gerekir. Süzgeç kağıtları, çok büyük bir yüzey alana sahip olmaları nedeniyle, eser elementlerin adsorpsiyon kayıplarına ilaveten kontaminasyona da neden olabilir[69].

Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler dahil, tayin elementince kontrol edilmelidir. Analitik saflıktaki bazı reaktifler dahi önemli miktarda yabancı madde içerir. Bu reaktifler numuneye ilave edildiğinde, önemli miktarda tayin elementi de ortama girebilir. Analar nitrik asit, özellikle uzun süre saklandığında krom içerir.

Eser elementlerin ekstraksiyonu yapılacaksa, çelatlayıcılar eser element bakımından kontrol edilmelidir. Çelat yapıcı reaktiflerin metallere karşı afinitesi yüksek olup, bunları temizlemek zor olabilir.

Yukarıdaki etkenler dışında laboratuvar ortamı ve çevredeki toz diğer potansiyel kontaminasyon sebeplerindedir. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça

sistemik hatalar hızla artar. Özellikle  $\mu\text{g/L}$  mertebesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda sistemik hata çok önemlidir.

Eğer eser analizlere ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortamdaki konsantrasyonu kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksekse, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır.

#### 4.4. Eser Element Analiz Teknikleri

İnorganik eser analizlerde, analitiksel kesin ve doğru sonuçların alınabilmesi, tayin edilecek eser elementlerin kayıplarının minimuma indirilmesine ve analitik proseslerle dış kaynaklardan gelebilecek olan kontaminasyona bağlıdır[70]. Tablo 4.2’de genel olarak eser analizlerin birbirini izleyen işlemleri şematik olarak verilmiştir (ortadaki sütun). Sol taraftaki sütun analize direkt etki edebilecek değişkenleri ve sağ taraftaki sütun da uygulanabilecek analitiksel prosesleri içermektedir.

**Tablo 4.2.** Eser element analiz şeması.

Analiz sonuçlarını etkileyen faktörler	Analitiksel işlemler	Analiz metodları
Homojenlik → Saklama ↗	Analizlenecek materyal →	Analiz edilemez
Aletler Atmosfer → Reaktifler Analitin yapısında değişme	↓ Numune alma Öğütme Karıştırma Temizleme ↓ Numune →	Katular için direkt
	↓ Külleme ↗	
	↓ Numunenin çözünmesi →	Çözeltiler için direkt
	↓ Matriksin Ayrılması      Eserlerin ayrılması	
Kaplar Reaktifler → Atmosfer Buharlaşma	↓ Zenginleştirme	
	↓ Eserlerin çözünmesi →	Çoğu bileşenin aynı anda analizi
	↓ Ayırma	
	↓ Tek eser bileşenler →	Tek eser element tayini

Görüldüğü gibi numuneler, emisyon spektroskopisi veya kütle spektroskopisi gibi direkt metodlarla analiz edilmeden önce laboratuvar çalışmaları yapılmalıdır. Ayrıca eser elementlerin numune matrislerinden ayrılması ve emisyon spektroskopisi veya atomik absorpsiyon spektroskopisinde analiz edebilmek için uygun konsantrasyona getirilerek zenginleştirilmesi gerekmektedir. Tek bir eser elementin zenginleştirilerek ayrılmasında ise spektrofotometri, polarografi vb. basit metodlar kullanılmaktadır.

#### 4.5. Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri

Birçok eser elemente analiz edilmeden önce, hem uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla ayırma[71,73]-zenginleştirme[74] işlemleri uygulanır. Eser element analizinde ortamın etkisi sözkonusu değilse ve eser elementlerin konsantrasyonu kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise ortam analize uygundur. Eğer metal konsantrasyonu elementin tayin sınırınının 10 katından az ise zenginleştirme işlemi uygulanır. Eser elementlerin çoğu, analiz öncesi ana bileşenlerden (matris) ayrılmalı ve sonra zenginleştirilmelidir. Zenginleştirme işlemi uygulandığında, numune kadar destile suya aynı zenginleştirme işlemi ve diğer prosedürler uygulanarak blank çalışması mutlaka yapılmalı ve bu değer numunenin analiz sonuçlarından çıkarılmalıdır.

Standart çözeltilerin bileşiminin, bilinmeyen bileşimine oldukça yakın olması önemlidir. Tayin edilecek maddenin bulunduğu ortama *matris* denir. Birçok durumda, matris eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin bile mümkün değildir. Bunun yanısıra ortamın etki yapmaması yeterli değildir. Aynı zamanda eser element konsantrasyonu, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Farklı ortamlarda, aynı konsantrasyonda bulunan eser elementlerin farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması başka bir problemdir. Eser analizlerde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince benzetilmesi gerekir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır:

1. Eser element konsantrasyonu artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Standartlar ile numune matrisini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matris içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar.
5. Bozucu etki gösteren matris uygun matris ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli ölçüt vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi  $R_T$ ,

$$\% R_T = \frac{Q_T}{Q^{\circ}_T} \times 100 \quad (4.1)$$

ifadesi ile verilir[48]. Bu ifadedeki  $Q^{\circ}_T$ , numunede bulunan T elementinin miktarı,  $Q_T$  ise zenginleştirme sonrası ortamdaki T'nin miktarıdır. İdeal bir ayırmada  $R_T$  %100 olmalıdır. Fakat pratikte %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak pek mümkün olmayabilir. Çoğu inorganik eser analizlerde geri kazanma verimi en az %90 veya %95'in üzerinde olmalıdır[75].

İkinci ölçüt ise, zenginleştirme faktörü (F) veya zenginleştirme katsayısıdır ve

$$F = \frac{Q_T / Q_M}{Q^{\circ}_T / Q^{\circ}_M} \quad (4.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada M matrisi,  $Q^{\circ}_T$  ve  $Q^{\circ}_M$  numunedeki T ve M'nin miktarlarını,  $Q_T$  ve  $Q_M$  ayırmadan sonraki T ve M'nin miktarlarını ifade etmektedir. Zenginleştirme faktörü analiz edilmek istenen eser elementin konsantrasyonu ile beraber kullanılan tekniklere de bağlıdır[48].

Başlıca zenginleştirme yöntemleri:

- İyon değiştirme,
- Ekstraksiyon,
- Buharlaştırma,
- Birlikte çöktürme,
- Elektrolitik zenginleştirmedir.

#### 4.5.1. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

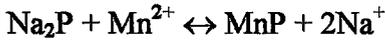
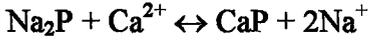
İyon değiştirme, suda çözünmeyen katı bir maddenin yapısında bulunan iyonları, temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar yaklaşık bir asırdır kullanılan killer ve zeolitlerdir. Organik olanlar, ancak 1937'den beri kullanılmaktadır. Günümüzde organik iyon değiştiriciler inorganik olanlardan çok daha fazla kullanılmaktadır. Gerek inorganik, gerekse organik iyon değiştiricilerin çok büyük olan birim formüllerinde temasta buldukları çözültideki iyonlarla değiştirilebilecek pekçok sayıda iyon bulunur. Katyon değiştirenlere *katyonik*, anyon değiştirenlere *anyonik* iyon değiştiriciler denir.

##### 4.5.1.1. İnorganik İyon Değiştiriciler

İnorganik iyon değiştiricilerin, iyon değiştirici reçinelerle kıyaslandığında, zayıf adsorpsiyon özellikleri, düşük iyon değiştirme kapasitesi ve yüksek çözünürlükleri, eser analizlerde kullanımlarını sınırlar. Bununla beraber yüksek sıcaklık, radyasyon, organik çözücü ve oksitleyicilere dayanıklılığı ve özellikle birtakım iyonlara karşı seçiciliği bazı durumlarda yararlıdır. Örneğin, eser uranil iyonları pH 5'te EDTA ve tartarik asit içeren çözültiden selektif olarak silika jel üzerinde adsorplanır. Daha sonra 3M asetik asit ile elue edilir[76]. Bu metot kayaçlar ve yeraltı sularında uranyumun spektrometrik tayini için kullanılır.

- **Zeolitler**

İnorganik iyon değiştiricilerden en çok bilinenler zeolitlerdir. Genel olarak  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  formülüyle gösterilirler. Zeolitler yapılarında bulunan sodyum iyonlarını  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Bir zeoliti kısaca  $\text{Na}_2\text{P}$  şeklinde gösterirsek sulu ortamda,



dengelerini meydana getirir. Bu dengelere ortamın pH'nın oldukça büyük etkisi vardır[77].

- **Heteropoli-asit tuzları**

Molibdofosfatlar, molibdoarsenatlar, molibdosilikatlar, tungstofosfatlar, tungstoarsenatlar ve tungstosilikatlar gibi heteropoli-asit tuzları, bilinen tek değerli iyonlar özellikle alkali metal iyonları[77,78-87] için spesifik katyon değiştirici olarak kullanılırlar. Bu tuzlar uranyum füzyon ürünlerinden sezyumun geri kazanılması amacıyla hayli yüksek radyoaktiviteye sahip atık su, deniz suyu vb. yerlerde kullanılırlar[80,81].

- **Hidrozo oksitler ve suda çözünmeyen tuzları**

$\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Si(IV)}$  ve  $\text{Sn(IV)}$  gibi multivalent metallerin suda çözünmeyen hidrozo oksitleri iyon değiştirme özellikleri gösterirler[77,88-91]. Çoğunlukla amfoteriktirler, asidik çözeltilerde anyon değiştirici ve bazik çözeltilerde katyon değiştirici gibi davranırlar fakat bazıları silika jel gibi, sadece katyon değiştirici olarak tek fonksiyonlu görünür[88].

İnorganik iyon değiştiricilerin tuzları da bildirilmiştir. Bunlar, fosfatlar, tungstatlar, molibdatlar, antimonatlar, vanadatlar, selenatlar, arsenatlar ve toryum, zirkonyum, titanyum, seryum, kalayın benzer tuzlarıdır[92-97]. Bu tuzların iyon değiştirme özellikleri, stokiyometrik yapılarına, hazırlanışlarına, damıtma sıcaklıklarına vs. bağlıdır.

**Tablo 4.3.** İnorganik iyon değiştiriciler.

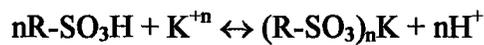
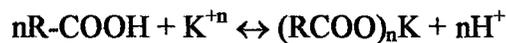
İyon değiştirici	Matriks	Üretici
Bio-Rad ZP-1	Mikrokristal Zr fosfat jel	Bio-Rad
Bio-Rad ZT-1	Mikrokristal Zr tungstat jel	Bio-Rad
Bio-Rad ZM-1	Mikrokristal Zr molibdat jel	Bio-Rad
Bio-Rad AMP-1	Amonyumfosfomolibdat mikro kristalleri	Bio-Rad
Bio-Rad KFC-1	$K_2[CoFe(CN)_6]$	Bio-Rad
Bio-Rad HZO-1	Mikrokristal hidroz Zr oksit jel	Bio-Rad
Bio-Rad HTO-1	Mikrokristal hidroz Ti oksit jel	Bio-Rad

- *Diğer inorganik iyon değiştiriciler*

Diğer inorganik maddeler, doğal (killer, mineraller) veya yapay (cam[98] vb.) iyon değiştirme özellikleri gösterirler. Bunlar çeşitli eser elementlerin ayrılmasında kullanılırlar[99,100].

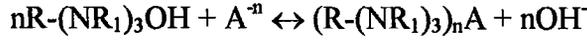
#### 4.5.1.2. Organik İyon Değiştiriciler

Organik iyon değiştiriciler (bunlara reçineler de denir) suda ve birçok organik çözücüde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon ve katyon taşıyan büyük moleküllu (polimer) maddelerdir. Bunlar hem anyon hem de katyon değiştirmede ve hatta selektif iyon değiştirmede kullanılırlar[101]. Formül birimlerinde sayısız denebilecek kadar değiştirilebilen katyon taşıyan gruplar vardır ve bu gruplar genel olarak R-COOH ve R-SO<sub>3</sub>H'dır. R tek bir iyon değiştirici molekülün veya reçine-nin değiştirilebilen katyon taşıyan sayısız kısımlarından bir tanesidir. Bu gruplardaki katyonlarla çözeltideki çeşitli yükten katyonlar arasında,



şeklinde dengeler meydana gelir. Bu iyon değiştiricilerdeki protonlar sodyum iyonlarıyla değiştirilerek de kullanılabirler (R-COONa, R-SO<sub>3</sub>Na).

Anyon değiştiriciler birim moleküllerinde pekçok sayıda kuaterner amonyum hidroksit grubu taşıyan maddeler veya reçinelerdir. Bu gruplardan birtanesi  $R-(NR_1)_3OH$  şeklinde gösterilirse, ( $R_1$  hidrojen de olabilir) temasta bulunduğu anyonlarla reçine arasında,

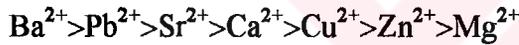


dengeyi meydana gelir. Böyle reçinelerin hidroksitleri yerine çoğu kez klorürleri de ( $nR-(NR_1)_3Cl$ ) kullanılabilir.

Genellikle yükü büyük olan iyonlar daha kuvvetle tutulurlar. Bundan başka, aynı yükte olanlar arasında iyon yarıçapı büyük olanlar daha kuvvetle tutulurlar. Sülfonik asit grupları içeren bir reçine için bazı tek değerli iyonların tutulma sıraları,



divalent iyonları ise,



dir. Genel olarak iyon değiştiricilerin mekaniksel kararlılığı sadece endüstriyel uygulamalarda önemlidir. Mekaniksel kararlılık, iyon değiştiriciler işlemlerde kullanılmadan önce ve sonra elek testi yapılarak belirlenir.

Kimyasal kararlılık ise, iyon değiştiricilerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı inorganik iyon değiştiriciler (bazı zeolitler ve hidroksitler) dar bir pH aralığında (pH 7 civarında) kararlıdır. Zirkonyum fosfat ve hetero-poli tuzları gibi diğer iyon değiştiriciler, asidik ortamda kararlı olmalarına rağmen bazik ortamda hidroliz olurlar.

Yüksek sıcaklıkta iyon değiştirme proseslerinde kullanılır. Bu yüzden iyon değiştiricilerin yüksek sıcaklıkta kararlı olması gerekir. İnorganik iyon değiştiricilerin termal stabiliteleri genellikle organik olanlara göre daha iyidir[102]. Bununla beraber yapısal değişimler engellenemeyebilir. Örneğin, zirkonyum fosfatın iyon değiştirme davranışının sıcaklığa bağlı olduğu bilinir[103]. Zirkonyum oksit ve kalay(IV) arsenat[104] için de bu geçerlidir.

İyon değiştirme ile zenginleştirme yöntemi; numunenin fazla muamele edilmemesi, çok yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşabilmesi ve numunelerin toplanır toplanmaz hemen zenginleştirilebilmesi gibi avantajlar yanında, bazı

elementlerin iyon değiştirici tarafından adsorplanması veya kısmen adsorplanması, bazılarının elue edilememesi, kuvvetli elektrolitlerde (deniz suyu vb.) ana iyonların tercihli olarak alıkonması sonucu eser elementlerin zenginleştirilememesi gibi dezavantajlar içerir.

#### **4.5.1.3. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme Metotları**

Eser elementlerin iyon değiştiricilerde matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki metotla yapılır:

- Batch (alkalama) metodu
- Kolon metodu
- **Batch (alkalama) metodu**

Bu metotta belli miktar numune çözeltisine (uygun pH'ta) belli miktarda iyon değiştirici ilave edilerek karışım, analiz edilecek elementin iyon değiştiriciye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Birçok uygulamada iyon değiştirici tarafından alıkonma oranı %100'dür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra iyon değiştirici ayrılarak, analiz elementi ana çözeltideki matriksten uzaklaştırılmış olarak geri kazanılır. Özellikle alıkonma verimi %100'den epeyce farklıysa tekrarlanabilirlik iyi değildir.

Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğinin az olması gibi dezavantajları vardır.

- **Kolon metodu**

Analitik uygulamalarda daima kolon metodu tercih edilmektedir. İyon değiştirme reaksiyonları kolonlarda gerçekleşir. Bu metotta, numune çözeltisi, uygun pH'ta, iyon değiştirici doldurulmuş kolondan geçirilir. İyon değiştirici tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir eluent ile (genellikle asit veya baz) elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de büyük oranda zenginleşmesi sağlanmış olur. Ayrıca alıkonma, batch metoduna göre daha tamdır.

#### 4.5.2. 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. Bir çözücü ile ekstraksiyon metodunun diğer çöktürme yöntemlerine üstünlüğü ekstraksiyon esnasında fazlar arasındaki ayırma yüzeyinin küçük olmasıdır. Bu sebepten dolayı çöktürme esnasında ayrılmayı son derece güçleştiren adsorpsiyon olayları, ekstraksiyon esnasında hiçbir rol oynamazlar.

