

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL ADSORBANLARLA (FINDIK VE
CEVİZ KABUĞU) SULU ORTAMDAN As (III) İYONLARININ
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda YETİM

Anabilim Dalı : Kimya Bölümü

Programı : Analitik Kimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL ADSORBANLARLA (FINDIK VE
CEVİZ KABUĞU) SULU ORTAMDAN As (III) İYONLARININ
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda YETİM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26.11.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 05.12.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali ÇELİK
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kenan DOST
Doç. Dr. Nur AKSUNER

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	II
TABLO LİSTESİ	VI
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
TEŞEKKÜR	X
ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
I. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
1.2 Arsenik Adsorpsiyonuna Yönelik Yapılmış Çalışmalar	2
II. ARSENİK	5
2.1. Genel Bilgiler	5
2.2 Arsenik Türleri	6
2.3 Arsenik Kimyası	8
2.4 Arseniğin Doğada Bulunuşu	12
2.5 Arseniğin Kullanım Alanları	14
2.6 Arsenik Maruziyeti Ve Toksisitesi	15
2.7 İçme Sularındaki Arsenik Ve İzin Verilen Sınır Değerler	18
2.7.1 İçme Sularında Saptanan Arsenik Düzeylerine Göre Sağlık Etkileri:	19
2.5 Arsenik Giderim Yöntemleri	20
2.5.1. Adsorpsiyon	23
2.6 Arsenik Analiz Yöntemleri	24
III. HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ	25
3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	25
3.2 Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	25
3.2.1 Doğrudan Transfer Hidrür Oluşturma Yöntemleri	26

3.3 Hidrürün Atomlaştırılması.....	28
3.5 Hidrürün Atomlaşma Mekanizması	29
3.5 Hidrür Sisteminde Girişimler	29
IV. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1 Amaç	33
4.2 Metot	33
4.3 Kullanılan Cihazlar	33
4.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
4.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	34
4.5.1 Stok As(III) Çözeltisi.....	34
4.5.2 Ara Stok As(III) Çözeltileri	35
4.5.3 Standart As(III) Çözeltileri	35
4.5.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	35
4.5.4.1 CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ Tamponu	35
4.5.4.2 H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻ Tamponu.....	36
4.5.4.3 NH ₄ ⁺ / NH ₃ Tamponu.....	36
4.5.5 As(III) Analizi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması.....	37
4.5.5.1 %1 NABH ₄ Çözeltisi	37
4.5.4.2 6 M HCl Çözeltisi.....	37
4.6 Deneyin Yapılışı	37
4.6.1 Adsorbanların Hazırlanması.....	37
4.6.2 Adsorpsiyon İşlemleri	37
4.7 Sonuçlar	38
4.7.1 As (III) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar	38
4.7.2 As(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	38
4.7.3 As(III) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	43
4.7.4 As(III) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	48
4.7.5 As(III) Değişiminin Etkisi	57

4.7.6 Langmuir Ve Freundlich İzotermilerinin Uygulanması	63
4.7.7 Adsorbanların Sem Analizleri.....	70
4.7.7.1 Sem Görüntüleri	70
4.7.7.2 Elementel Analiz Sonuçları	74
4.8 Tartışma ve Sonuç	78
Kaynaklar	81

SEMBOL LİSTESİ

As	: Arsenik
atm	: atmosfer
cm	: santimetre
cm ³	: santimetreküp
°C	: santigrat derece
E _n	: potansiyel
g	: gram
K _d	: dağılım sabiti veya dağılım oranı
kg	: kilogram
K	: Kelvin
m ³	: metreküp
mg	: miligram
mg/g	: Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı
mL	: mililitre
mm Hg	: milimetre civa
µg	: mikrogram
µm	: mikrometre, mikron
nm	: nanometre
%	: Yüzde
L	: Litre
pH	: proton derişimi eksi logaritması
ppb	: milyarda bir kısım
ppm	: milyonda bir kısım
Se	: Selenyum
Te	: Tellür
Zr	: Zirkonyum

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Su ortamında Arsenik türlerinin birbirine dönüşümü.....	8
Şekil 2.2 25°C sıcaklık ve 101,3 kPa basınçta, toplam arsenik konsantrasyonu 10^{-5} M ve toplam sülfür konsantrasyonu 10^{-3} M olduğu koşullarda arsenik için Eh-pH diyagramı	9
Şekil 2.3 Arsenit iyonu türlerinin pH'a bağlı bulunma yüzdeleri değişimi	10
Şekil 2.4 Arsenat iyonu türlerinin pH'a bağlı bulunma yüzdeleri değişimi	11
Şekil 2.5 Yeryüzünden arsenik döngüsü	13
Şekil 2.6 Arseniğin neden olduğu pigmentasyon	17
Şekil 2.7 Bazı arsenik giderim teknolojileri için optimum pH aralıkları	21
Şekil 3.1 Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması	26
Şekil 3.2 Sürekli Akış Hidrür Sistemi	27
Şekil 4.1 Arsenik analizinin yapıldığı atomik absorpsiyon spektrometresi ve sürekli akış hidrür sistemi	34
Şekil 4.2 $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi	39
Şekil 4.3 $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi	40
Şekil 4.4 $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi	41
Şekil 4.5 $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi	42
Şekil 4.6 $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH'a bağlı değişimi.....	44
Şekil 4.7 $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH' a bağlı değişimi.....	45
Şekil 4.8 $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH' a bağlı değişimi.....	46

Şekil 4.9 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH' a bağlı değişimi.....	47
Şekil 4.10 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi	48
Şekil 4.11 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi	49
Şekil 4.12 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi	50
Şekil 4.13 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi	51
Şekil 4.14 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu için 1/T'ye karşı ln K _d grafiği.....	53
Şekil 4.15 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu için 1/T'ye karşı ln K _d grafiği	54
Şekil 4.16 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu için 1/T'ye karşı ln K _d grafiği	55
Şekil 4.17 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu için 1/T'ye karşı ln K _d grafiği	56
Şekil 4.18 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi	58
Şekil 4.19 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi	58
Şekil 4.20 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi	59
Şekil 4.21 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi	60
Şekil 4.22 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi	61
Şekil 4.23 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi	61
Şekil 4.24 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi.....	62

Şekil 4.25 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.26 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	64
Şekil 4.27 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	65
Şekil 4.28 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği	66
Şekil 4.29 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği	67
Şekil 4.30 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	68
Şekil 4.31 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	68
Şekil 4.32 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği	69
Şekil 4.33 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği	70
Şekil 4.34 İşlem görmemiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyötmeli SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.35 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyötmeli SEM görüntüleri	71
Şekil 4.36 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyötmeli SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.37 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyötmeli SEM görüntüleri	71
Şekil 4.38 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyötmeli SEM görüntüleri.....	72