Ekstraksiyon yöntemi, eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Çeşitli ekstraksiyon sistemleri sınıflandırılmışsa da çelat sistemleri ve iyon assosiyasyonu olarak genelleştirilir. Eser element analizlerinde çelat sistemleri kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri nedeniyle tercih edilir.

Ekstraksiyon esnasında, tayin edilecek madde, su ve organik çözücü arasında öyle dağılır ki denge halinde maddenin organik çözücünde ve sudaki konsantrasyonları (Co/Cw) oranı değişmez ve oranın denge halindeki bu değerine *dağılım sabiti* denir. Dağılım kanununun (Nernst Dağılım Kanunu[51]), Co maddenin organik çözücündeki konsantrasyonu ve Cw sudaki konsantrasyonunu göstermek üzere, matematiksel ifadesi,

$$\frac{C_o}{C_w} = k \quad (4.3)$$

dır. Denklemden de anlaşılacağı gibi dağılım, çözeltinin konsantrasyonuna bağlı değildir. Su fazında maddenin konsantrasyonunun azalması halinde, organik çözücü fazında da maddenin konsantrasyonu aynı miktarda azalacaktır. Bu yüzden birçok defa kısım kısım organik çözücü ile maddenin sulu çözeltisinin muamele edilmesi ile, k değerinin de yeteri kadar büyük olması dolayısıyla, analiz edilecek maddeyi sulu çözeltiden tamamen çekmek mümkündür.

Bir elementin iki faz arasında dağılım oranı, kimyasal reaksiyonlarda gerçekleşen iyon assosiyasyonuna, dissosiyasyona, polimerizasyona ve solvatasyona önemli derecede bağlıdır[48].

Ekstraksiyon eser analizlerde iki şekilde uygulanır. Birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. Diğerinde, eser elementler çelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Ekstraksiyon ile eser analizin en yaygın uygulama şekli bu yöntemdir. Bu yöntemde başarılı bir ekstraksiyon için, sulu fazda az çözünen, organik fazda çok çözünen kararlı bir kompleks oluşturulmalıdır. Organik fazın sudaki çözünürlüğü sınırlı olmalı ve alev tekniği kullanılacaksa, yanma için uygun olmalıdır.

Ekstraksiyon ile zenginleştirmede başlıca dezavantajlar, kullanılacak birçok kimyasal maddeden (çelatlayıcı, organik çözücü, pH ayarı için kullanılan maddeler vb.) ve bazı mekanik aktarmalar, kap değiştirmeler sırasında tekrarlanamayan kontaminasyon veya kayıpların olmasıdır.

*Geri ekstraksiyon*, bazı durumlarda organik faza alınan element tekrar sulu çözeltiye ekstrakte edilir. Bu işlem genellikle pH'ı değiştirerek metal-çelat kompleksini parçalamak suretiyle yapılır. Element su veya asidik bir ortama ekstrakte edilir ve organik çözücü ayrılır veya buharlaştırılır. Bu yolla matriksten tamamen ayrılmış ve girişim yapmayacak bir ortam sağlanır. Ancak bu tür çift ekstraksiyon çok daha fazla hata kaynağı içerdiğinden, gerekmedikçe başvurulmaz.

#### **4.5.3. Buharlaştırma ile Zenginleştirme**

Analizi yapılacak element uçucu olmadıkça çözücünün buharlaştırılması suretiyle çözeltilinin zenginleştirilmesi mümkündür. Buharlaştırma ile zenginleştirme, başlıca destilasyon ve süblimleştirmeyi içerir. Genel olarak, tayin edilmek istenen eser elementler veya matriksler, buharlaşma veya buhar basıncı temperaturünde seçimli olarak buharlaştırılırlar. Bu yüzden, numunedeki bileşenler buharlaştırma sırasında veya önce en uygun bileşiklerine dönüştürülürler. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Tablo 4.4'te bu zenginleştirme yönteminde kullanılan bazı uçucu bileşikler verilmiştir[48].

**Tablo 4.4.** 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

Suyun yüksek sıcaklıkta buharlaştırılarak uzaklaştırılması ve numunenin tayin elementince zenginleştirilmesi basit, kolay ve kimyasal madde ilavesinin (ve dolayısıyla bu yolla kontaminasyon riskinin) en az olduğu bir metottur. İlave kimyasal madde, özel malzeme gerektirmez. Ancak birçok dezavantajı bu metodu sınırlar. Bunlar:

1. Bazı elementler, elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolabilirler. Bazıları buharlaşmanın yapıldığı cam yüzeye adsorbe olur.
2. Eğer örneğin toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse, bu buharlaştırma sonucu zenginleşerek tolere edilemeyecek seviyeye çıkar, hatta bazen bazı bileşenlerin çözünürlükleri aşarak çökelti oluşumu şeklinde kaybolmaları sözkonusu olabilir.
3. İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak saatler hatta günler alabilir. Bu sırada laboratuvar ortamından her zaman kontaminasyon riski vardır.
4. Buharlaşma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeyli tortunun (kireç vb.) tayin elementini adsorplama riski büyüktür.

#### 4.5.4. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme[105-107], en eski ayırma metotlarından biridir ve hala inorganik eser analizlerde zenginleştirme tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme ile zenginleştirmede, analiz edilecek elementler taşıyıcı bir çökelti üzerine çökeltme ile toplanırlar ve bu taşıyıcı çökelti az miktarda çözücüde çözülerek hem zenginleştirme hem de ana matriksten ayrılma sağlanır.

Bu teknik, deniz suyu ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde, yüksek saflıktaki metaller ve diğer inorganik katı örneklerde ng/g veya µg/g'ın altındaki

seviyelerde bulunan eser safsızlıkların deriştirilmesinde, radyokimyasal ayırmalarda (izotopik veya izotopik olmayan taşıyıcılarla) yaygın olarak kullanılmaktadır[48]. Tabloda bu amaçla çok kullanılan bazı toplayıcı çökeltiiler verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Birlikte çöktürme ile eser elementlerin zenginleştirilmesi.

Toplayıcı çökelti	Zenginleştirilen eser elementler	Analiz teknikleri	Lit.
<i>İnorganik</i>			
Fe(OH) <sub>3</sub>	As, Cd, Co, Cr	AAS, OES, XRF	[108,109]
Zr(OH) <sub>4</sub>	As, Cr, Pb, Sb	AAS, Spekt.	[110]
SrCO <sub>3</sub>	Cd	AAS	[111]
Mg(OH) <sub>2</sub>	Fe, Mn	AAS, Spekt.	[112]
<i>Organik</i>			
5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin	Mn, Zn, Co, Cr Cu, Fe	AAS, Spekt.	[113]
Oksin+tannik asit +tiyonalid	Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn	OES	[57]

Birlikte çökme tekniğinin dezavantajları ise: çöktürme genellikle yavaş ve zahmetlidir; toplam işlem genellikle karmaşıktır, her ilave basamak eser element kaybı veya kontaminasyon ihtimalini artırır; ortama çok büyük miktarda yabancı madde ilave edilmesi gerektiğinden, çok yüksek saflıkta bileşikler kullanılsa bile reaktiflerden gelebilecek kontaminasyon önemli bir problemdir; eğer taşıyıcı çökelti parçalanmazsa, son analiz edilecek çözelti fazla miktarda çözünmemiş katı tanecik içerecektir. Bu durumda kimyasal girişimler ve zemin absorpsiyon ortaya çıkabilir.

#### 4.5.5. Elektrolitik Zenginleştirme

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır. Eser elementler platin, grafit veya civa katot üzerinde elektrolitik olarak zenginleştirilmek suretiyle matriks elementlerinden ayrılarak tayine hazır hale getirilir. Tablo 4.6'da elektrolitik zenginleştirmeye bazı örnekler verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Elektrolitik zenginleştirme.

Elektrot	Biriken eser elementler	Numune	Analiz Teknikleri	Lit.
<i>Karbon</i>				
Çubuk	Ag	Zn	OES	[114]
Tüp	Co, Cr, Ni, Pb	Deniz suyu	AAS	[115]
Kapsül	Pb	Deniz suyu	AAS	[116]
<i>Platin</i>				
Tel	Cd	İdrar	AAS	[117]
<i>Tungsten</i>				
Tel	Cd	Deniz suyu	AAS	[118]
<i>Bakır</i>				
Tel	Hg	İdrar	AAS	[119]

#### 4.6. Bentonit Üzerinde Zenginleştirme

##### 4.6.1. Adsorpsiyon

Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına *adsorpsiyon* denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna *pozitif adsorpsiyon*, azalışı halinde de *negatif adsorpsiyon* denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye *adsorplanan*, adsorplayan maddeye de *adsorban* ya da *adsorplayıcı* adı verilir. Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri ise bu tip adsorpsiyona *fiziksel adsorpsiyon*, kimyasal bağlar ise *kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)* denir.

##### 4.6.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya *adsorpsiyon izotermi* adı verilir.

Adsorpsiyon ile ilgili verilerin toplanması oldukça basittir. Bilinen miktardaki madde, yine bilinen miktardaki katıyı içeren sisteme ilave edilir. Dengenin sağlanmasından sonra, denge çözeltisinden azalan madde miktarı, adsorbe edilen miktarı gösterir. Bu sırada reaksiyonun tam olmasını gerektirecek koşullar sağlanmalı ve çökeltme gibi reaksiyonlar bertaraf edilmeli veya düzeltme yapılmalıdır. Bu konuda yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermiyle B.E.T. izotermidir. Eser bileşenlerin bir toplayıcı katı fazdaki adsorpsiyonu için Freundlich izotermi geçerlidir [51].

$$C = x C_0^n \quad (4.4)$$

Burada C, çökeltideki eser bileşenin konsantrasyonu,  $C_0$  çökeltideki eser bileşenin başlangıç konsantrasyonu, z ve n karakteristik sabitlerdir.

Adsorpsiyon olayında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon veya molekül çapları önemli etkenler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

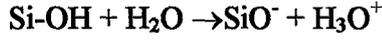
#### 4.6.3. Killerde İzomorfik Yer Değiştirme (Daimi Negatif Yük)

Kil minerallerinde Si tetrahedron tabakasındaki Si veya Al oktahedron tabakasındaki Al yerine daha düşük değerlikte katyonların geçmesine *izomorfik yer değiştirme* denir. İzomorfik yer değiştirme ile, tetrahedron tabakasındaki Si yerine Al ve oktahedron tabakasındaki Al yerine Mg ve Fe geçtiğinde, ortaya doyurulmamış birer negatif yük çıkar. Bu negatif yük dışardan bir katyon ile doyurulur. Kaolinit tipi kil minerallerinde izomorfik yer değiştirme ile ortaya çıkan negatif yük kaynağının çok az olmasına karşılık, montmorillonit tipi kil minerallerinde bu şekilde ortaya çıkan negatif yük miktarı oldukça fazladır. Kil minerallerinde izomorfik yer değiştirme ile ortaya çıkan negatif yüke *daimi yük* adı verilmektedir. Bu tür negatif yük pH değerinden etkilenmemektedir[3].

#### 4.6.4. Killerde pH'a Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Negatif Yük

Si tetrahedron tabakalarının kırılmış olan kısımlarında, açıkta kalan hidroksil gruplarındaki hidrojenin iyonize olması sonucu ortaya negatif yük çıkar. Aşağıdaki

basit denklemle gösterildiği şekilde ortaya çıkan bu negatif yük, dışardan bir katyonla doyurulur. Çözeltinin pH değeri arttıkça bu yolla ortaya çıkan negatif yük de artmaktadır[3].



Düşük pH değerinde ortaya çıkan  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$  ve  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  gibi katyonlar topraktaki negatif yükleri nötralize eder.



$\text{Al(OH)}_x^{3-x}$  genel formülü ile gösterilen bu katyonlar, pH değerinin yükselmesi ile proton kaybederek negatif yüklerin serbest hale geçmesini temin ederler. Bu şekilde pH değerinin yükselmesi ile Al ve Fe hidroksitler sahip oldukları pozitif yükü kaybederler ve sonuçta kil minerallerindeki negatif yükler ortaya çıkar.

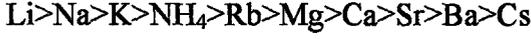


#### 4.6.5. Zeta Potansiyeli[2]

Silikat kil minerallerinin taneciklerini içeren bir süspansiyona, anot veya katot görevi yapacak olan iki elektrot daldırıp doğru akım verildiği takdirde kil taneciklerinin pozitif yüklü olan anoda doğru hareket ettikleri ve burada biriktikleri görülür. Kil taneciklerinin negatif elektrik yükü potansiyelleri ne kadar fazla ise pozitif kutba doğru göç hızları da o kadar yüksek olur. Kil taneciklerinin sahip olduğu bu negatif elektrik yükü potansiyeline *zeta potansiyeli* denilmekte olup, mikron/saniye/volt/cm göç hızları ile ölçülmektedir. Zeta potansiyeli killerin yük yoğunluğuna, yükün aktivite derecesine, katyon statüsüne, kilin tipine ve tane iriliğine bağlı olarak kaolinit<illit<montmorillonit sırasını izler.

Yaklaşık aynı büyüklükteki elementlerden monovalent katyonlar ile doyurulmuş olan killerin zeta potansiyellerinin, divalent katyonlarla doyurulmuş olan killerin zeta potansiyellerinden çok daha büyük olduğu araştırmalarla ortaya konmuştur. Buna göre; Ca-kil, Na-kil'den; Mg-kil, Li-kil'den; Ba-kil,  $\text{NH}_4$ -kil'den daha düşük zeta potansiyeli değerleri göstermişlerdir.

Genel olarak monovalent katyonlar, divalent katyonlara oranla daha yüksek bir zeta potansiyeline neden olurlar ve şu sırayı takip ederler.



Buna göre  $\text{Li}^+$  en yüksek zeta potansiyeline yol açmakta veya diğer bir ifade ile kilin zeta potansiyelini en az düşürmektedir.

#### 4.6.6. Helmholtz Dielektrik Tabakası[2]

Toprak süspansiyonundaki bir kolloidal kil taneciği, aynı süspansiyonda yer alan pozitif elektrikte yüklü değişebilir katyonlarla çepeçevre sarılmış, negatif elektrik ile yüklü bir çekirdek olarak düşünülebilir.

Killerin yüzey yüklerinden ileri gelen elektrostatik çekim kuvvetleri nedeni ile adsorbe edilen katyonlar, negatif yüklü tanecik yüzeyine yakın bölgelerde yoğunlaşma eğilimindedirler. Bu durum, kil taneciği etrafında elektriksel bir çift katmanın oluşmasına yol açar.

Varlığı, 1861'de Quinke tarafından düşünülmüş olmakla beraber, teorisi ilk önce 1879'da Van Helmholtz tarafından matematiksel olarak açıklanan çift tabaka, kil taneciği etrafında, biri taneciğin negatif yüklerinden oluşan iç katmanı, diğeri bu negatif yükleri nötralize etmek üzere taneciğin çevresinde dizilmiş katyonların pozitif yüklerinden oluşan dış katmanı içermektedir. Bundan dolayı *Helmholtz çift katmanı* veya *Helmholtz dielektrik tabakası* diye adlandırılmaktadır. Bu teori 1910'da Gouy tarafından geliştirilerek *yaygın çift katman* kavramı ortaya atılmıştır. Gouy'a göre, negatif yüklü tanecik yüzeyine yakın kısımda yoğunlaşma gösteren katyonlar, yoğun olarak buldukları bu katyonik katman bölgesinden, konsantrasyonlarının daha az olduğu süspansiyon ortamına doğru yayılma gösterirler. Yani kil yüzeyinden uzaklaştıkça adsorbe katyonların konsantrasyonu azalır ve sonunda çözünmüş faza geçilir. Diğer bir deyimle, kil taneciğinin etrafında, kalınlığı sabit olmayan, yaygın bir elektriksel çift katman bulunmaktadır.

Stern 1924'te, dış katmanın iki kısımdan oluştuğunu, ilk kısmın Helmholtz'un öne sürdüğü gibi, negatif yüklü tanecik yüzeyi tarafından adsorbe edilmek sureti ile yüzeyin çok yakınında yoğunlaşmış olan katyonları içerdiğini, diğer kısmın ise bu

yoğun katyonik bölgenin hemen bitiminde başlayan ve Gouy'un belirttiği gibi kilden uzaklaştıkça katyon konsantrasyonunun azaldığı seyreltik tabakadan ibaret olduğunu savunmuştur. Elektriksel yük potansiyeli kil yüzeyinden uzaklaştıkça potansiyel olarak azalmakta ve kil yüzeyini çevreleyen katyonlar, konsantrasyon bakımından farklı iki tabaka halinde düşünülmektedir. Bunlar; *Stern tabakası* ve *Difüzyon tabakası* diye ifade edilmektedirler. Stern tabakası, kil yüzeyinde adsorbe edilen katyonların oluşturduğu ve kalınlığı yaklaşık olarak adsorbe edilen katyonun çapı kadar olan konsantre tabakadır. Difüzyon tabakası, kalınlığı kesin olmayan süspansiyondaki katyonun tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen daha seyreltik tabakadır. Bu nedenle elektrik çift tabakanın toplam kalınlığı adsorbe edilen katyonun hidrate çapına, değerliğine, konsantrasyonuna ve kilin tipine bağlı olarak değişiklik gösterir. Li ve Na gibi hidrate çapı büyük olan katyonlar çift tabakanın kalınlığını arttırmırlar. Bir polivalent katyon, kendisi ile aynı büyüklükteki bir monovalent katyona oranla, hidrasyon farkından dolayı daha ince bir elektrik çift tabaka oluşturur. Örneğin; Mg-kil, Li-kil'den daha ince bir elektriki çift tabaka içerir ve dolayısı ile Mg, kilin zeta potansiyelini daha fazla düşürür.