Şekil 4.39 İşlem görmemiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.40 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri	72
Şekil 4.41 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.42 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri	73
Şekil 4.43 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.44 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu	74
Şekil 4.45 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu	75
Şekil 4.46 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu	76
Şekil 4.47 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu	77

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Su matriksinde tespit edilen arsenik türleri.....	7
Tablo 2.2 Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standartlar.....	19
Tablo 2.3 Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması	22
Tablo 2.4 Arsenik tayin yöntemleri	24
Tablo 4.1 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,283 µg/ 25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi	39
Tablo 4.2 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,227 µg / 25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi	40
Tablo 4.3 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,255 µg/ 25 mL) adsorplama performansına temas süresinin etkisi	41
Tablo 4.4 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,276 µg/ 25 mL) adsorplama performansına temas süresinin etkisi	42
Tablo 4.5 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH' in etkisi	44
Tablo 4.6 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH' in etkisi.....	45
Tablo 4.7 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH' in etkisi	46
Tablo 4.8 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH' in etkisi.....	47
Tablo 4.9 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,250 µg/ 25 mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi	48
Tablo 4.10 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,250 µg/ mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi	49
Tablo 4.11 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,238 µg/ 25 mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi	50

Tablo 4.12 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III) iyonlarını (1,194 µg/ mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi	51
Tablo 4.13 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K _d (dağılıma katsayısı) değerleri	52
Tablo 4.14 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K _d (dağılıma katsayısı) değerleri	54
Tablo 4.15 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K _d (dağılıma katsayısı) değerleri	55
Tablo 4.16 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K _d (dağılıma katsayısı) değerleri	56
Tablo 4.17 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi	57
Tablo 4.18 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi	59
Tablo 4.19 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi	60
Tablo 4.20 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi	62
Tablo 4.21 FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri	64
Tablo 4.22 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri	66
Tablo 4.23 FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri	67
Tablo 4.24 FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri	69
Tablo 4.25 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi	74

Tablo 4.26 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi.....	75
Tablo 4.27 FeCl ₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi	76
Tablo 4.28 FeCl ₃ +NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi.....	77
Tablo 4.29 Bu çalışmada kullanılan adsorbanların literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırılması.....	80

KISALTMALAR LİSTESİ

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
CCA	: Chromated copper arsenat
AsB	: Arsenobetain
AsC	: Arsenokolin
DNA	: Deoksiribonükleik asit
ATP	: Adenozin trifosfat
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
AA	: Aktifleştirilmiş Alumina
IBS	: Iron Based Sorbents
HG-AAS	: Hydride generation atomic absorption spectrometry
GF-AAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi kütle spektroskopis
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi optik emisyon spektrometresi

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasını planlayan ve yürüten, çalıőmalarım boyunca benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, çalıőmam için gerekli imkanları sağlayan, bilgi ve hoőgörüsünden yararlandığım danıőman hocam Prof. Dr. Ali ÇELİK'e, her konuda bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Kenan DOST ve Yrd. Doc. Dr. Nüket TİRTOM'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni bu günlere getiren, maddi manevi bana her zaman destek olan kıymetli aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bu alıőma 2012-088 nolu proje olarak Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir.

ÖZET

Arsenik doğada çeşitli oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır; fakat doğal sularda çoğunlukla inorganik formlarının oksianyonları şeklinde, trivalent arsenit [As(III)] ve pentavalent arsenat [As(V)] şeklinde bulunur. As(III) biyolojik sistemlere karşı As(V)'den daha toksiktir.

Arsenik giderimi için başvuru başlıca teknolojiler çöktürme-pıhtılaşma, membran ayırma, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleridir. Adsorpsiyon, genel olarak gelecek vaat eden bir yöntem olarak kabul edilir ve atık su ve su kaynaklarından ağır metallerin uzaklaştırılması için ekonomik olarak uygun bir alternatif yöntem olduğu belirtilmektedir.

Bu çalışmada, yapay olarak hazırlanmış çözeltilerden As (III) iyonlarını gidermek için doğal adsorbanlar kullanılmıştır. Bunun için, ceviz kabuğu ve fındık kabuğu $FeCl_3$ ve $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edildikten sonra As(III) iyonlarının gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları batch metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve maksimum adsorpsiyona ulaşabilmek için süre, pH, sıcaklık ve As(III) konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Başlangıçtaki arsenik miktarı ve uygulama sonrası adsorplanmadan çözeltide kalan arsenik miktarı hidrür oluşturmali atomik adsorpsiyon spektrometresinde (HG-AAS), hava/asetilen alevinde analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon performansına sürenin etkisi incelendiğinde, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği optimum temas süresi, $FeCl_3$ ile işlem görmüş fındık kabuğu için 4 saat, $FeCl_3+NaOH$ ile işlem görmüş fındık kabuğu için 2 saat, $FeCl_3$ ile işlem görmüş ceviz kabuğu için 1 saat, $FeCl_3+NaOH$ ile işlem görmüş ceviz kabuğu için 4 saat bulunmuştur. Bütün adsorbanlar için optimum sıcaklığın $20^{\circ}C$ ve optimum pH'in 9 olduğu tespit edilmiştir.

Maksimum adsorpsiyon $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunda görülmüştür ve adsorpsiyon kapasitesi $11,84 \text{ mg As(III) /g adsorban}$ olarak bulunmuştur. $FeCl_3$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğu için kapasite $4,37 \text{ mg As(III) /g adsorban}$, $FeCl_3$ ile modifiye ceviz kabuğu için kapasite $6,17 \text{ mg As(III) /g adsorban}$, $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğu için ise kapasite $5,74 \text{ mg As(III) /g adsorban}$ olarak bulunmuştur.

ABSTRACT

Arsenic can occur in the environment in several oxidation states but in natural waters it is mostly found in inorganic form as oxyanions of trivalent arsenite [As(III)] or pentavalent arsenate [As(V)]. As(III) is more toxic to biological systems than As(V).

The major technologies for arsenic removal include precipitation-coagulation, membrane separation, ion exchange, and adsorption. Adsorption techniques are generally considered to be promising method and have been shown to be an economically feasible alternative method for removing heavy metals from wastewater and water supplies.

In this study, natural adsorbents were used to remove as As(III) ions from artificially prepared solutions. For this, hazelnut shell and walnut shell were used as sorbents after modifications with FeCl_3 and $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ to remove As(III) ions. Adsorption studies were carried out using a batch method and adsorption parameters such as time, pH, temperature, As(III) concentration were researched to have the maximum adsorption. As(III) amount at the beginning and unadsorbed As(III) amount left in the solution after treatment were determined by using hydride generation atomic absorption spectrophotometer (HG-AAS) with air-acetylene flame.

When the effects of time on adsorption performance is analyzed, the maximum adsorption observed as optimum contact time, for hazelnut shell modified with FeCl_3 is 4 hours, nut shell modified with $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ is 2 hours, walnut shell modified with FeCl_3 is 1 hour, walnut shell modified with $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$ is 4 hours. The optimum temperature was found 20°C and optimum pH was found 9 for all of the adsorbents.

Maximum adsorption was observed on hazelnut shell which modified with FeCl_3 and NaOH and the adsorption capacity was found 11.84 mg As(III) /g adsorbent. For hazelnut shell modified with FeCl_3 capacity is 4.37 mg of As (III) / g adsorbent, for walnut shell modified with FeCl_3 is 6.17 mg of As (III) / g adsorbent and walnut shell modified with $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ is 5.74 mg of as (III) / g of adsorbent.

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Arsenik yer kabuğunun doğal bir bileşeni olup hava, su ve toprak olmak üzere çevrede geniş bir alana yayılmıştır (1). Hem doğal hem de antropojenik kaynaklı arseniğin neden olduğu çevre kirliliği, dünyanın birçok yerinde toksisitesi ve kanserojenik etkilerinden dolayı ciddi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (2,3).

Birincil su kaynağı yeraltı suları olan birçok ülkede içme amacıyla kullanılan yeraltı suları, arsenik maruziyetinin önemli bir kaynağı olarak dünyanın çeşitli bölgelerinde rapor edilmektedir (3). İnorganik arsenik Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Hindistan, Meksika ve Amerika Birleşik Devletleri de dahil olmak üzere bir çok ülkenin yeraltı sularında yüksek seviyede doğal olarak bulunmaktadır (1). Bengal havzasında (Bangladeş, Batı Bengal ve Hindistan) içme sularındaki arsenik miktarı hem WHO nun önerdiği sınır değeri (10 µg/L) hem de ulusal içme suyu standartlarını (50 µg/L) aşmaktadır. Bu da 50 milyonu aşkın bir nüfusun kanser riskiyle ve arsenik kaynaklı hastalıklarla karşı karşıya kalması demektir. İçme sularındaki arsenik kirliliği 20. ve 21. yy.ın en büyük çevresel sağlık felaketlerinden biridir (3).

İnsanlar, arsenikçe kirliliği içme sularını içerek, bu suları yiyeceklerin hazırlanması ve tarım ürünlerinin sulanmasında kullanarak, kontamine yiyecek ve tütün tüketerek yüksek düzeyde inorganik arseniğe maruz kalmaktadır. Deri lezyonları ve cilt kanseri kronik arsenik maruziyetinin en spesifik etkilerindedir (1).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) arseniği, A sınıfı kanserojen olarak kategorize etmektedir. Düşük seviyede kronik arsenik maruziyeti, cilt, böbrek, akciğer ve mesane kanseri gibi sağlık problemleriyle ve diğer cilt, nörolojik ve kardiyovasküler sistem hastalıklarıyla ilişkilendirilmektedir (4). Arseniğin zararlı etkileri ve artan sağlık sorunları nedeniyle arseniğin içme sularındaki konsantrasyonu için maksimum değer bazı ülkelerde 50 µg/L'den 10 µg /L'ye düşürülmüştür (3). Ülkemizde de şu anda geçerli olan içme sularında izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu 10 µg/L'dir.

Arsenik yeraltı sularına doğal olarak çözünerek geçmektedir. Maden atıkları ve CCA (chromated copper arsenat) ahşap koruyucu maddesi gibi arsenik içeren inorganik kimyasalların kullanımı da doğal arsenik kirliliğine katkıda bulunmaktadır (3). Bunun yanında endüstriyel faaliyetler, pestisitler, herbisitler ve gübreler antropojenik arsenik kaynakları arasında yer almaktadır (4).

Kaynağı ne olursa olsun içme sularındaki arsenik kirliliği dünyanın birçok yerinde yaşanan ciddi bir problemdir. Eser miktarlarda bile kronik arsenik maruziyeti ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bu yüzden içme sularındaki arseniği kabul edilebilir seviyeye getirmek gerekmektedir. Çöktürme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, anyon değiştirici reçineler gibi birçok metot arsenik giderimi için kullanılmaktadır. Yine de bu uygulamaların kullanılması yüksek maliyet, atık oluşumu, yüksek enerji gereksinimi ve uzaklaştırmayla ilgili problemlerden dolayı sınırlıdır (5). Üstte söz edilen dezavantajlarının bulunmaması adsorpsiyon yöntemini cazip kılmaktadır. Arsenik adsorpsiyonu için seçilen en temel adsorbanlar, demir oksitler, modifiye edilmiş demir oksit ve hidroksitler, alüminyum oksit ve hidroksitler, çift tabakalı hidroksitler ve bunun yanı sıra silika, karbon ve organik polimerler ya doğrudan ya da destek materyal olarak sorbent olarak kullanılmaktadırlar (6).

Bu çalışmada doğal adsorban olan ve hiçbir ticari değeri olmayıp, atık olarak nitelendirilen ceviz kabuğu ve fındık kabuğu modifiye edilerek adsorban olarak arsenik (III) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan arsenik gideriminde demir oksit ve demir hidroksit bileşiklerinin kullanılmasından esinlenerek, adsorbanlar $FeCl_3$ ve $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edilmiş ve söz konusu adsorbanların arsenik (III) adsorpsiyon performansına etki eden parametreler incelenmiştir.

1.2 Arsenik Adsorpsiyonuna Yönelik Yapılmış Çalışmalar

Teixeira ve arkadaşlarının As(III)'ün gideriminde adsorban olarak biyokütle kullanarak yaptıkları bir çalışmada 1-10 mg/L düzeyinde kirlenmiş su örneklerinden arsenik giderimi için optimum koşullar pH=2.0 ve 28°C olarak belirlenmiştir. Biyokütle'nin adsorpsiyon kapasitesi ise 13.17 mg/g olarak kaydedilmiştir (7).