Bir toprak süspansiyonunun katyon konsantrasyonu azaltılacak olursa, Stern tabakasındaki katyon konsantrasyonu da kendiliğinden azalır ve kil taneciğinin yüzeyindeki negatif yükleri nötrleştirmek için daha kalın bir difüzyon tabakası oluşur. Böylece elektrik çift tabaka da kalınlaşır. Aksine, çözeltinin katyon konsantrasyonu arttırıldığı zaman önce difüz tabakanın, ardından Stern tabakasının katyon konsantrasyonları artar, katyonlar baskı sonucu kil taneciğine daha fazla yaklaşırlar ve böylece daha ince bir elektrik çift tabaka oluşur. Sonuç olarak daha etkili bir nötralizasyon gerçekleşir, zeta potansiyeli daha fazla düşer, kil taneciklerinin birbirini itme gücü azalır ve süspansiyon, dispersiyon stabilitesini kaybeder, koagülasyon meydana gelir. Süspansiyon sol durumundaki jel durumuna geçerek sedimentasyona uğrar ve tanecikler çöker.

#### 4.6.7. Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu[2]

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

- Kolloidal taneciklerin elektrik yüklerine,
- Kilin tipine,
- Adsorbe edilen katyonun cinsine, göre değişmektedir.

Katyon adsorpsiyonu esas itibariyle katyonların sahip olduğu elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek üzere çözeltilerde bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Bu suretle katyon, kil taneciğinin yüzeyinde tutulmuş olur.

Ekivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar. Örneğin; iyonik yarıçapı daha büyük (1.65Å) olsa da, hidrate yarıçapı daha küçük (5.05Å) olan  $Cs^+$ , iyonik yarıçapı daha küçük (0.78Å) olmakla beraber, hidrate yarıçapı çok daha büyük (10.13Å) olan  $Li^+$ 'den daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir.

Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanısıra onların elektrik yük değerlerine de (valanslarına) bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun valansı arttıkça adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır.

Kil taneciği tarafından adsorplanmış olan katyonların kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun valansına bağlıdır. Valans değeri arttıkça, adsorplanma güçlerinin artışına paralel olarak, daha zor bırakılırlar.

Çözeltide yer alan katyonların yarıçapı, kristal durumdakinden daha büyüktür. Çünkü çözülmüş katyonlar yine Coulomb yasasına göre su dipollerini adsorbe etmek suretiyle, çepeçevre bir su zarfı ile kaplanarak hidrate olurlar. Böylece iyonik durumlarına kıyasla daha büyük olan bir hidrate yarıçap kazanırlar. Bir katyonun elektriksel alan şiddeti, katyonun değerliği ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektriksel 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 göre daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük bir hidrate yarıçapa sahip olurlar.

#### 4.6.8. Katyon Değiştirme[2]

Kil taneciklerinin yzeyinde adsorbe edilmiş katyonlarla, zeltideki katyonlar arasında iki ynlü aktif dinamik bir denge vardır. Süspansiyonun katyon statüsü değiştikçe, zeltideki katyonlar, yeni durumuna göre yeni bir denge oluşuncaya kadar, adsorbe edilmiş katyonlarla yer değiştirirler. Yer değiştirme, kil tanecikleri tarafından daha zayıf adsorbe edilmiş katyonlarla, zeltide bulunup da daha kuvvetli adsorbe edilebilen katyonlar arasında meydana gelir. Kil tanecikleri tarafından adsorbe edilen katyonlara *değişebilen katyonlar* ve 100g kilin veya toprağın adsorbe edebildiği miliekivalent cinsinden toplam katyon miktarına da *katyon değiştirme kapasitesi* denilmektedir.

Katyon değiştirmenin mekanizması şöyle açıklanabilir: kil tanecikleri tarafından adsorplanmış olan katyonlar, süspansiyonda hareketsiz durmayıp, Brown hareketi yapmaları nedeniyle sürekli titreşirler ve bazen kil yzeyinden oldukça fazla uzaklaşırlar. Bu sırada, süspansiyona ilaveten bir elektrolitin katyonu veya zeltide mevcut başka bir katyon, kilin negatif yzeyi ile, onun etrafında Brown hareketi yaparken uzaklaşan katyon arasına kayarak kil taneciği tarafından çekilir. Böylece süspansiyonda bulunan zözünabilir formdaki katyon adsorbe edilmiş olurken, titreşme sırasında yzeyden uzaklaşan katyon zeltiye gezer.

Katyonların adsorbe edilmesi ve değiştirilmesinde esas etken kilin zeta potansiyeli ile, süspansiyondaki kil tanecikleri etrafında oluşan Helmholtz dielektrik tabakasıdır.

Bir katyon kilin yzeyinde ne kadar zayıf adsorbe edilirse, titreşim uzaklığı da o kadar artar. Ortalama titreşim uzaklığı direkt olarak dielektrik tabakasının ortalama kalınlığının bir fonksiyonudur ki, yüksek zeta potansiyeline sahip killerin fazlaca kolay yer değiştirebilen katyonlar iereceği sonucu ortaya çıkar.

Gerçekten de katyonlar hidrate yarıçapları büyüdükçe, kile yeterince yaklaşamaları nedeniyle zayıf adsorbe edilerek çok kalın bir dielektrik tabaka oluştururlar. Bu nedenle titreşim uzaklıkları artar ve kilin zeta potansiyelini yeterince düşüremezler. Diğer bir deyimle dehidrate katyonlara kıyasla kilin zeta potansiyelini yükseltirler. Böylece negatif elektrik yükü dengelenmemiş bir kil taneciği doğal olarak, zayıf adsorbe edilmiş olan ve titreşimle kendinden uzaklaşan bir katyonun yerine başka bir katyonu adsorbe etmek suretiyle, katyon değiştirme gerçekteşimiş olur.

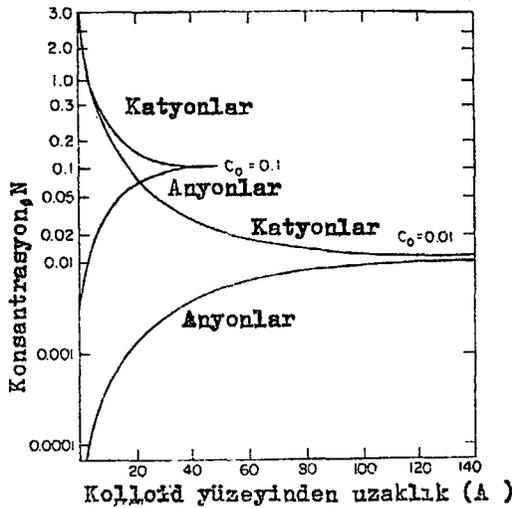
#### 4.6.9. Anyon Adsorpsiyonu

Katyonlarda olduğu gibi, anyonlar da kil tanecikleri tarafından tutulabilmekte ve diğer anyonlarla yer değiştirebilmektedir. Elektrik yüklü bir kolloid yakınında bulunan bir anyon, iki olayla karşı karşıyadır. Ya pozitif yükler tarafından yüzeye çekilir veya negatif yükler tarafından yüzeyden itilir. Kil mineralleri, negatif elektrik yükü ile yüklendiklerinden, anyonlar mineralin yüzeyinden itilirler. Bununla beraber kil mineralinin kenar ve köşelerindeki pozitif yükler tarafından da çekilmektedirler[3].

##### 4.6.9.1. Negatif Adsorpsiyon (Anyonların İtilmesi)[3]

Sulandırılmış KCl çözeltisi kuru montmorillonit üzerine ilave edilirse denge durumunda Cl<sup>-</sup> konsantrasyonunda artma eğilimi görülür. Zira Cl<sup>-</sup> anyonları çift tabakadan itilmişlerdir. Bu durum, nötr pH şartlarında anyon adsorbe etme kapasitesine sahip olmayan herhangi bir kil veya anyon için de olabilir. Bu şekilde, anyonların itilmelerine *anyon itilmesi* veya *negatif adsorpsiyon* denir. Bu konuda ileri sürülen diğer bir görüşe göre de, montmorillonitin su ile hidrate olması sonucu ortamdaki su azalmakta ve ortamda KCl için daha az çözücü kalmaktadır. Bunun sonucu olarak da Cl<sup>-</sup> konsantrasyonu artmaktadır.

Kolloid yüzeyinde ortaya çıkan çift tabakadaki iyonların dağılımı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, negatif yüklü kolloid yüzeyinden uzaklaştıkça, katyon konsantrasyonu azalırken, anyon konsantrasyonu artmaktadır. Belirli bir mesafedeki

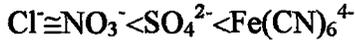


Şekil 4.1. Bir montmorillonit parçacığı üzerindeki katyon ve anyonların dağılımı.

katyon konsantrasyonu, anyon konsantrasyonundan daha fazladır.

Anyon itilmesini etkileyen faktörler; anyonun değeri ve konsantrasyonu, değışebilir katyonun cinsi, pH, sistemde mevcut diğeri anyonlardır. Anyon itilmesini yaygın olarak gösteren anyonlar  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$ 'dir.

Anyon itilmesi, katı yüzeyinin  $1cm^2$ 'sinden itilen anyonun meq olarak miktarı şeklinde ifade edilir. Anyon itilmesi anyonun değeri ile artar. Şayet kolloid yüzeyindeki negatif yük sabit ise, yüksek değelikli anyonlar, düşük değelikli anyonlardan daha fazla itilirler. Örneğin, Na-montmorillonit süspansiyonundaki anyon itilmesi, aşağıdaki sıraya göre artış göstermektedir. Benzer şekilde, anyon konsantrasyonu arttığında anyon itilmesi de artmaktadır.



Anyonların kolloid yüzeylerindeki pozitif yüklü yerlerde adsorbe edilmeleri halinde anyon itilmesi azalır.

#### 4.6.9.2. Pozitif Adsorpsiyon (Anyonların Tutulması)[3]

Özellikle 1:1 tipi kil minerallerinde kırılmış köşe ve kenarlar nedeniyle  $OH^-$  grupları açığa çıkar. Açığa çıkan bu  $OH^-$  grupları proton almak suretiyle pozitif yük kazanabilir ve bu nedenle de anyonları adsorbe edilebilirler. Bu durum basit olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Anyon adsorpsiyonunu etkileyen faktörler; anyonun değeri, anyonun konsantrasyonu, sistemin pH değeri ve kilin tipidir. Genellikle anyonların değeri, konsantrasyonu arttıkça adsorplanmaları artar. Sistemin pH değeri azaldıkça anyon adsorpsiyonunun azaldığı tespit edilmiştir. Kil minerallerinin kırılmış uçlarında bulunan  $OH^-$  gruplarının aktivitesi, sistem asitleştikçe proton alımı sonucu artar. Bu olay,



şeklinde gerçekleşir. Bu şekilde adsorbe edilen anyonlar  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  olup bu anyonlar katyon değişiminde olduğu gibi birbirinin yerini alabilirler.



Farklı yapıdaki kil minerallerinin anyon adsorpsiyonu üzerine olan etkisi ile ilgili çalışmalarda, 1:1 tipi kil minerallerinin 2:1 tipi kil minerallerine oranla daha fazla anyon adsorbe ettikleri tespit edilmiştir. Buna sebep olarak 1:1 tipi kil minerallerinde 2:1 tipine nazaran daha fazla kırılmış uç ve dolayısıyla serbest OH bulunması gösterilmektedir. Bunun sonucu olarak da katyon değişim kapasitesi, anyon değişim kapasitesine oranla daha yüksektir.



## 5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

*Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)*, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır[120].

### 5.1. Tarihsel Gelişim

18.yüzyılın başlarında genellikle kristal ve sıvıların ışık absorpsiyonunun araştırılmasına dayanan çalışmalar sonucu Lambert-Beer ilkesi açıklanmıştır[121]. Bu ilkenin matematiksel ifadesi,

$$A \equiv \log \frac{I_0}{I_t} = kcd \quad (5.1)$$

dir. Burada A absorbans,  $I_0$  ortama gelen ışık şiddeti,  $I_t$  ortamdan çıkan ışığın şiddeti, k absorpsiyon katsayısı, c konsantrasyon, d ışığın geçtiği ortamın kalınlığıdır.

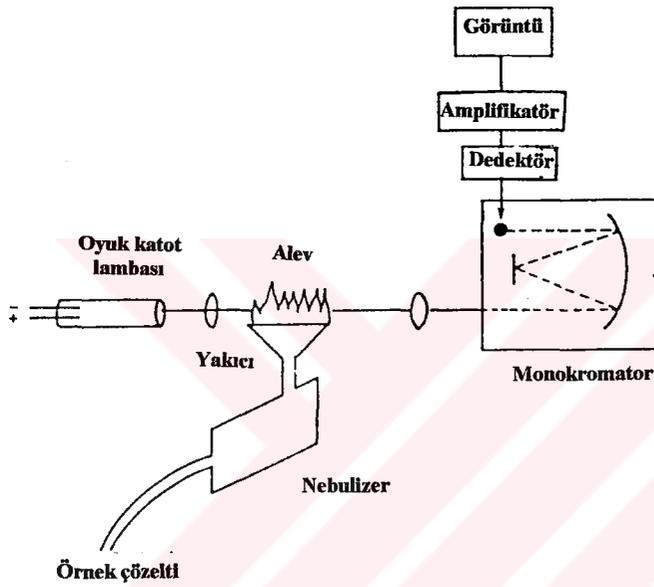
19.yüzyılın başlarında Wollastone'un güneş spektrumundaki siyah bantları keşfetmesi ve daha sonraları Fraunhofer'in güneş spektrumundaki detaylı araştırmalarıyla absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Atomik absorpsiyonun ilk analitik uygulaması Müller[122] tarafından yapılan civa tayinidir. Fakat asıl analitiksel atomik absorpsiyon spektroskopisinin başlangıcı 1955 yılında Walsh'ın elementel analizi keşfetmesidir[123].

Walsh ile birlikte aynı yıl Alkemade ve Milatz[124, 125] da atomik absorpsiyon spektrometriyi genel analiz metodu olarak sunmuşlardır. Bu çalışmalarını izleyen yıllarda Walsh bu metodu ve cihazı geliştirmiş, çok kullanılan kantitatif bir teknik haline getirmiştir[121].

### 5.3. Enstrümantasyon

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrofotometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri (Şekil.5.2);

- analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan *ışık kaynağı*,
- analiz çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği *atomlaştırıcı*,
- çalışan dalgaboyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı *monokromatör*,
- ışık şiddetinin ölçüldüğü *dedektördür*.



Şekil 5.1. AAS cihazının şematik gösterimi.

*Oyuk katot lambaları (hollow cathode lamps)* olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçimde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyon ve elektronlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışığı yayarlar. 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[120].

Atomik absorsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk 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 karışımlarından 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 (electrodeless discharge lamps)* olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalgaboylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. *Sürekli ışık kaynakları (continuum sources)* (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) çok iyi kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalgaboyu aralığında ışımaya yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalga boyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturduğu iki tür *yakıcı (burner)* kullanılır. *Ön-karıştırmasız (turbulent)* yakıcılarda, numune çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen çıkışında karışırlar. Numune çözeltisi dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan alevde sis şeklinde verilir. *Ön-karıştırmalı (premix burner)* yakıcılarda ise, ilk kısım nebulizerdir. Nebulizerde numune çözeltisi yakıcı gaz akımı ile kapiler bir boru tarafından emilip bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazlarla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol nebulizer karşısına yerleştirilen levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki (5-25 µm) damlacıklara dönüşür. Damlacıklar nebulizerden sonra püskürtme hücrelerine gelir. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip alevde göndermektir. Bir diğer görevi de damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile alevde ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. Bundan sonra uygun büyüklükteki damlacıklar alevde taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni *atomlaştırıcıdır*. Atomlaştırıcının görevi, numunedeki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atomik buharını oluşturmaktır. Kullanılan atomlaştırıcılar *alevli* ve *alevsiz* atomlaştırıcılar olarak ikiye ayrılırlar. Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H, NO, N<sub>2</sub> gibi bir çok yanma ürünü de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır[120].