Manju ve arkadaşlarının endüstriyel atık sulardan As(III) giderilmesiyle ilgili yaptıkları bir çalışmada adsorban olarak Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen karbon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan örnekler 50-600 mg/L düzeyinde arsenik içermektedir. Optimum koşullar 30°C ve pH=12 olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon kapasitesi 146.30 mg/g bulunmuştur (8).

Bir başka çalışmada ise Mohan ve arkadaşları içme sularından As(III) gidermek amacıyla adsorban olarak meşe kabuğu, meşe odunu, çam kabuğu ve çam odunu kullanmışlardır. En iyi adsorpsiyon performansı çam kabuğuyla yapılan çalışmadan elde edilmiş ve 25°C ve pH=3.5'da 1 g çam kabuğunun 12 mg arsenik(III) adsorpladığı belirlenmiştir (9).

Li ve arkadaşları yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş kaolinit kullanarak As(III)'ün sulu ortamdan adsorpsiyonuna dayanan giderimiyle ilgili bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Hem kolon hem de kesikli yöntemle yapılan çalışmalara göre %70 oranında adsorpsiyon sağlanmıştır. Arsenik(III) giderimi için optimum şartlar 22°C ve pH=7-9 arası olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda adsorpsiyon kapasitesi 4.3 mmol/kg olarak bulunmuştur (10).

X. Guo ve arkadaşlarının yeraltı sularından As(III) giderimiyle ilgili yaptıkları bir çalışmada adsorban olarak demir oksihidroksit ile modifiye edilmiş selüloz boncukları kullanılmıştır. Tespit edilen optimum sıcaklık 25±0.5°C, optimum pH ise 7.0'dır. Adsorpsiyon kapasitesi 33.2 mg/g'dır (11).

Salim ve arkadaşları silika seramik kullanılarak batch sistem ile As (III) giderimini çalışmışlardır. Buna göre 90 g silika seramiğinin 25°C'de pH 7,5'da 3 saat içinde litresinde 0,5 mg As (III) bulunan bir çözeltiden toplam arseniğin %96'sının giderebildiğini saptamışlardır (12).

Fe₂O₃ ve Al₂O₃ kullanılarak içme sularındaki As(V)'in giderilmesiyle ilgili yapılan başka bir çalışmada düşük pH'da (<7) 20-60 dakika temas süresi içinde As (V)'in % 95'in üzerinde giderilebildiği gözlenmiştir. Fe₂O₃ ve Al₂O₃ kullanılarak max As(V)'in adsorbe edildiği pH=6 olduğu ve pH=6'daki As (V) adsorpsiyonunun ise Fe₂O₃ ve Al₂O₃ için sırasıyla 0,66 mg/g ve 0,17 mg/g olduğu bulunmuştur (13).

Yapılan diğer bir çalışmada sulu ortamdaki As (V) ve As (III) adsorpsiyonunu incelemek amacıyla portakal suyu üretimi sırasında ortaya çıkan portakal atığı kullanılmıştır. Artık önce Zr (IV) ile yüklenmiştir. Zirkonyumun portakal atığı üzerine sabitlenmesiyle atık, arsenik giderimi için iyi bir adsorban haline gelmiştir. Arsenit pH 9-10 civarında adsorplanırken, arsenat pH 2-6 arasında adsorplanmıştır. Zr (IV) yüklü portakal atığının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve As(V) ve As(III) için sırasıyla 88 ve 130 mg/g olarak bulunmuştur (14).

H. Guo ve arkadaşları tarafından siderite adsorban olarak denenmiş ve batch ve kolon testleri kullanılarak yeraltı sularındaki As (III) ve As(V) giderimi için en iyi şartlar belirlenmiştir. 100 mg siderit içerisinde 1000 mg/L As (V) veya As (III) bulunan 0,01M NaCl'ün 50 mL'si ile 8 gün boyunca oda sıcaklığında tutulmuş ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Buna göre kapasite As (V) ve As(III) için sırasıyla 520 ve 140 µg /g olarak bulunmuştur (15).

Aliminyum emdirilerek aktiflenmiş alum ile batch sistem kullanılarak sulardan As (V)'in giderimi için çalışmalar yapılmış, farklı pH'larda alum emdirilmiş aktif aluminanın etkinliğinin aktif aluminadan daha yüksek olduğu belirtilmiştir (16).

Yapılan başka bir çalışmada doğal olarak meydana gelen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile birlikte çökme sonucu sulara arsenik giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda elle karıştırma ve çökme bitene kadar arsenik gideriminin duyarlılığı ölçülmüştür. Çökmeden 24 saat sonra arsenik gideriminin % 88 oranında olduğu belirlenmiştir. Yeterli düzeyde demir varlığında (1,2 mg/L) 3 gün içinde örnek kabının çalkalanması ile demir-arsenik kompleksi çöktürülmüş Bangladeş standartlarındaki arsenik konsantrasyonu 0,10 mg/L'den 0,05 mg/L'ye düşürülmüştür (17).

Lenoble ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada amorf ve kristal yapıda FePO_4 kullanarak içme sularından As(III) iyonlarının giderimini denemişlerdir. Her iki materyal için de optimum sıcaklık 20°C ve $\text{pH}=7-9$ olarak bulunmuştur. Amorf FePO_4 adsorbantı için kapasite 21 mg/g bulunurken, kristal FePO_4 için kapasite 16 mg/g olarak bulunmuştur (18).

Ladeira ve arkadaşlarının çalışmalarında ise atık sulardan As(III) giderimi için gipsit ve götit minerallerini kullanmışlar ve her iki mineral için de optimum $\text{pH}=5,5$ ve optimum sıcaklık 25°C bulunmuştur. Gipsit ve Götit minerallerinin sırasıyla arsenik adsorplama kapasiteleri 3,30 ve 7,50 mg/g olarak tespit edilmiştir (19).

İKİNCİ BÖLÜM

ARSENİK

2.1. Genel Bilgiler

Arsenik yer kabuğunda yaygın olarak dağılmış olan doğal bir elementtir. Periyodik cetvelde 5A grubu 4. periyotta yer alan arseniğin atom numarası 33, atom ağırlığı ise 74,92160 g/mol'dur (20). Arsenik hem metal hem de ametal özelliği taşıdığından kimyasal olarak metaloid olarak sınıflandırılır (21). Arseniğin bazı türleri metale benzemekle birlikte element olarak ametaller arasında sınıflandırılır (22).