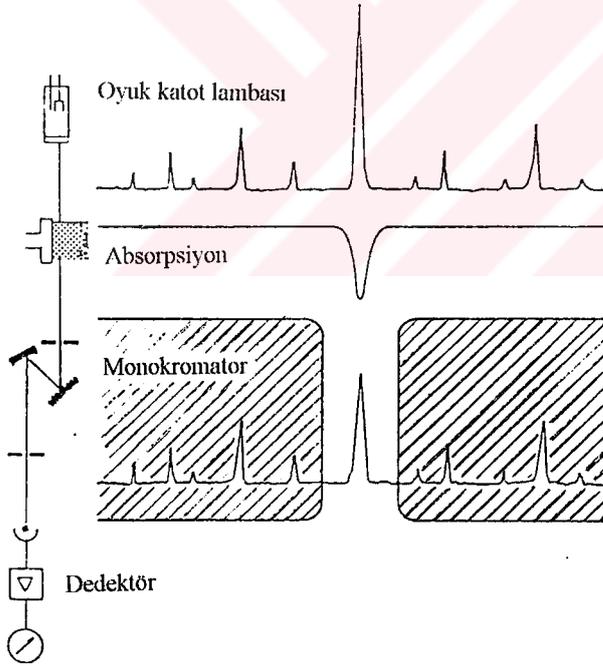
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, *elektrotermal atomlaştırıcı* olarak da adlandırılan *grafit fırınlar*dır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük analiz hacimleri (5-50 µL) gerektirirler[120].

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu o kadar önemli değildir. Çünkü 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, PMT, kullanılır. Fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan herbir elektron, dinot yüzeyinden üç, beş elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

## 5.2. Absorpsiyon Ölçümü

Atomlar sadece çok dar bir frekans aralığındaki ışınları absorplayabilirler. Sürekli ışık kaynakları yüksek yoğunlukta bir ışıma yapsalar da, 0.005 ile 0.0005 nm\* civarındaki ışık yoğunluğu yine de çok zayıftır. Bu yüzden Walsh absorpsiyon ölçümlerinde kullanılacak ışık kaynağının tayini yapılacak elementin spektrumunu yayması gerektiğini önermiştir. Bu amaçla bir monokromatör yardımıyla sadece gerekli rezonans hattı diğer spektral hatlardan ayrılmalıdır. Şekil 5.1'de, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde absorpsiyon ölçümü şematik olarak gösterilmektedir. Bir oyuk katot lambasından çalışılan elementin spektrumu yayılır. Alevde elementin konsantrasyonuna karşılık rezonans hattının bir kısmı absorplanır. Monokromatörde ışığın dispersiyonundan sonra, rezonans hattı çıkış yarığı ile ayrılır ve diğer tüm hatlar maskeleyir. Dedektör sadece rezonans hattını görür [121].



Şekil 5.2. AAS'de absorpsiyon ölçümünün şematik gösterimi.

\*Atomlar için absorpsiyon hatları yaklaşık  $10^{-5}$  nm civarında bir genişliğe sahiptir. Bu genişlik, atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki yaşama sürelerinin sonucudur.

## 5.4. Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitiksel amaçlı kullanımı ancak 1955'ten beri yaygındır. Bu yıldan sonraki ilk sekiz yıl süresince birkaç çalışma yayınlanmıştır. Analitiksel çalışmaların artışı 1964 yılından sonradır. Pek çok durumda girişimler hakkında kantitatif sonuçlar almak önemlidir. Spesifik girişimler konusunda çoğu yazarın farklı fikirlerde olduğu bilinen bir gerçektir. Bu ayrılığın sebebi, kullanılan farklı ekipmanlar ve deneysel şartlardır. Alevde optik ışık yüksekliği, alevin yapısı vb. faktörlerin girişim etkileri oldukça kuvvetlidir[120].

### 5.4.1. Atomik Spektral Girişimler

Spektral girişimler ışık kaynağının emisyon spektral hattında analitin ve başka bir elementin absorpsiyon profillerinin üst üste gelmesiyle oluşur. Analit ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı analizde pozitif hatalara sebep olur. Çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır, dolayısıyla absorpsiyon değeri büyür. Bunu önlemenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile ça-

**Tablo 5.1.** Atomik absorpsiyonda bazı elementel spektral girişimler.

Oyuk katod lambası	Emisyon Dalga boyu (Å)	Analit	Absorpsiyon dalga boyu (Å)	Fark (Å)	Duyarlık (ppm)*
Demir	3247.28	Bakır	3247.54	0.26	0.80 (a)
Demir	3524.24	Nikel	3524.54	0.30	0.10 (a)
Demir	2794.70	Mangan	2794.82	0.12	0.04 (a)
Civa	2536.52**	Kobalt	2536.49	0.03	100.00 (b)
Antimon	2170.23	Kurşun	2169.99	0.24	250.00 (b)
Antimon	2169.19	Bakır	2178.94	0.25	100.00
Kurşun	2411.73	Kobalt	2411.62	0.11	15.00

\* (a) tayin sınırı, (b) makalelerde sunulan verilerden hesaplanan duyarlıklardır. Duyarlık, orijinal makalelerde tayin edilen koşullarda ve tayin edilen dalga boyunda 0.0044 absorpsiyona karşılık gelen konsantrasyondur(mg/L).

\*\* rezonans çizgileri.

kışmayan bir hattını kullanmaktır[123]. Elementlerin dar absorpsiyon hatları nadiren birbiriyle çakışır, doğal olarak atomik spektral girişimler oldukça azdır. Tablo 5.1'de Norris ile West[126] tarafından sunulan bazı atomik spektral girişimler verimiştir.

#### 5.4.2. Spektral Girişimler

Bu tip girişimler atomlaştırıcıda ışık saçılmasından veya moleküler absorpsiyondan dolayı meydana gelir. Bu girişimler *zemin girişimi (background)* olarak adlandırılır. Moleküler absorpsiyon atomlaştırıcıdaki moleküler bir türün absorpsiyon profili ile analizi yapılanınkinin üst üste gelmesiyle oluşur. Bu problem 2500 Å'un altındaki bölgede çok önemlidir. Moleküler absorpsiyon profilleri, atomik absorpsiyon profilleri ile benzer fakat nispeten daha geniştir. Işık saçılması, katı parçacıkların ışık kaynağının yaydığı ışığı monokromatör-dedektör sisteminin ekseninden saptırması ile meydana gelir. Bu sonuçlar ışık yoğunluğunda azalmayı gösterir ve bu sahte absorpsiyon (pseudoabsorpsiyon) etkisidir. Işık saçılması problemleri zor çalışılan elementlerin yüksek seviyelerini içeren numunelerde çok etkilidir.

Moleküler absorpsiyon gibi, ışık saçılması girişimleri de 2500 Å'un altındaki dalga boylarında en büyüktür. *Zemin absorpsiyonu* da denilebilen zemin girişimi atomik absorpsiyon spektroskopisinde en önemli hata kaynağıdır[123].

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

*Çift-hat yöntemi*, absorbanın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorban, analizi yapılan elementin atomlarının absorbanı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanlarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapamayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorban, sadece zemin girişimine neden olan türlerin absorbanıdır. İki ölçüm arasındaki fark, numuneye ait gerçek absorban değerini verir[120].

*Sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde*, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalgaboyu aralığında

ışıma yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımalar, bir ışık bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin girişimlerine neden olan moleküller veya diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için en yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, uygun elektronik sistemlerle bu iki sinyalin farkı ölçülür. İki sinyal arasındaki fark numunenin gerçek absorpsiyon değerini verir[120].

Enerji düzeyleri arasında geçişler sonucu gözlenen spektral hatların bir manyetik alan varlığında yarılmaya *Zeeman etkisi* adı verilir. 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 yarılmaya ise, *kural dışı Zeeman etkisi* olarak adlandırılır. Normal Zeeman etkisi olayında oluşan spektral bileşenlere  $\pi$ ,  $\sigma^+$  ve  $\sigma^-$  bileşenleri adı verilir.  $\pi$  bileşeni, söz konusu elementin manyetik alan yokken absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken,  $\sigma^+$  ve  $\sigma^-$  bileşenleri,  $\pi$  bileşenine göre sırasıyla daha küçük ve daha büyük dalga boylarındadır ve herbiri,  $\pi$  bileşeninin şiddetinin yarısına eşit şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında bu şekilde ayrılan bileşenler ayrıca birbirine dik düzlemsel polarize ışık dalgalarıdır.  $\pi$  bileşeni uygulanan manyetik alana paralel olarak yönlendirilirken,  $\sigma^+$  ve  $\sigma^-$  bileşenleri dik yönlendirilir. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesinde, bu bileşenlerin değişik yönlerde polarize olmaları özelliğinden yararlanılır.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için bir başka yöntem de *Smith-Hieftje yöntemi*dir. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında gaz iyonları ile uyarılan metal atomu sayısı artacağından lambanın emisyon şiddeti de artar. Yüksek akım ve bunun neden olduğu yüksek sıcaklık katot önünde temel düzeyde atomların oluşmasına yol açar. Temel düzeydeki bu atomlar, çarpışmaların artmasıyla hat genişliklerinin artmasına yani basınç genişlemesine neden olurlar. Bu atomlar ayrıca oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplayarak analiz elementinin absorplayacağı dalga boyundaki ışığın şiddetini de azaltırlar. Oyuk katot lambasının emisyon şiddetindeki bu azalmaya *özabsorpsiyon*(*self absorption*) denir. Oyuk katot lambası düşük akımda

çalıştırıldığında yaydığı ışımaya, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimlerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. Daha sonra lamba, çok kısa bir süre için ve periyodik olarak yüksek akımda çalıştırılırsa, özabsorpsiyon nedeniyle lambanın yaydığı ve analiz elementinin absorpsiyon yapabileceği dalgaboyunun şiddetindeki azalma sonucu sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Böylece iki absorpsiyon sinyali arasındaki fark, analiz elementine ait atomların absorpsiyonunu verir.

### 5.4.3. Kimyasal Girişimler

*Kimyasal girişimler*, bir bileşikteki analit, atomlaşma sıcaklığında alevde bozunmadığı zaman meydana gelir. Dolayısıyla bu serbest analit atomları daha düşük konsantrasyon sonuçları alınmasına neden olacaktır. Kimyasal girişimler için güzel bir örnek kalsiyumun analizi sırasında fosfat iyonlarının girişimidir. Kalsiyum ve fosfat iyonları alevde kalsiyum fosfat formunda buharlaşır. Bu bileşik, ısıyla hava-asetilen alevinin sıcaklığında nispeten kararlı olan kalsiyum pirofosfata dönüşür. Bu kimyasal reaksiyon alevde serbest kalsiyum atomlarının azalmasına neden olur[123]. Kararlı oksitler de atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Aluminyum ve demir düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  türü oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin, hava-asetilen alevi yerine  $N_2O$ -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen konsantrasyonu azaltılabilir. Kimyasal girişimleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, girişime neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını önler. Fosfat varlığında kalsiyum analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek fosfat girişimini engellemiş olur.

### 5.4.4. İyonlaşma Girişimleri

Çok düşük iyonizasyon potansiyeli olan element atomları alevde iyonlaşabilir. Bu girişim *buhar fazı girişimi* olarak da bilinir[123], iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin ölçülmesine neden olur. İyonlaşma genellikle

atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA grubu elementler, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Ancak atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin çözüm değildir. İyonlaşma girişiminin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve numune çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük başka bir elementin eklenmesidir. Ortama kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



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

#### 5.4.5. Fiziksel Girişimler

Ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü *fiziksel girişimleri* oluşturur. Standart çözeltiler ve numunelerin viskozite, yüzey gerilim vb. fiziksel karakteristikleri farklı olduğundan yoğunlaşma fazında girişim görülür. Farklı viskoziteli çözeltiler nebulizer içine kapiler yardımıyla farklı oranlarda emilir. Dolayısıyla, aynı analit konsantrasyonlu çözeltiler alevde farklı serbest atom konsantrasyonları verirler.

## 6. DENEYSEL BÖLÜM

### 6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup bakır(II), demir(II), kadmiyum(II), kobalt(II), mangan(II), nikel(II) ve çinko(II) elementlerinin 1000 mg/L'lik standart stok çözeltileri saf metal veya metal tuzlarından, referans çözeltiler de bu standart çözeltilerin destile su ile seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlandı. Çözeltilerin pH değerleri 0.1 mol/L HCl veya NaOH kullanılarak ayarlandı.

### 6.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada eser element ölçümleri Unicam 929 AA model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle hava/asetilen alevinde yapıldı. Kullanılan aletsel parametreler Tablo 6.1'de verilmiştir.

**Tablo 6.1.** Aletsel parametreler.

Element	Yarık (nm)	Dalga boyu (nm)	Akım (mA)
Cu	0.5	324.8	5
Cd	0.5	228.8	5
Co	0.2	240.7	15
Fe	0.2	248.3	20
Mn	0.2	279.5	12
Ni	0.2	232.0	20
Zn	0.5	213.9	10

pH ölçümleri için Orion 720 A model pH-metre ile kombine cam elektrot ve Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarının analizi için de Jenway PFP 7 model alev fotometre kullanıldı.

### 6.3. Kullanılan Metotlar

Çalışmada aktifleştirilmiş bentonit üzerinde adsorplanan bakır, demir, kadmiyum, kobalt, mangan, nikel ve çinko miktarlarının tayini için "Batch (çalkalama)" ve "Kolon" metotları ve anyonların adsorpsiyonunu incelemek amacıyla da "Kalitatif Sistematik Analiz" uygulandı.

#### 6.3.1. Batch Metodu

Deneylerden önce bentonit, kontaminasyonların uzaklaştırılması için defalarca 2mol/L HCl ile yıkandı. Sonra bol bol destile su ile yıkanarak 110°C'de yarım saat kurutuldu.

10mL 1mg/L Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn içeren referans çözeltiler değişik pH'larda 0.1g bentonitle ortalama 10 dakika çalkalandı. Bu süre sonunda karışım santrifüjlenerek bentonit ve çözelti ayrıldı. Çözeltide adsorplanmayan metal konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Adsorplanan metaller değişik konsantrasyonlarda, değişik eluentlerle elue edildi. Elue edilen metal konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü.

Optimum çalkalama süresinin tayini için optimum pH'ta, oda temperaturünde 1 dakika ile 10 dakika arasında referans çözeltiler ve 0.1g bentonit çalkalanarak, çalkalama süreleri denendi ve elementlerin adsorpsiyonu için gerekli minimum süre bulundu.

Daha sonra, bir inorganik iyon değiştirici olan bentonitin yüksek temperaturde adsorpsiyon özelliğini incelemek amacıyla, 150°C ve 600°C'de tutulmuş bentonit örnekleri referans çözeltilerle optimum çalkalama süresinde çalkalandı ve adsorplanmayan elementler alevli AAS ile ölçüldü. Adsorplanan metaller de uygun elusyon çözeltileri ile geri kazanılmaya çalışıldı.

Ayrıca bentonitin adsorpsiyon kapasitesi de bu metotla belirlendi. Bunun için 10mL 20mg/L Cu<sup>2+</sup> çözeltisi 0.3g bentonit ile 1 dakika çalkalandı. Bakır(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi de hesaplandı.

### 6.3.2. Kolon Metodu

Bu metottan önce, cam bir beher içinde 0.3 g bentonit, hidroklorik asit ve destile suyla karıştırıldı. Bentonitin şişmesi için bir süre bekletildi. Kolon içinde şişme sonucu yoğun bir istiflenme meydana gelmemesi için bu işlem kolonun dışında yapıldı. İki saat sonra, bu çözelti uniform bir kolon oluşturmak için 0.7cm çapında ve 10cm yüksekliğinde, dibinde hidroklorik asitle yıkanmış cam pamuk bulunan kolona hızla boşaltıldı. Fazla su kolondan boşaltıldıktan sonra, bentonitin üzerine cam pamuğu yerleştirildi ve kolon destile su ile birkaç kez yıkandı. Referans çözeltilerin pH'ları 0.1M NaOH ve HCl ile optimum pH'a ayarlanarak dakikada 10mL çözelti kolondan geçirildi. Adsorplanan metaller 10mL 2mol/L hidroklorik asit veya 0.1mol/L EDTA ile elue edildikten sonra alevli AAS ile tayin edildi. Çalışılan bütün metaller için kantitatif adsorpsiyon olduğu görüldü.

Kolon akış hızı etkisi için, 1mL/dk–30mL/dk arasında farklı akış hızları denenmiş olup %100 geri kazanma verimiyle en iyi akış hızı ve elue hızı bulundu.

Gerçek numunelerde analiz yapılacağı düşünülerek, içerisinde NaCl matriksi bulunan çözeltiler ile çalışıldı. Bu amaçla içinde, 100'er µg Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri bulunan 500 mL (w/v) %0.5'lik NaCl çözeltisi optimum pH'a ayarlandıktan sonra kolondan geçirildi. Adsorplanan metal konsantrasyonu, kolondan geçen çözeltide kalan metal konsantrasyonunun alevli AAS ile ölçülmesinden sonra tespit edildi.

Ayrıca bentonitin Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarına karşı davranışını incelemek amacıyla 10mL 5µ Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> içeren çözeltiler kolondan geçirildi. Çözeltide adsorplanan konsantrasyonlar alev fotometresi ile ölçüldü. Ölçümler sonucunda bentonitin bu iyonları adsorplamadığı gözlemlendi.