Arsenik, doğada en bol bulunan 20. element olup, yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Deniz suyunda 14. ve insan vücudunda ise 12. sırada yer alır. Metalik gri kristal katı halde bulunan elemental arseniğin yoğunluğu 5,73 g/cm³, erime noktası 817°C (28 atm'de), kaynama noktası 613°C ve buhar basıncı 372°C'de 1 mm Hg'dir (23).

Arsenik gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunur. Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalse arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir, buhar soğutulduğunda sıvılaşmadan yeniden kristalsi katı biçimine döner (24).

Arsenik, organik (karbon ve hidrojenli bileşikleri) ve inorganik (klorür ve sülfürlü bileşikleri) olmak üzere iki temel formda bulunur. İnorganik formu daha toksiktir (25). Gaz formu (arsin, AsH₃) en toksik formudur. Doğada en çok bulunan formu inorganik arseniklerden arsenik trioksittir (24). Başlıca cevherleri, arsenoprit (FeAsS), arsenik trioksit (As₂O₃), Arsenik disülfür (realgar, As₂S₂), arsenik trisülfür (As₂S₃) ve lölenjit (FeAs₂)'tir (25).

Geçmişte arsenik zehirlenmeler intihar ve kasıtlı ölümlerde kullanılırdı. Orta çağda arsenik sözcüğü zehir sözcüğüyle eş anlamdaydı. Renksiz, kokusuz arsenik trioksitin yiyecek ve içeceklerde fark edilmemesi ve zehirlenme belirtilerinin kolera, anemi gibi hastalıklara benzerliği tercih nedeni olmaktaydı. Ancak analitik toksikolojideki zehirlenmenin kimyasal olarak tanımlanabilmesi ve diğer ilaçlarında zehirlenme etkeni olarak kullanılması ile arsenikle zehirlenmeler azalmıştır (24).

Arsenik ilk kez 1250 yılında Albertus Magnus tarafından izole edildi, daha sonra 1649 yılında Alman eczacı Johann Schroeder oksidinin taş kömürüyle ısıtılması sonucu arsenik eldesi için ilk metot geliştirildi (21).

Arsenik, 1775 yılında Carl Scheele tarafından, boyalarda, duvar kağıtlarında ve kumaşlarda pigment olarak kullanılan Paris yeşili denilen bir bileşikte kullanılmıştır. 1800'ü yıllarda zehirli duvar kağıtları kullanılan evlerde yaşayan insanların hastalandıkları rapor edilmiş, yine de bu yüzyılın sonuna kadar Paris yeşilinin sağlığı tehlikeye soktuğu belirlenememiştir.

1821'de Napolyon öldüğünde doktorları resmi ölüm nedenini mide kanseri olarak açıkladılar. Napolyon'un saçında eser miktarda arsenik bulunması, kasıtlı olarak arsenikle zehirlendiği ihtimalini akla getirmiştir.

1980 'lerde İtalyadaki tıbbi otoriteler binlerce çocuğun açıklanamayan ölümü hakkında araştırma yapmalarıyla, ölümlerin duvar kağıtlarındaki paris yeşilinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Zeminde oynayan küçük çocuklar, nemin ve arseniğin oluşturduğu arsin gazına maruz kalmışlardır. Paris yeşilinin duvar kağıtlarından kaldırılması ile daha fazla ölümün önüne geçilmiştir.

1940 'lara kadar arsenik frengi hastalığının tedavisinde başarılı olarak kullanılmıştır. Arsenik Salvarsan adı verilen ilacın anahtar içeriğiydi. Bu ilaç aynı zamanda cüzzamlılara da verilmiştir (25).

2.2 Arsenik Türleri

Arsenik doğada organik ve inorganik formlarda dört oksidasyon basamağında (As^0 , As^{3-} , As^{3+} , As^{5+}) bulunur. Doğal sularda arsenik, mono metil arsenik asit MMA(V) ve dimetil arsenik DMA(V) asit gibi çok az miktarda organik formları bulunmakla beraber çoğunlukla inorganik formlarında bulunur. Arseniğin inorganik formları indirgen koşullarda trivalent arsenit (H_3AsO_3) ve yükseltgen koşullarda ise pentavalent arsenat ($H_2AsO_4^-$) gibi çoğunlukla oksianyonları şeklinde bulunur. Organik arsenik bileşikleri biyolojik aktiviteler sonucu ortaya çıktıkları için doğal sularda nadiren görülür. Yüzey suları organik arsenik türlerinin oluşumuna neden olan endüstriyel kirliliklerin deşarjından dolayı daha savunmasızdır. Sularda yaklaşık 25 farklı arsenik türü tanımlanmıştır (Tablo 2.1). Sularda baskın olarak bulunan arsenat ve arsenit, mono metil arsenik asit ve dimetil arsenik asit'in yanı sıra geri kalan diğer türler temel olarak kendi dokularına arsenik bağlama yeteneğine sahip olan ve arsenoşekerler ve arseno lipidler oluşturan su organizmaları tarafından sentezlenir (26).

Arsenik, metaloid ve oksianyon oluşturan elementler (selenyum, antimon, vanadyum, krom gibi) arasında tipik yeraltı suyu pH'ında (6,5-6,8) gösterdiği mobilite ve geniş redoks koşulu aralığı açısından eşsiz bir elementtir. Oksianyon oluşturan diğer elementler arsenik

oksanyonları kadar mobiliteye sahip değildir. Örneğin selenyum oksanyonu yükseltgen koşullar altında mobilize iken indirgen çevrede immobilize olur (26).

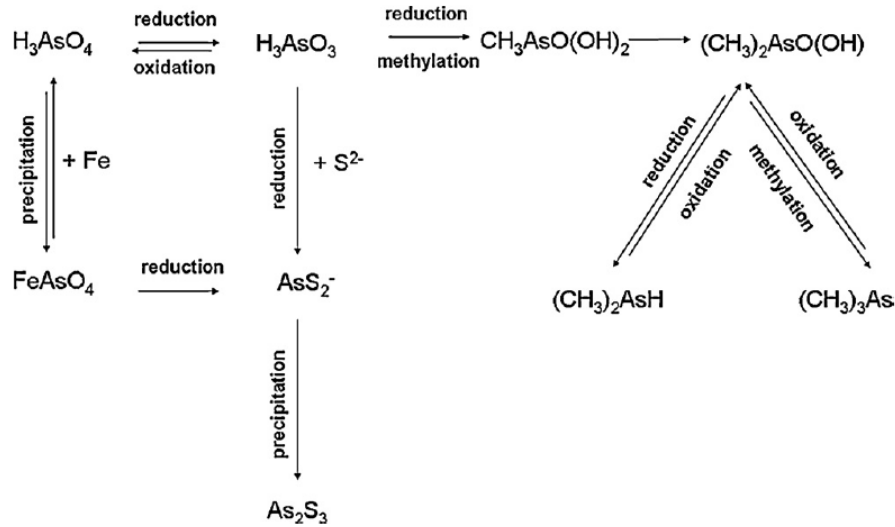
Tablo 2.1 Su matriksinde tespit edilen arsenik türleri

Türün Adı	Formülü	Yapısı
<i>inorganik türler</i>		
Arsenit	As(III)	As(OH) ₃
Arsenik Asit (Arsenat)	As(V)	AsO(OH) ₃
<i>organik türler</i>		
Monometil arsenik asit	MMA(V)	CH ₃ AsO(OH) ₂
Dimetil arsenik asit	MMA(V)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Arsenobetain	AsB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COOH
Arsenokolin	AsC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
<i>az bulunan türler</i>		
Trimetilarsin oksit	TMAO	(CH ₃) ₃ AsO
p-Arsanilik asit	p-ASA	C ₆ H ₈ AsNO ₃
Trimetilarsonyumpropionat	TMAP	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ COO ⁻
Dimetilditiyo arsenik asit	DMDTA(V)	(CH ₃) ₂ As(S)(SH)
Dimetilmonotiyo arsenik asit	DMMTA(V)	(CH ₃) ₂ As(S)(OH)
Tiyoarsenoşeker gliserol	Tiyo-Gly	C ₇ H ₁₄ AsO ₃ (S)OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
Tiyoarsenoşeker sülfat	Tiyo-SO ₄	C ₁₀ H ₁₆ AsO ₅ (S)OSO ₃ H
Tiyoarsenoşeker fosfat	Tiyo-PO ₄	C ₇ H ₁₄ AsO ₃ (S)OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OPO ₂ ⁻ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
Trimetilarsin sülfid	TMAS	(CH ₃) ₃ As(S)
Tiyoarsenoşeker sülfonat	Tiyo-SO ₃	C ₁₀ H ₁₆ AsO ₅ (S)SO ₃ H
Tiyodimetilarseno asetat	Tiyo-DMAA	(CH ₃) ₂ As(S)CH ₂ COOH
Tiyodimetilarsinat	Tiyo-DMA	(CH ₃) ₂ As(S)(OH)
Tiyodimetilarsenoetanol	Tiyo-DMAE	(CH ₃) ₂ As(S)CH ₂ OH
Fenil arsonik asit	PhAs, PAA	C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂
4-hidroksi 3-nitrobenzenarsonik asit	Roksarson	C ₆ H ₅ As(O)(OH) ₂
Fenilarsin oksit	PhAsO, PAO	C ₆ H ₅ AsO
Dimetilarsenit asit	DMA(III)	(CH ₃) ₂ As(OH)
Monometil arsenit asit	MMA(III)	(CH ₃) ₂ As(OH) ₂
Dimetilarsinyol asetik asit	DMAA	(CH ₃) ₂ As(O)CH ₂ COOH
Dimetilarsinyol etanol	DMAE	(CH ₃) ₂ As(O)CH ₂ CH ₂ OH
Tetrametil arsonyum iyonu	TMA _s , Tetra, TeMA, TMA	(CH ₃) ₄ As ⁺
Difenil arsenik asit	DPAA	(C ₆ H ₅) ₂ AsO(OH)

2.3 Arsenik Kimyası

Arsenik içeren kimyasal bileşikler farklı proseslerin etkisi altında bir türden bir diğerine, bir seri dönüşüm geçirir. Bu dönüşümlerin birçoğu pH değişiminden kaynaklanır. Çoğu zaman bazı türler arasındaki kimyasal denge bozulmaları, farklı redoks proseslerinin oluşumundan (organizmaların da katılımıyla) kaynaklanır; ayrıca buna metillenme sorpsiyon ve adsorpsiyon olayları da neden olabilir.

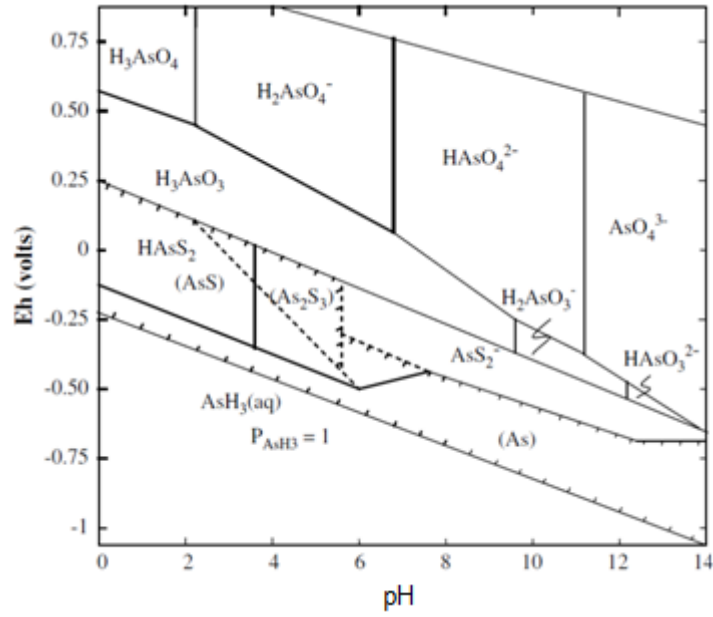
Sulu ortamda bulunan temel arsenik bileşikleri Şekil 2.1'de verilmiştir. Ortamda yüksek konsantrasyonda sülfür bulunduğunda çözünmeyen arsenik türleri ortaya çıkabilir. Birlikte çökmüş arsenik içeren diğer minerallerin yanı sıra indirgen asidik ortamda denge orpiment ve realgar'ın çökeltmelerinden yana ilerler. Bu yüzden serbest sülfür konsantrasyonu yüksek olan sularda büyük olasılıkla arsenik içeriği düşüktür. Diğer yandan trivalent arsenik içeren türler sülfür varlığında nötral ve bazik pH ortamında bulunurlar (26).