Çok düşük metal konsantrasyonuna sahip gerçek numune çözeltileri ile analiz yapılacağı düşünülerek, uygulanabilir maksimum çözelti hacmini belirlemek amacıyla, 250mL, 500mL, 1000mL hacimlerinde, element konsantrasyonu 0.4mg/L, 0.2mg/L, 0.1mg/L, 0.05 mg/L olan çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler optimum şartlarda (pH 4, akış hızı 10mL/dk, adsorban miktarı 0.3g, elusyon çözeltileri 2mol/L HCl ve 0.1mol/L EDTA) kolondan geçirilerek adsorplanan elementler elue edildi.

Optimum deneysel şartlar belirlendikten sonra çok düşük metal konsantrasyonuna sahip gerçek numuneler zenginleştirilerek analizleri yapıldı.

### 6.3.3. Sistematik Anyon Analizi [127]

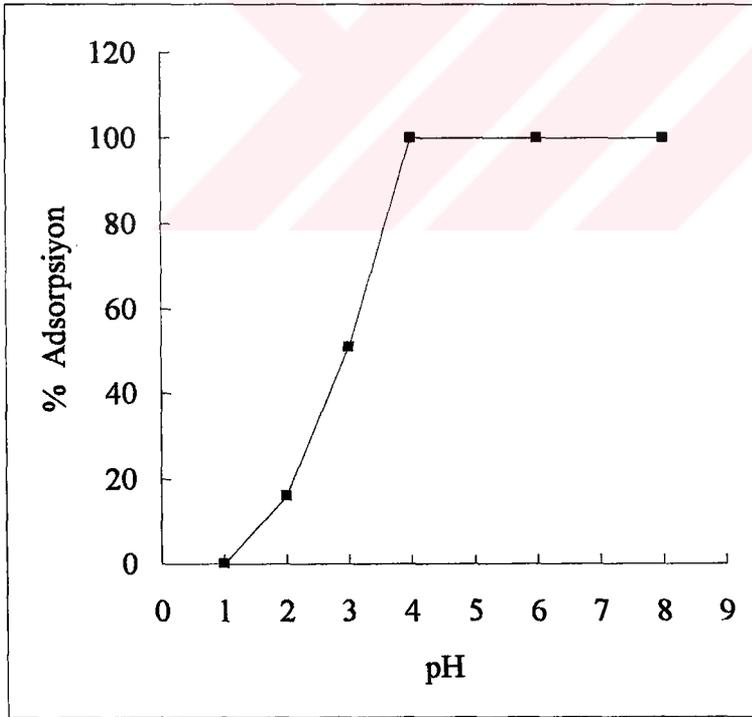
Bentonitin anyon adsorpsiyonunu incelemek amacıyla aktifleştirilmiş bentonit örneğinden uygun miktar alınarak kalitatif sistematik anyon analizi uygulandı. Önce  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  anyonlarını içeren çözelti ile bentonit bir süre çalkalandı ve ardından santrifüjlenerek bentonit ve çözelti ayrıldı. Sonra adsorplanan anyonları bulmak amacıyla çözeltilere:

- $\text{CO}_3^{2-}$  anyonu için asidik ortamda  $\text{KClO}_3$ ,
- $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonları için hafif bazik ortamda  $2\text{mol/L Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,
- $\text{CrO}_4^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonları için hafif bazik ortamda  $1\text{mol/L Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  anyonu için hafif bazik ortamda  $1\text{mol/L Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,
- $\text{Cl}^-$  anyonu için doymuş  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ;
- $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  anyonları için sırasıyla asidik ortamda  $\text{NaNO}_2$ , karminik asit ve demir(II)sülfat ilave edildi. Daha sonra herbir anyon prosedüre uygun şekilde kalitatif olarak analizlendi.

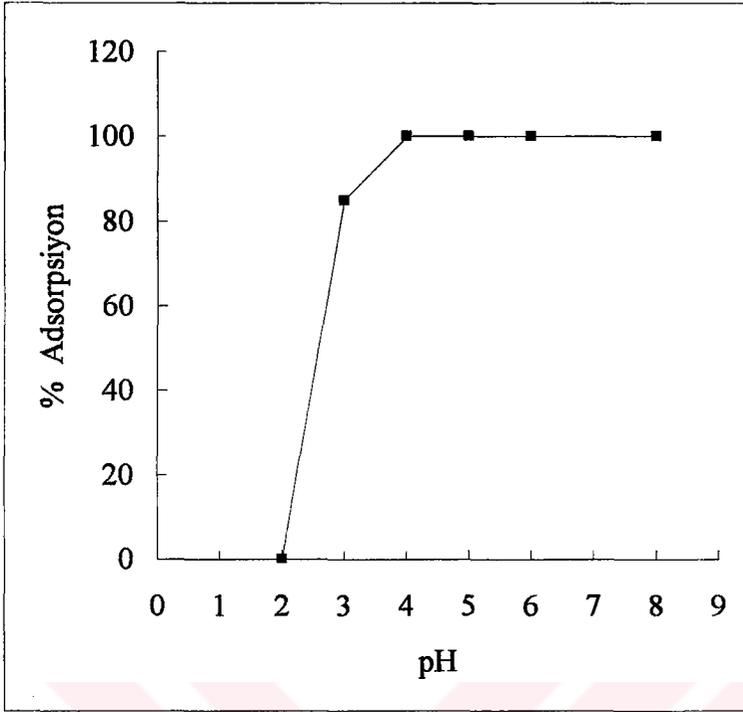
## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Edirne ili Enez ilçesi yakınında yer alan bentonit yatağından temin edilen aktifleştirilmiş bentonit örneği, bakır, kadmiyum, kobalt, demir, mangan, nikel ve çinko elementlerinin alevli AAS ile tayin öncesinde zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Bentonit üzerinde elementlerin adsorplanması için batch ve kolon metotları uygulanmıştır.

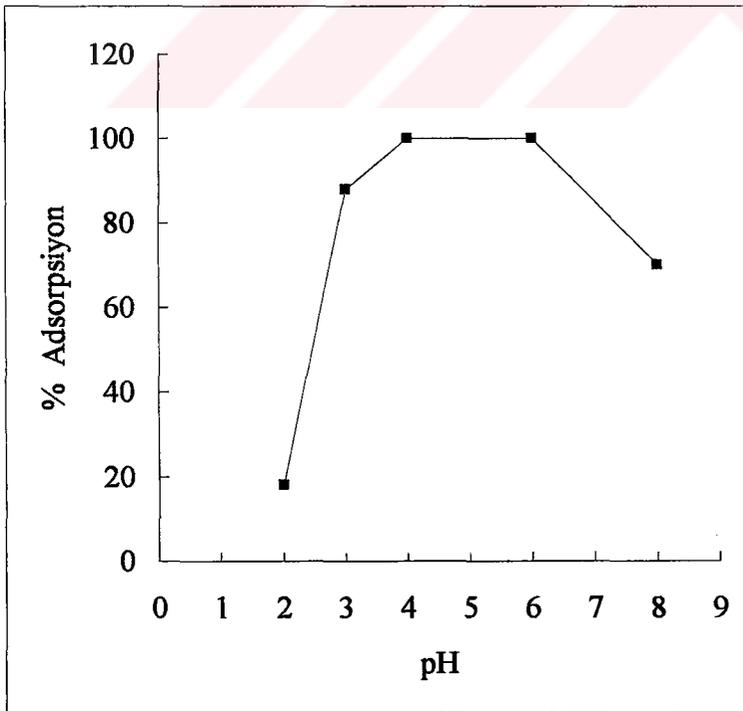
Batch metoduna göre, Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementlerinin bentonit üzerinde adsorpsiyonuna pH'ın etkisi sırasıyla, Şekil 7.1-7.7'de gösterilmiştir.



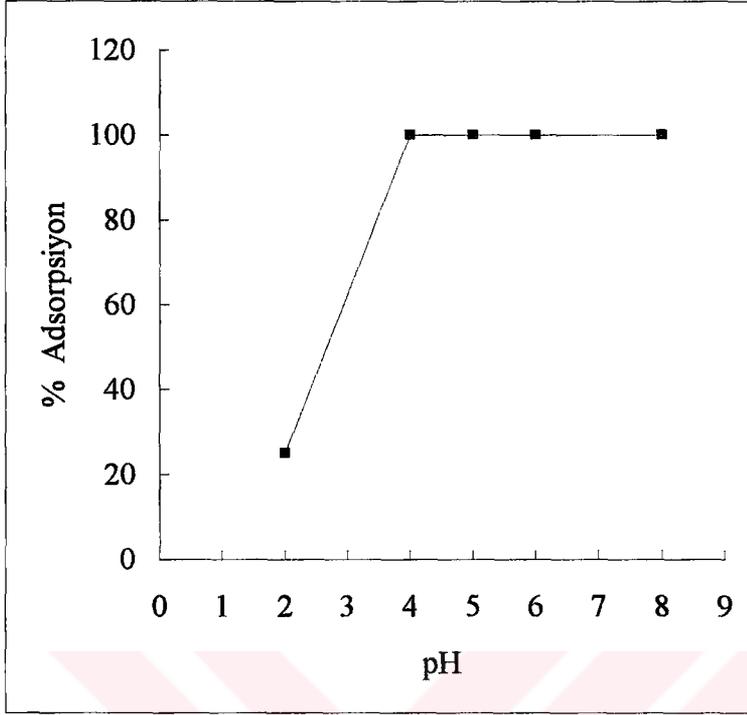
Şekil 7.1. Bentonit üzerinde Cu elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



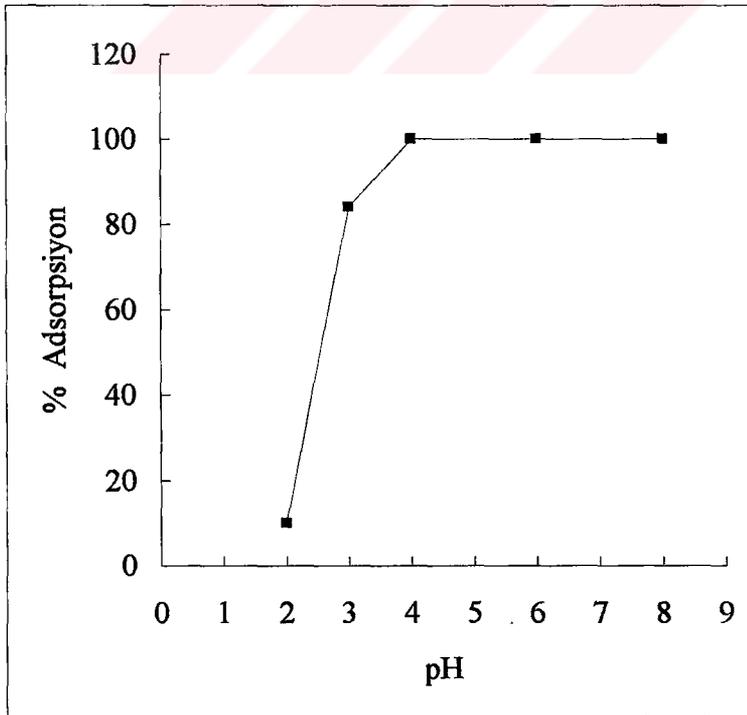
Şekil 7.2. Bentonit üzerinde Cd elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



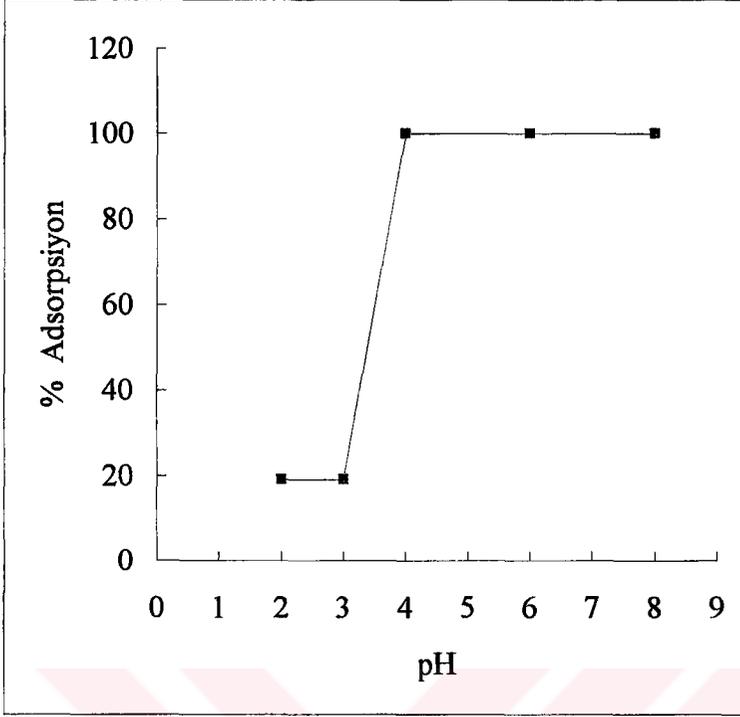
Şekil 7.3. Bentonit üzerinde Co elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



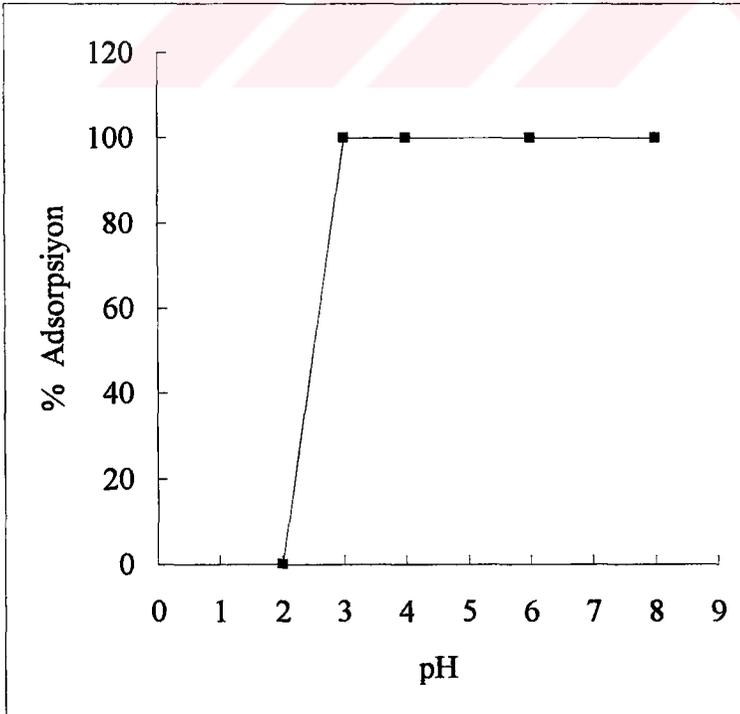
Şekil 7.4. Bentonit üzerinde Fe elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



Şekil 7.5. Bentonit üzerinde Mn elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



Şekil 7.6. Bentonit üzerinde Ni elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.



Şekil 7.7. Bentonit üzerinde Zn elementinin adsorplanmasında pH'ın etkisi.

Bu sonuçlara göre Zn  $pH \geq 3$ 'te, diğer elementler ise  $pH \geq 4$ 'te bentonit üzerinde %100 adsorbe olmuşlardır. Geniş bir pH aralığında (pH 3-8) adsorpsiyonun olması gerçek numune çözeltilerinin analizinde avantaj sağlar. Çok hassas pH ayarı gerek-meyeceğinden zamandan ve kimyasal maddelerden tasarruf edilebilir. Elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde, endüstriyel atıkların çoğunun asidik özellik göstermesi ve bazik ortamda bu elementlerin hidroksitleri şeklinde çökmeleri ihtimali gözönüne alınarak çalışma ortamının asidik bölge olmasına karar verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda çalışılan tüm elementler için optimum pH 4 olarak belirlendi.

Daha sonra adsorplanan metal konsantrasyonları 10'ar mL değişik konsantras-yonlarda hidroklorik asit, nitrik asit ve EDTA ile elue edildi. Hidroklorik asit, nitrik asit ve EDTA'nın değişik konsantrasyonlarının geri kazanma verimine etkisi Tablo 7.1'de verilmiştir.