Şekil 2.1 Su ortamında Arsenik türlerinin birbirine dönüşümü (26)

Arsenik analizindeki türleme kontrolü için en önemli faktörler: redoks potansiyeli ve pH'dır. Redoks potansiyeli seviyesi ölçülen çözültideki oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonunun gücünü gösterir. Negatif değer çözültinin indirgen özellik gösterdiğini, pozitif değer ise çözültideki oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmek üzere olduğunu gösterir. Yükseltgen koşullar altında $pH < 6,9$ $H_2AsO_4^-$ türü baskınlık gösterirken, yüksek pH'larda $HAsO_4^{2-}$ baskındır. Yüksek asidik ve bazik koşullarda H_3AsO_4 ve AsO_4^{3-} en yüksek miktarda bulunur. İndirgen koşullarda $pH < 9,2$ ise nötral arsenik formu H_3AsO_3 baskındır (26).

Oksijenli koşullarda As(III) ve As(V) bir arada bulunabilirler, çünkü As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi kinetik olarak yavaş bir prosestir. As(III)'ün As(V)'e oranı su saturasyonu ve oksijensiz koşullar nedeniyle Eh arttıkça artar. Toprak ve doğal sularda pH genellikle 3-9 aralığındadır. Bu koşullarda As(III)'ün nötral türü (H_3AsO_3) baskınken, As(V)'in negatif yüklü türleri ($H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$) çoğunluktadır (5).

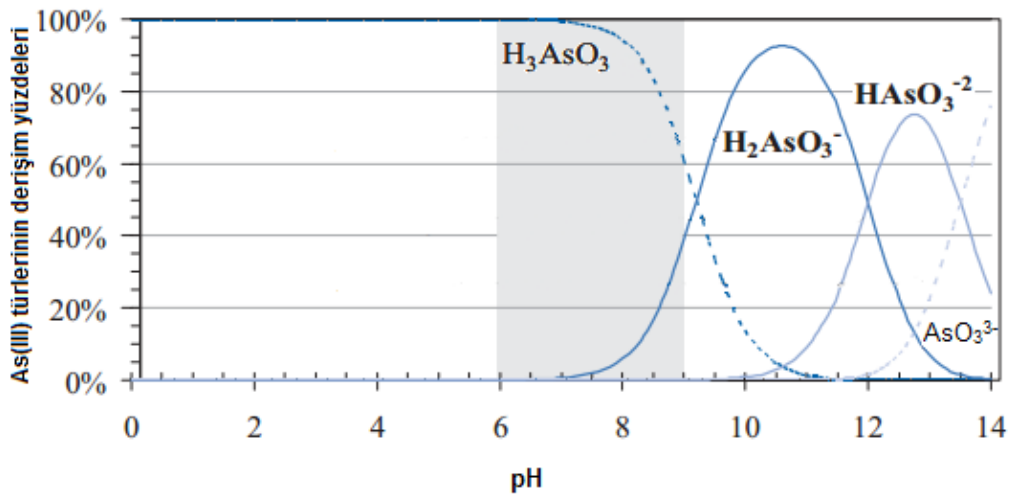


Şekil 2.2 25°C sıcaklık ve 101,3 kPa basınçta, toplam arsenik konsantrasyonu $10^{-5}M$ ve toplam sülfür konsantrasyonu $10^{-3}M$ olduğu koşullarda arsenik için Eh-pH diyagramı

As(V), As(III) den biraz daha az mobilizedir; çünkü As(V) çoğunlukla katılara As(III)'den daha kuvvetli sorbe olur ve As(V)'in As(III)'e indirgenmesi bazen sorbenti oksitleyebilir ve çözünür forma dönüştürebilir. Sülfür konsantrasyonu yüksek çözeltilerde, çözülmüş tiyoarsenik türleri ($H_2AsOS_2^-$ ve $H_2AsS_3^-$) ortaya çıkabilir. Bostick ve Fendorf'un çalışmalarına göre arsenoprit ($FeAsS$) oluşumunu az sülfürlü çözeltilerde yüzey çökmesi olarak gözlemlenirken, As_2S_3 oluşumu yüksek sülfürlü bölgelerde gerçekleşir. Wolthers ve arkadaşlarına göre hem As(III) hem de As(V)'in düzensiz makinawite (tetragonal FeS) yüzeyinde dış orbital kompleksleri oluşturur. Savage ve arkadaşları arseniğin S ile yer değiştirmesiyle oluşan hem As-S hem de As-Fe koordinasyonunu göstermişlerdir. Arsenoprit gibi arsenik içeren sülfürlü minerallerin yükseltgenmesi doğal sistemde arsenik noktasından başlamaktadır. Yine de oksidasyon oranları ve mekanizmaları hakkında bir anlaşmaya varılamamıştır (5).

Arsenobetain (AsB) deniz memelilerinde yaygın olan bir arsenik türü iken, arsenoşekerler alg gibi bitkilerde bulunan başlıca arsenik türüdür. Mikrobiyal dönüşüm nedeniyle organo arsenik bileşiklerinin oluşumu ile Eh arasında büyük olasılıkla bir ilişki bulunmamaktadır (5).

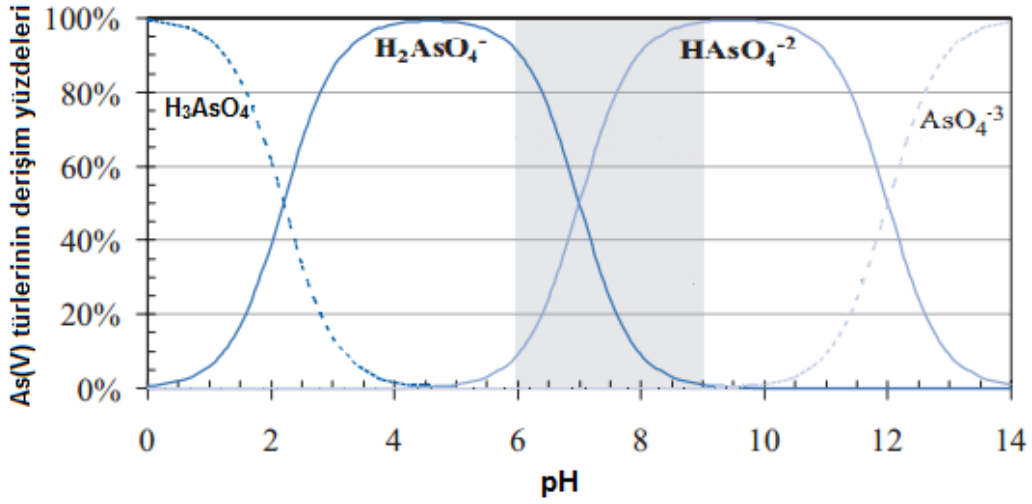
Hem arsenit [As(III)] hem de arsenat [As(V)] dört farklı türde bulunur. Bu türlerin bulunma yüzdeleri pH'a bağlı disosiyasyona göre değişir. Arsenit ve arsenat türlerinin pH'a bağlı değişimi Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de gösterilmiştir (27).