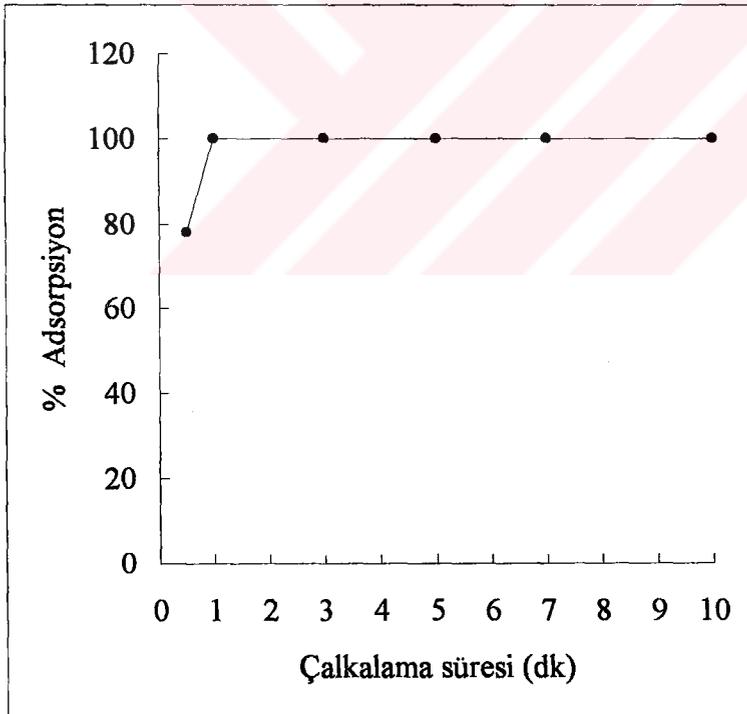
**Tablo 7.1.** Eluent cinsi ve değişik konsantrasyonlarının geri kazanma verimine etkisi.

Eluent	% Geri Kazanma*						
	Cu	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Zn
<b>HCl</b>							
2mol/L	100±0.1	79±0.2	74±0.4	72±0.2	100±0.1	70±0.6	100±0.4
4mol/L	74±0.6	63±0.5	100±0.2	84±0.7	86±0.2	75±0.9	73±0.2
<b>HNO<sub>3</sub></b>							
2mol/L	81±0.3	80±0.2	86±0.8	57±0.2	60±0.2	27±0.1	33±0.6
4mol/L	87±0.2	70±0.2	92±0.4	68±0.3	62±0.9	38±0.2	40±0.2
<b>EDTA</b>							
0.1mol/L	62±0.4	99±0.1	100±0.2	100±0.1	100±0.2	60±0.2	78±0.8

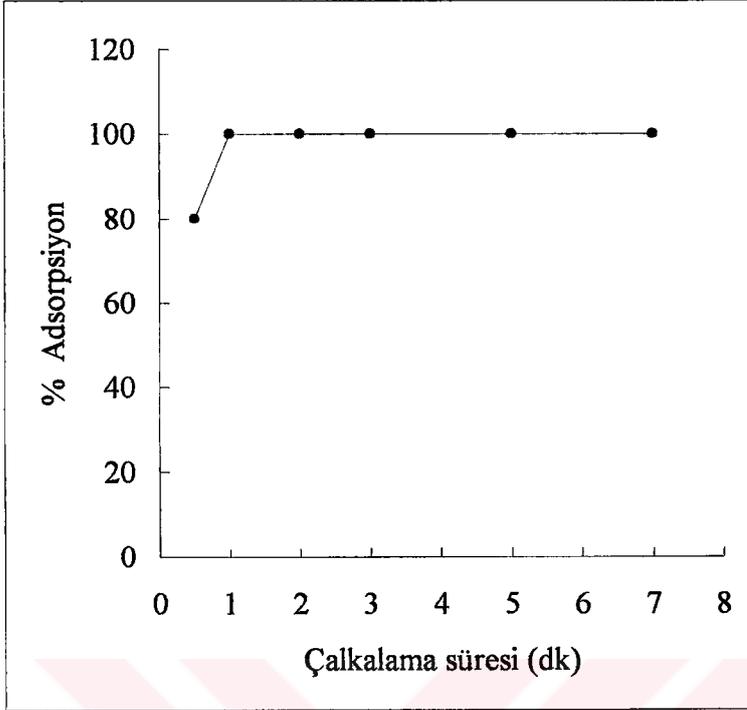
\* %95 güven aralığında üç deneme.

Bu verilere göre, Cu ve Zn 2mol/L HCl ile, Co 4mol/L HCl ve 0.1mol/L EDTA ile, Cd, Fe ve Mn 0.1mol/L EDTA ile %100 geri kazanılırken, Ni 4mol/L HCl ile ancak %75 verimle geri kazanılabilmektedir.

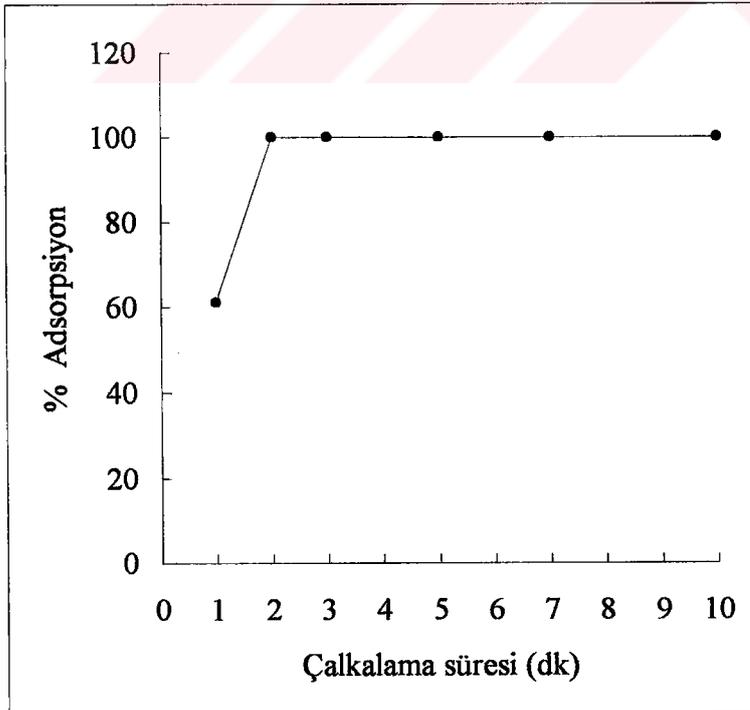
Batch metodunda adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri de çalkalama süresidir. pH 4'te, oda sıcaklığında, bentonit ile herbir metalin standart çözeltileri çalkalanarak 1-10 dakika arasında çalkalama süreleri denenmiş ve elementlerin adsorpsiyonu için minimum süre bulunmuştur. Sonuçlar Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için sırasıyla Şekil 7.8-7.14'de gösterilmiştir.



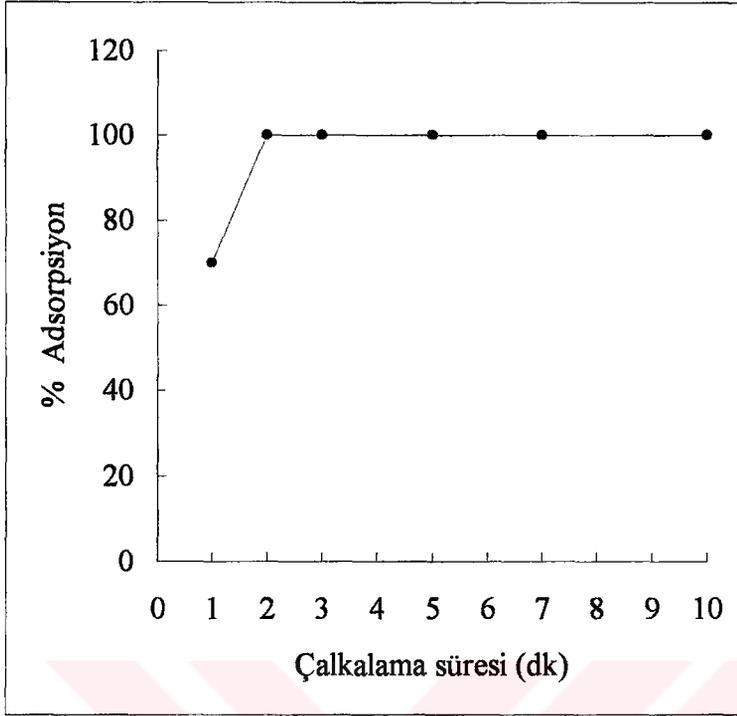
Şekil 7.8. Bakır elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



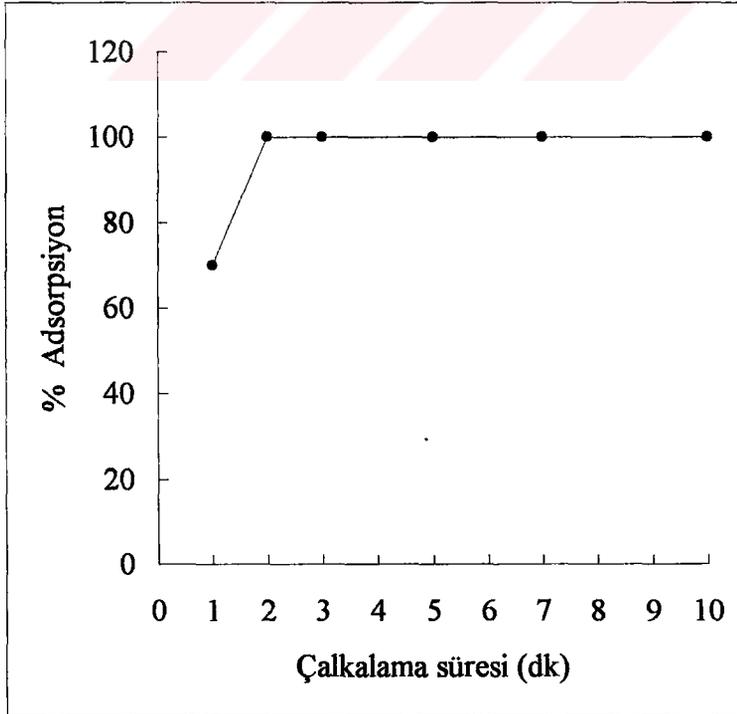
Şekil 7.9. Kadmiyum elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



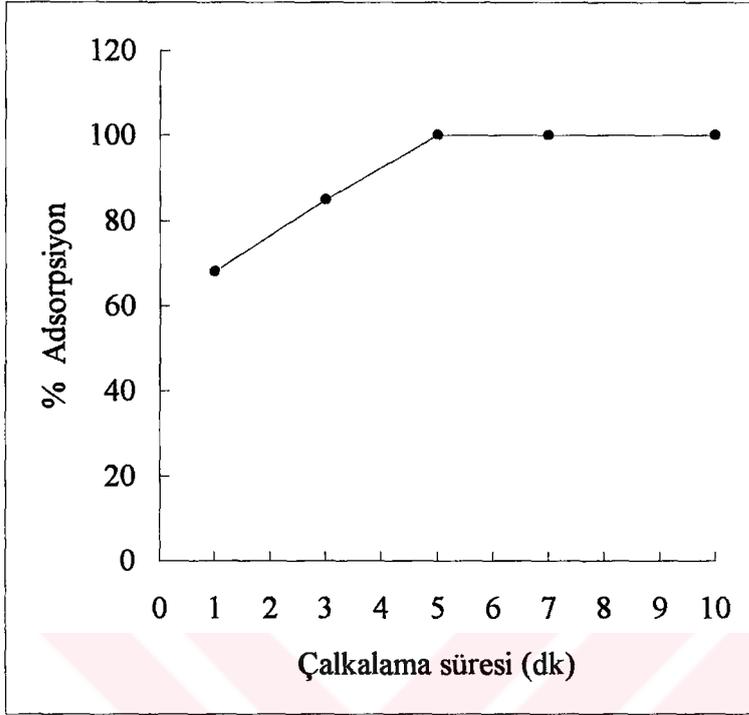
Şekil 7.10. Kobalt elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



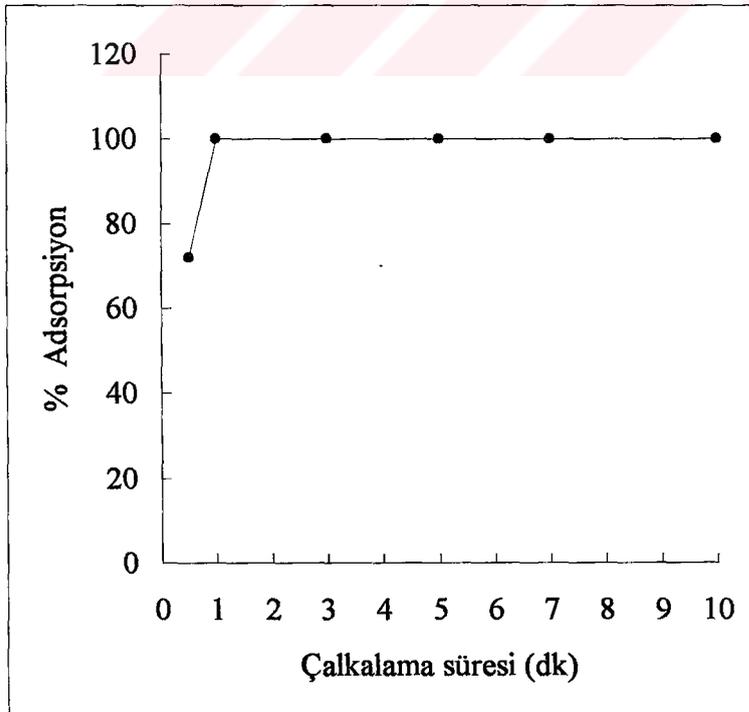
Şekil 7.11. Demir elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 7.12. Mangane elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 7.13. Nikel elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 7.14. Çinko elementinin adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.

Bu verilere göre Cu, Zn, Cd'un batch metoda göre bentonit üzerinde adsorpsiyonu için 1 dakika yeterli olurken, bu süre Co ve Fe için 2 dakika ve Ni için de 5 dakika olarak bulunmuştur. Bu durumda tüm elementlerin adsorpsiyonu için optimum çalkalama süresi 5 dakikadır. Ancak belli element için bu süre daha kısa tutulabilir. Beş dakika özellikle kil tipi doğal adsorbanlar için oldukça kısa bir süredir. Literatüre göre[43,44] bazı kil türlerinde %100 adsorpsiyon için günlerce çalkalama gerektiği bildirilmiştir.

İnorganik iyon değiştiricilerin, organik iyon değiştiricilere göre yüksek temperature daha dayanıklı oldukları bilinmektedir[102]. Yapılan denemeler sonucu 150°C'ye ısıtılmış (220°C'lik etüvde) bentonit örnekleri, ısıtılmamış bentonit örnekleri ile aynı sonuçları vermiştir. Batch metoda göre yapılan denemelerde elementlerin bentonit üzerinde adsorplanma ve geri kazanma değerleri bu sıcaklık için bu elementlere göre aynı kalmıştır. 600°C'ye ısıtılmış bentonit örneğinde ise Cu ve Ni için aynı işlemler tekrarlanmış ve Cu için %100 adsorplanma  $pH \geq 6$  olarak değişirken, Ni için yine  $pH \geq 4$  olarak bulunmuştur. Geri kazanma verimleri ise Cu için 2mol/L HCl ile %66 ve 0.1mol/L EDTA ile %56 ve Ni için de 2mol/L HCl ile %74, 4mol/L HCl ile %80 ve 0.1mol/L EDTA ile %50 şeklindedir. Görülüyor ki sonuçlar ısıtılmamış örneklere göre düşmüştür. Bunun nedeni tabakalar arasından (bu sıcaklık için) katyonların ayrılması olabilir.

Yapılan kapasite çalışmaları sonucu bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi bakır iyonuna göre 0.22mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu kapasite endüstriyel kullanımlar için, düşük bir kapasite olmasına rağmen, bentonit, bol miktarda kolay temin edilebilen ve basit bir şekilde temizlenebilen (2mol/L, 4mol/L hidroklorik asit ile bol bol yıkanarak) bir madde olduğu için tercih edilebilir. Ancak bolluğu nedeniyle endüstriyel kullanımlarda hiç temizlemeye gerek kalmadan kullanılması düşünülebilir. Bunun dezavantajı, toksik eser element toplayan bentonitin çevre kirliliğine neden olmadan biriktirilmesidir. Bu durum bütün arıtma sistemlerinde (metaller için) ortaya çıkan bir problemdir.

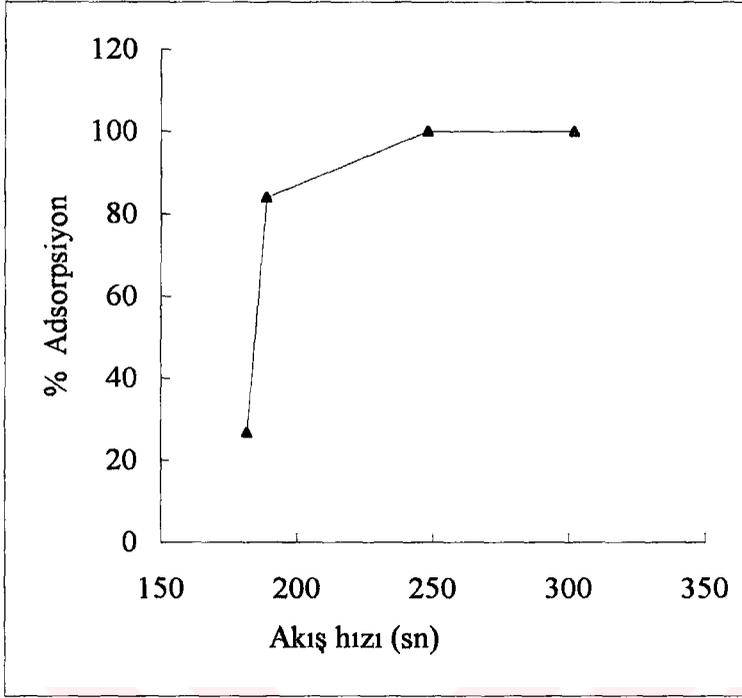
Bir katı cismin, bünyesine su aldığı veya diğer bir ifade ile ıslandığında, görünür homojenliğini kaybetmeden hacminin büyümesine *şişme* denir. Genel olarak bütün katılar, geniş spesifik yüzey içerirler. Kolloidlerin su almasıyla, kil taneciklerinin

birini itmesi\* sonucu ortaya çıkan şişmenin dışında, kil minerallerinin kristal üniteleri arasındaki boşluklara suyun girmesiyle de genişleme meydana gelebilmektedir. Bu yüzden tam ıslanma halinde şişme yeteneği, spesifik yüzey, kation değiştirme kapasitesi, adsorbe iyonların çeşidi ve bağlanma derecesi (kationun değeri, çapı, hidrasyonu) gibi faktörler tarafından belirlenir. Islanma sonucu 1:1 tipi kil minerallerinden kaolinit yok denecek kadar az şişer. Buna karşılık genişleyen kafes yapılı kil mineralleri (2:1)(smektit grubu) büyük ölçüde şişerler. Bu açıdan, bentonite (smektit grubu) kolon yöntemi uygulanabilmiş ve şişmenin tam olması için geniş ve ince bir kolon hazırlanarak optimum kolon şartları incelenmiştir. pH 4'te tüm metallerin standart çözeltileri kolondan geçirilerek adsorplanan metallerin miktarı, elue edildikten sonra alevli AAS ile ölçümleri sonucu batch metoda göre yapılan denemeler ile aynı bulunmuştur. Bu da bentonitin endüstriyel kullanımını açısından pozitif bir sonuçtur (özellikle atık su arıtma tesislerinde). Fakat bentonitin suyla muamelesi sonucu şişmesi nedeniyle su geçirgenliği azalacağından, bentonit kolonlarının ince tabaka halinde hazırlanması gerekmektedir.

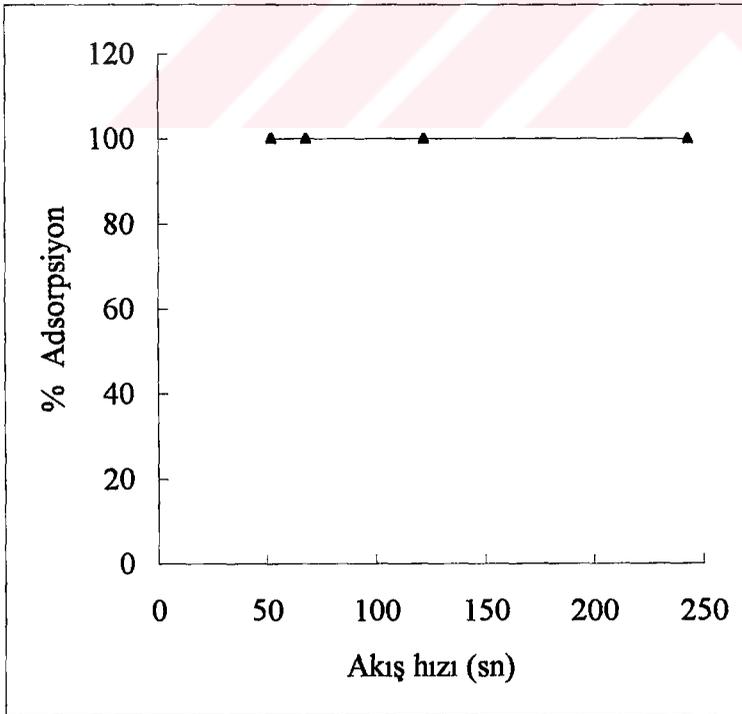
Kolonda bentonitin adsorpsiyon süresi de ayrıca denenmiş olup, bu amaçla farklı akış hızları denenmiş ve Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için sırasıyla, kantitatif adsorpsiyonun gerçekleştiği minimum akış hızları 2.4mL/dk, 11.6mL/dk, 4.6mL/dk, 10mL/dk, 8.7mL/dk, 4.6mL/dk ve 3.3mL/dk olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Şekil 7.15-7.21'de gösterilmiştir.

---

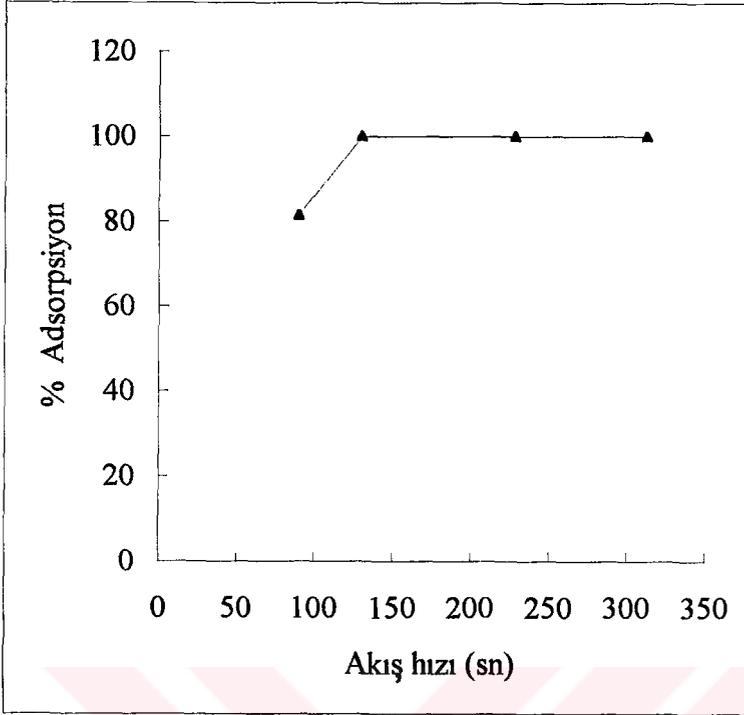
\*Bir kil süspansiyonu içinde Brown hareketi yapmakta olan iki kil taneciği karşılaştığında, bunların elektrik çift tabakaları birbiri üzerine bindiği takdirde, Coulomb yasasına uygun olarak (iyonların birbirini çekmesinin aksine) doğan kationlar arası bir itici kuvvet kil taneciklerini (kolloidleri) birbirinden uzaklaştırmaya çalışır.



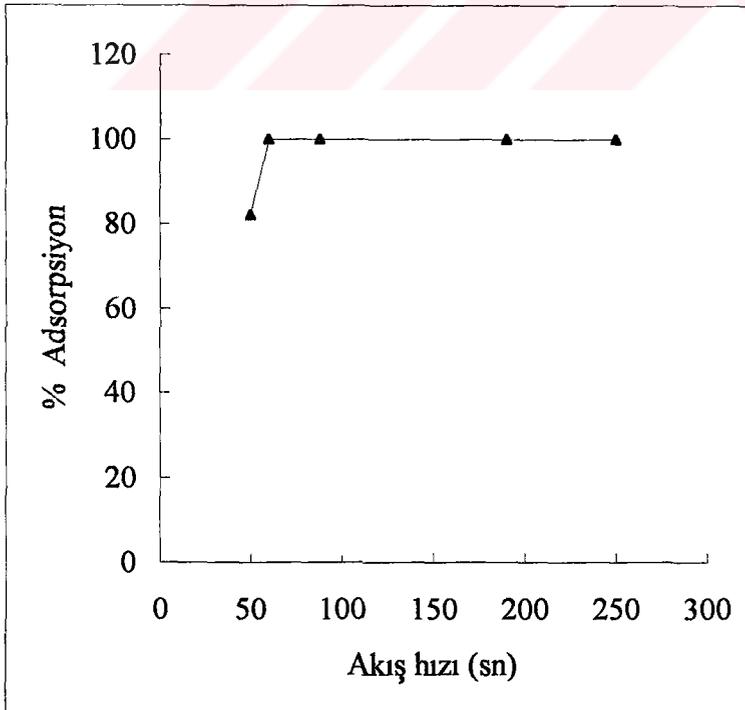
Şekil 7.15. Bakır elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



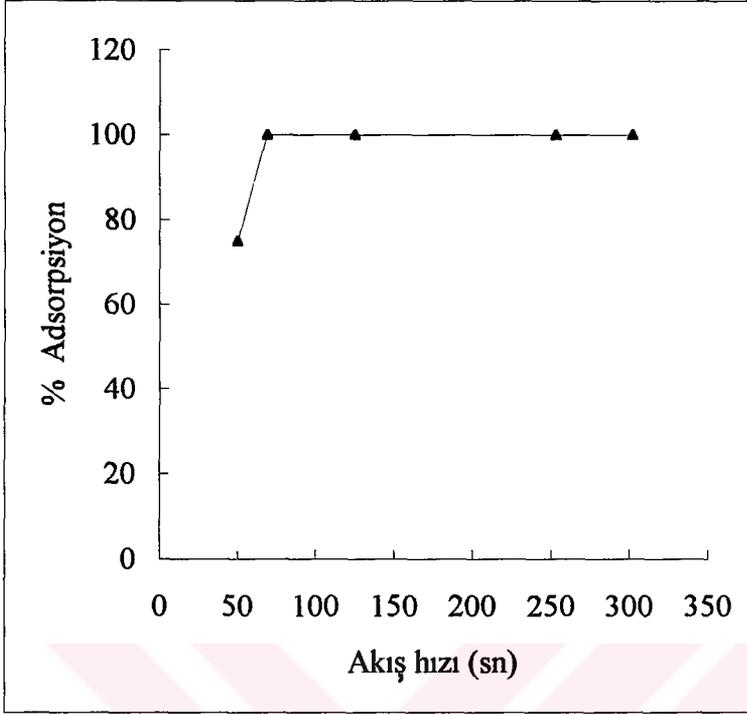
Şekil 7.16. Kadmiyum elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



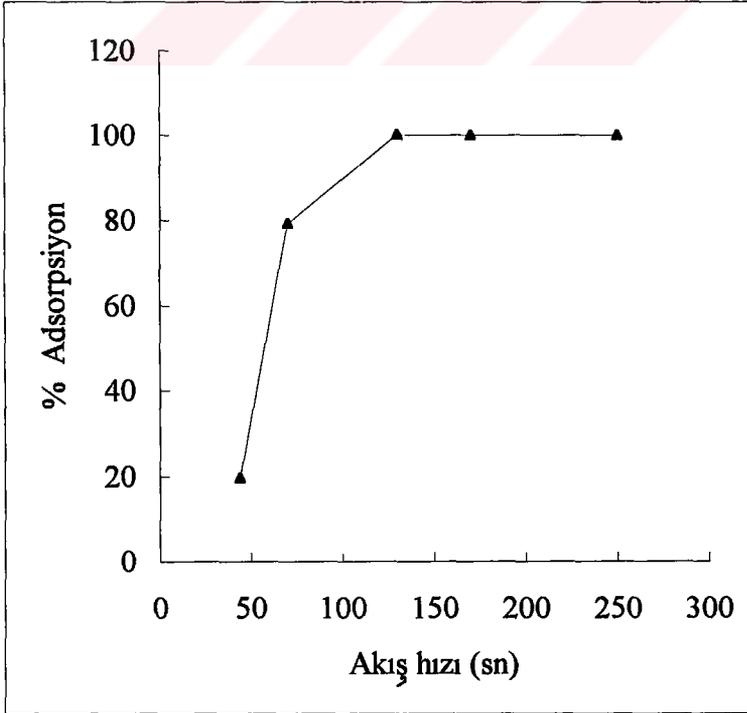
**Şekil 7.17.** Kobalt elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



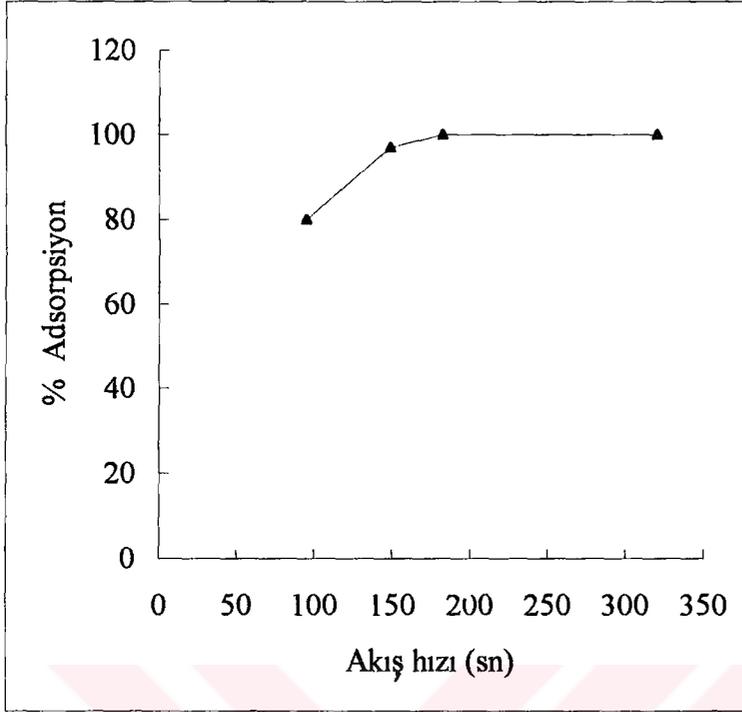
**Şekil 7.18.** Demir elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



Şekil 7.19. Mangan elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



Şekil 7.20. Nikel elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.



Şekil 7.21. Çinko elementinin adsorplanmasında kolon akış hızının etkisi.

Tablo 7.2. Cu, Cd, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için adsorpsiyona NaCl etkisi.

0.3g bentonit, pH 4, çözelti hacmi 500mL.

Element	Element miktarı ( $\mu$ g)	Adsorpsiyon* (%)
Cu	100	100 $\pm$ 1.2
Cd	100	98 $\pm$ 1.5
Co	100	98 $\pm$ 2.5
Fe	100	99 $\pm$ 3.8
Mn	100	98 $\pm$ 2.9
Ni	100	97 $\pm$ 3.2
Zn	100	100 $\pm$ 1.8

\* %95 güven aralığında üç deneme.

Kolon yöntemi kullanılarak elementler, sodyum klorür varlığında bile adsorplanabilir. Bu amaçla yapılan denemeler sonucunda bulunan herbir elemente ait adsorpsiyon değerleri Tablo 7.2’de verilmiştir.

Çok düşük metal konsantrasyonuna sahip gerçek numune çözeltileri çalışmak amacıyla maksimum uygulanabilir çözelti hacmi belirlendi. Bunun için yapılan denemeler sonucunda (Tablo 7.3) 1000mL çözeltiyle bile geri kazanma veriminde fazla kaybın olmadığı görüldü. Normal olarak tayin edilemeyen 0.1mg/L’lik bir konsantrasyonun, 20 kat zenginleştirme ile yaklaşık 1.6mg/L (%80) bulunması, alevli AAS ile tayin edilebileceğini gösterdi.

**Tablo 7.3.** Cu, Co ve Mn elementlerinin geri kazanılmasında çözelti hacminin etkisi.  
bentonit 0.3g, pH 4, eluent hacmi 50 mL, eluent 2mol/L HCl.

Çözelti hacmi (mL)	Element konsantrasyonu (mg/L)	% Geri kazanma		
		Cu	Co	Mn
250	0.4	98	94	85
500	0.2	96.3	92.5	83
1000	0.1	99	91.7	80
1000	0.05	98.2	91.0	76.5

Yapılan tüm çalışmalar sonrasında gerçek numunelerle uygulamaya geçildiğinde, optimum koşullarda çalışılan eser elementler için bulunan sonuçlar Tablo 7.4’te sunulmuştur.

**Tablo 7.4.** Yeraltı ve fabrika atık suyu numunelerinde eser element analiz sonuçları.  
bentonit 0.3g, pH 4, numune hacmi 250mL, eluent hacmi 10mL, eluent  
2mol/L HCl.

Element	Yeraltı suyu (mg/L)*	Fab.atık suyu (mg/L)*
Cu	$0.042 \pm 3 \times 10^{-3}$	$0.00 \pm 0.0$
Cd	-	$0.00 \pm 0.0$
Co	-	-
Fe	$0.054 \pm 5 \times 10^{-3}$	$0.174 \pm 7 \times 10^{-2}$
Mn	$0.038 \pm 9 \times 10^{-3}$	$0.082 \pm 2 \times 10^{-3}$
Ni	-	$1.415 \pm 9 \times 10^{-2}$
Zn	$0.006 \pm 1 \times 10^{-3}$	$1.512 \pm 8 \times 10^{-2}$

\* %95 güven aralığında üç deneme.

Literatüre göre kil minerallerinin anyon adsorpsiyonu özelliği gösterdiği bilinmektedir[128]. Killerin bir özelliği olan anyon adsorpsiyonunu incelemek amacıyla yapılan denemeler sonucunda, bentonitin  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  anyonlarını adsorpladığı gözlemlendi.

Sonuç olarak, aktifleştirilmiş formdaki Enez bentoniti, bakır, kadmiyum, kobalt, demir, mangan, nikel ve çinko elementlerinin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında, düşük adsorpsiyon kapasitesine rağmen kolaylıkla temizlenmesi bol ve ucuz olarak temin edilmesi,  $\text{pH} \geq 4$  gibi geniş bir aralıkta, 5 dakika gibi bir kısa bir sürede elementleri kantitatif adsorbe etmesi ve HCl, EDTA gibi kolay bulunabilen çözeltilerle elementlerin kantitatif geri kazanılabilmesi açısından pratikçe uygulanabilen iyi bir adsorbandır.

**KAYNAKLAR**

- [1] **Öner, F., Sayarlan, M., Kapur, S.**, 1999, 9. Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul.
- [2] **Bahtiyar, M.**, 1996, T.Ü. Tekirdağ Ziraat Fak. Yayın No: 260.
- [3] **Sağlam, M.T.**, 1994, Toprak Kimyası, T.Ü. Tekirdağ Ziraat Fak. Yayın No: 190.
- [4] **Condra, G.E.**, 1908, Geology and Water Resources of a Portion of the Missouri River Valley in North Western Nebraska Geol. Surv., Water-Supply Pap., 215, 59.
- [5] **Hewitt, D.F.**, 1917, The Origin of Bentonite, J. Wash. Acad. Sci., 7, 196-198.
- [6] **Wherry, E.T.**, 1917, Clay Derived From Volcanic Dust in the Pierre of South Dakota, J. Wash. Acad. Sci., 7, 576-583.
- [7] **Ross, C.S. and Shannon, E.V.**, 1926, Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties, J. Am. Ceram. Sci., 9, 77-96.
- [8] **Wright, P.C.**, 1968, Meandu Creek Bentonite, J. Geol. Soc. Aust., 155, 347-350.
- [9] **Hagner, A.F.**, 1939, Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast, Am. Mineral, 24, 67-108.
- [10] **Asquith, D.O.**, 1974, Sedimentary Models, Cycles and Deltas, Upper Cretaceous, Wyoming, AAPG Bull., 58, 2274-2283.
- [11] **Doğan, U., Doğan, M.**, 1999, Smektit Tabaka Arası Katyon Değişimleri ile Delta'nın Zaman ve Mekan İçindeki Hareket İlişkileri, 9. Ulusal Kil Sempozyumu.
- [12] **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.
- [13] **Dittler, E. and Kirnbauer, F.**, 1933, The Bentonite Occurrence at Tomesti, Rumania 2. Prakt. Geol., 41, 121-127.
- [14] **Avakyan, G.S.**, 1968, Formation Conditions of the Sarigyukh Bentonite Clay, Izv. Akad. Nauk, Arm. SSR, Nauki Zemle, 21, 45-52.
- [15] **Andreatta, C.**, 1952, On the Origin of Montmorillonite Clays by Hydrothermal Action in Italy Int. Geol. Congr., 18, 149-161.
- [16] **Cavinato, A.**, 1957, Geology and Genesis of Some Italian Bentonites, Acad. Nazionale dei Lincei, Rome, 23, 10.

- [17] **Belyankin, D.S.**, 1950, Petrographic Study of Askan Clay, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 2, 33-44.
- [18] **Bordas, A.F.**, 1943, Contribution to the Knowledge of Bentonites in Argentina, *Serv. Geol. Min., Estud. Espec.*, 15, 60.
- [19] **Masui, J. and Shoji, S.**, 1970, Formations of Clay Minerals From Pumice in Volcanic Ash Soils of Japan, *Nendo Kagaku*, 9, 29-33.
- [20] **Siddiquie, N.N. and Bahi, D.P.**, 1965, Geology of the Bentonite Deposits of the Barmer District, *Rajasthan Mem. Geol. Surv. Indi*, 96, 96.
- [21] **Papke, K.G.**, 1969, Montmorillonite Deposits in Nevada, *Clays and Clays Min.*, 17, 221-222.
- [22] **Harder, M.**, 1972, Role of Magnesium in the Formation of Smektit Minerals, *Chem. Geol.*, 10 31-39.
- [23] **Millot, G.**, 1970, *Geology of Clays*, Springer, New York, 429.
- [24] **Chamley, H. and Millot, G.**, 1972, Neoformation of Montmorillonite From Diatom and Ashes in the Marine Sediments of Santorin, *C.R. Acad. Sci., Ser. D.*, 74, 1132-1134.
- [25] **Grim, G., Güven, N.**, 1978, *Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, New York, 24, 5.
- [26] **Greene-Kelly, R.**, 1953, The Identification of Montmorilloinds in Clay, *J. Soil Sci.*, 4, 233-237.
- [27] **Ross, C.S. and Hendriks, S.B.**, 1945, Minerals of the Montmorillonite Group. *U.S. Geol. Surv.*, 205-B, 23-79.
- [28] **Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K. and Fujita, T.**, 1991, Smectites in the Montmorillonite-Biedellite Series, *Clay Minerals*, 26, 359-369.
- [29] **Grim, R.E.**, 1968, *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill, New York, N. Y., 596.
- [30] **Heystek, H.**, 1963, Hydrothermal Rhyolitic Alteration in the Castle Mountains, California, *Clays and Clays Minerals*, 11, 158-168.
- [31] **Yeniyol, M.**, 1993, Enez(Edirne) Bentonitinin Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu, III. Ulusal Kil Sempozyumu, *Bildiriler*, 123-127.
- [32] **Saywell, L.G.**, 1935, The Bentonite Process of Clarifying Wine. *Calif. Wine Rev.*
- [33] **Silva, F.J.**, 1948, Colloidal Bentonite as a Clarifying agent, *Sugar J.*, 43.
- [34] **Hauser, E.A.**, 1955, *Silicic Science* Van Nostrand, Princeton, N. J.

- [35] Gündüz, U., Makasçioğlu, Y. F., Kabakçı, E., 1999, 9. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler, 131.
- [36] Mellah, A. and Chgrouche, S., 1997, The Removal of Zinc From Aqueous Solutions by Natural Bentonite, *Wat. Res.*, 31, 621-629.
- [37] Kozar, S., Bilinski, H., Branica, M. and Schwuger, M.J., 1992, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on Bentonite Under Estuarine and Seawater Conditions, *The Science of the Total Environment*, 121, 203-216.
- [38] Boualia, A., Mellah, A., Aissaoui, T.T., Menacer, K. and Silem, A., 1993, *Applied Clay Science*, 7, 431-445.
- [39] Khan, A.S., Rehman, R., Khan, M.A., 1996, Sorption of Cobalt on Bentonite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 207, 19-37.
- [40] Paradas, G.E, Sanchez, V.M., Campo, G.A., 1993, Influence of the Physiscal-Chemistry Properties of an Acid-Activated Bentonite in the Bleaching of Oil, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 57, 213-216.
- [41] 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.
- [42] Bilinski, H., Kozar, S., Plavsic, M., Kwokal, Z. and Branica, M., 1991, Trace Metal Adsorption on Inorganic Solid Phases Under Estuarine Conditions, *Marine Chemistry*, 32, 225-233.
- [43] 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.
- [44] Puls, R.W. and Bohn, H.L., 1988, Sorption of Cadmium, Nickel and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1289-1292.
- [45] Çoban, F. and Ece, Ö.I., 1999, Fe<sup>3+</sup>-Rich Montmorillonite-Biedellite Series in Ayvacık Bentonite Deposit, *Clays and Clays Minerals*, 47, 2, 165-173.
- [46] Campbell, G.D., Galicia, H.F. and Schindler, P.W., 1987, Binding of Cadmium by Montmorillonite-Humic Acid Mixtures: Miscible-Displacement Experiments, *Aust. J. Soil. Res.*, 25, 391-403.
- [47] Freedman, Y.E., Ronen, D. and Long, G.L., 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2270-2277.

- [48] Mizuike, A., 1982, *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag Berlin.
- [49] Gutzeit, M., 1879, *Pharm. Ztg.*, 24, 263.
- [50] Marsh, J., 1836, *Edinburg New Phill. J.*, 21, 229.
- [51] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dbycynski, R., 1982, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, John Wiley and Sons, New York.
- [52] Yoe, J.H. and Koch, H.J., 1957, *Trace Analysis*, Wiley, New York.
- [53] Rodden, C.J., 1950, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Mc-Graw Hill, New York.
- [54] Alimarin, I.P., 1965, *Methods for Analysing High Purity Materials*, Moscow.
- [55] Kaiser, H., 1973, *Pure Appl. Chem.*, 34, 35.
- [56] Minczewski, J., 1962, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 34, 123.
- [57] Silvey, W.D. and Brennan, R., 1962, *Anal. Chem.*, 34, 784.
- [58] Bekaroğlu, Ö., Gül, A., Tan, N., 1987, *Analitik Kimya Teori ve Problemler*, İstanbul.
- [59] Skoog, D.A., West, M.D., 1982, *Fundamentals of Anal. Chem.*
- [60] Cheng, K.L., 1961, *Anal. Chem.*, 33, 783.
- [61] Hulanicki, A., 1962, *Talanta*, 9, 549.
- [62] Marczenko, Z., 1975, *Spectrophotometric Determination of Elements*, Chicster.
- [63] Perrin D.D., 1970, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, New York.
- [64] Robertson, D.E., 1968, *Anal. Chem.*, 40, 1067.
- [65] Sandel, E.B., Onishi, H., 1978, *Photometric Determination of Traces-of Metals-General Aspects*, Wiley, New York.
- [66] Masee, R. et al., 1981, *Anal. Chim. Acta*, 127, 181.
- [67] Issaq, H.J. and Zielinski, W.L., 1974, *Anal. Chem.*, 46, 1328.
- [68] Majer, J.R. and Khalil, S.E.A., 1981, *Anal. Chim. Acta*, 126, 175.
- [69] Robertson, D.E., 1972, *Contaminasyon Problems in Trace Elements Analysis and Ultrapurification*, New York, 207.
- [70] Mizuike, A., Pinta, M., 1978, *Pure& Apply. Chem.*, 50, 1519.
- [71] Dolezal, J. et al., 1968, *Decomposition Techniques in Inorganic Analysis*, London.
- [72] Sulcek, Z. et al., 1977, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6, 255.
- [73] Gorsuch, T.T., 1970, *The Destruction of Organic Matter*, Oxford.

- [74] **Marshall, M.A. and Mottola, H.A.**, 1985, *Anal. Chem.*, 57, 3, 729-733.
- [75] **Benes, P., Majer, V.**, 1980, *Trace Chemistry of Aqueous Solutions, General Chemistry and Radiochemistry*, Amsterdam.
- [76] **Sulcek, Z., Sixta, V.**, 1971, *Anal. Chim. Acta* 53, 335.
- [77] **Amphlett, C.B.**, 1964, *Inorganic Ion Exchangers*, Amsterdam.
- [78] **Pekarek, V. and Vesely, V.**, 1972, *Talanta*, 19, 1245.
- [79] **Caron, H.L. and Sugihara, T.T.**, 1962, *Anal. Chem.*, 34, 1082.
- [80] **Smith, J. et al.**, 1959, *J. Nucl. Chem.*, 12, 104.
- [81] **Krtil, J. and Krivy, I.**, 1963, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1191.
- [82] **Broadbank, R.W.C., Hands, J. and Harding, R.**, 1963, *Analyst*, London, 88, 43.
- [83] **Morgan, A. and Arkell, G.M.**, 1963, *Health Phys.*, 9, 857.
- [84] **Broadbank, R.W.C., Dhabanandana, S. and Harding, R.D.**, 1961, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 811.
- [85] **Jain, A.K., Agrawal, S. and Singh, R.P.**, 1979, *J. Radioanal. Chem.*, 54, 171.
- [86] **Sign, N.J. and Tandan, S.N.**, 1979, *J. Radioanal. Chem.*, 49, 195.
- [87] **Srivastava, S.K., Jain, A.K., Kumar, S., Sign, R.P. and Agrawal, S.**, 1979, *J. Radioanal. Chem.*, 53, 49.
- [88] **Vydra, F.**, 1967, *Anal. Chim. Acta*, 38, 201.
- [89] **Jaffrezic, R.N.**, 1978, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 539.
- [90] **Rengan, K., Haushalter, J.P. and Jones, J.D.**, 1979, *J. Radioanal. Chem.*, 54, 347.
- [91] **Bhattacharyya, D.K. and Basu, S.**, 1979, *J. Radioanal. Chem.*, 52, 267.
- [92] **Inoue, Y.**, 1964, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2241.
- [93] **Clearfield, A., Smith, G. and Hammond, B.**, 1968, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 277.
- [94] **Larsen, E.M. and Cilley, W.A.**, 1968, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 287.
- [95] **Qureshi, M. and Sharma, S.D.**, 1978, *Sep. Sci.*, 13, 723.
- [96] **Tandon, S.N. and Gill, J.S.**, 1973, *Talanta*, 20, 585.
- [97] **Clearfield, A., Nancollas, G.H. and Blessing, R.H.**, 1973, in *New Inorganic Ion Exchangers in Ion Exchange and Solvent Extraction*, New York.
- [98] **Doremw, R.H.**, 1969, in *Ion Exchange*, Marinsky, New York.
- [99] **Vydra, F. and Markova, V.**, 1964, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1319.
- [100] **Kokotov, Yu.A. and Popova, R.F.**, 1965, *Radiochemical Methods of Determining Microelements*, Moscow, 76.

- [101] **Gündüz, T.**, 1993, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Ankara.
- [102] **Amphlett, C.B.**, 1958, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Geneva, 28, 17.
- [103] **Alberti, G. and Cante, A.**, 1961, *J. Chromatogr.*, 54, 244.
- [104] **Qureshi, M., Rathore, H.S. and Kumar, R.J.**, 1971, *J. Chromatogr.*, 54, 269.
- [105] **Salutsk, M.L.**, 1959, *Precipitates-Their Formation, Properties and Purity*, Analytical Chemistry, New York, 1,733.
- [106] **Hermann, J.A., Suttle, J.F.**, 1961, *Precipitation and Crystallization*, Anal. Chem., New York 3, 1367.
- [107] **Kolthoff, I.M. et al.**, 1969, *Quantitative Chemical Analysis*, London.
- [108] **Chan, Y.K., Riley, J.P.**, 1965, *Anal. Chim. Acta*, 33, 36.
- [109] **Chuecas, L., Riley, J.P.**, 1966, *Anal. Chim. Acta*, 35, 240.
- [110] **Abu-Hilal, A.H., Riley, J.P.**, 1972, *Anal. Chim. Acta*, 131, 175.
- [111] **Owa, T. et al.**, 1972, *Bunseki Kagaku*, 21, 878.
- [112] **Shigetomi, Y.**, 1975, *Bunseki Kagaku*, 24, 699.
- [113] **Riley, J.P., Jopping, G.**, 1969, *Anal. Chim. Acta*, 44, 234.
- [114] **Mizuike, A. et al.**, 1969, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 253.
- [115] **Batley, G.E., Matousek, J.P.**, 1977, *Anal. Chem.*, 49, 2031.
- [116] **Torsi, G. et al.**, 1981, *Anal. Chim. Acta*, 124, 143.
- [117] **Lund, W. et al.**, 1976, *Anal. Chim. Acta*, 81, 319.
- [118] **Lund, W., Larsen, B.V.**, 1974, *Anal. Chim. Acta*, 70, 299.
- [119] **Schaller, K.H. et al.**, 1971, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 256, 123.
- [120] **Yıldız, A., Genç, Ö.**, 1993, *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara.
- [121] **Wellz, B.**, 1985, *atomic absorption Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim.
- [122] **Müller, K.**, 1930, *Z. Phys.*, 65, 739.
- [123] **Van Loon, J.C.**, 1980, *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*, London.
- [124] **Alkemade, C.Th.J., Hoomayers, H.P. and Lijinse, P.L.**, 1972, *Spectrochim. Acta*, 27B, 149.

- [125] **Alkemade, C.Th.J. and Milatz, J.M.V.**, 1955, *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 583.
- [126] **Norris, J.D. and West, T.S.**, 1974, *Anal. Chem.*, 45, 1423.
- [127] **Gilreath, E.S.**, 1968, *Experimental Procedures in Elementary Qualitative Analysis*, New York, 58-85.
- [128] **Theis, T.L., Iyer, R. and Kaul L.W.**, 1988, *Kinetic Studies of Cadmium and Ferricyanide Adsorption on Goethite*, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 9.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1967 yılında Edirne’de doğdu. Edirne Lisesi’nden 1984 yılında mezun oldu. 1990 yılında Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olduktan sonra aynı yıl T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans ve 1993 yılında da doktora programına başladı. 1991 yılından itibaren T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