Şekil 2.3 Arsenit iyonu türlerinin pH'a bağlı bulunma yüzdeleri değişimi (27)

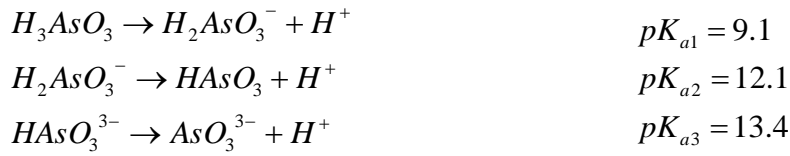
Suyun yaygın pH aralığı olan 6-9 değerleri arasında toplam derişim arsenit türleri arasında, yüksüz H₃AsO₃ ve anyonik H₂AsO₃⁻ türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen H₃AsO₃ türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça H₂AsO₃⁻ türü de ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında H₃AsO₃, % 30 oranında ise H₂AsO₃⁻ bulunmaktadır (28).

Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6- 9 arasında anyonik türler (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine (pKa₂=6.7) eşit pH değerinde ise tek değerlikli H₂AsO₄⁻ ve iki değerlikli HAsO₄²⁻ anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir. pH değerinin 7.4 olan sudaki türlerin dağılımı, H₂AsO₄⁻ için %20 oluyorken, HAsO₄²⁻ için %80 olmaktadır. Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin artı üç ve beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, türleştirmenin önemini ortaya koymaktadır (28).



Şekil 2.4 Arsenat iyonu türlerinin pH'a bağlı buluma yüzdeleri değişimi (27)

İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur. Artı üç değerlikli arseniğin, eksi üç değerlikli arsenit olarak bilinen anyonuna (AsO_3^{3-}) dayalı asitlik türlerine ($HAsO_3^{2-}$, H_2AsO_3 , H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pK_a değerleri) aşağıda sunulmuştur (29).

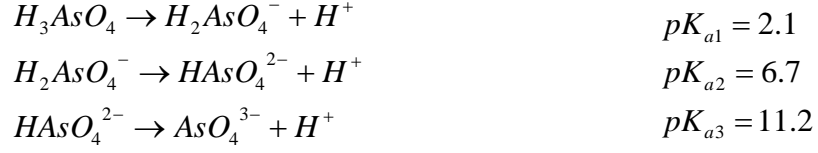


Bu değerler kullanılarak suyun çeşitli pH değerlerindeki türlerin dağılımına ilişkin kesirler aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir.

$$\delta_{H_n B} = \frac{\beta_{H_n} [H^+]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_{H_n} [H^+]^n}$$

Burada, δ , ele alınan türün derişim kesri, n , protonlanma düzeyi, N , en çok protonlanma düzeyi, β ise asitlik sabitliği olarak ifade edilmektedir (30).

Artı beş değerlikli arsenat, (AsO_4^{3-}) iyonunun değişik asitlik düzeyi türleri olan $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 anyonları için asitlik sabitleri ise aşağıda verildiği gibidir (29).



Suyun değişen pH değerlerine karşılık arsenik (V) türlerinin dağılımı benzer şekilde hesaplanabilir.

2.4 Arseniğin Doğada Bulunuşu

Arsenik ppm'den ppd'ye değişen konsantrasyonlarda toprakta, suda ve canlı organizmalarda bulunur. Arsenik çevrede çok yaygındır. Özellikle (+5) değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunur. Toprakta 0,1-40 ppm miktarı arasında rastlamak olasıdır. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer.

Doğal su kaynakları ve denizlerde değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranı da artmaktadır. Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir.

Deniz bitkilerindeki arsenik konsantrasyonu daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde ise arsenik miktarı tolerans sınırının üstünde olabilir (2,6 ppm). Örneğin morinanın karaciğer yağında, yengeçte ve planktonlarda yüksek oranda arsenik saptanmıştır (24).

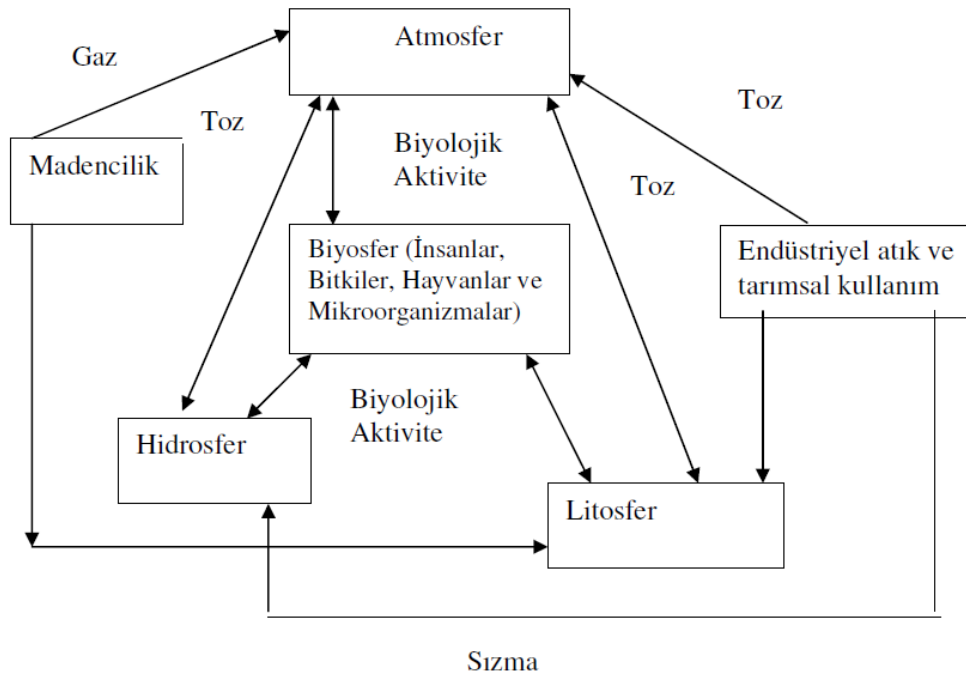
Arsenik doğada bulunan 250'den fazla mineraliyle geniş bir alana yayılmıştır. Bunun sonucu olarak su, hava ve toprak gibi çevrenin diğer bölümlerine de yayılabilmektedir. Bunlar arasında su insan vücuduna doğrudan girmesiyle sağlığa en büyük etkisi olanı temsil eder. Genellikle sulardaki arsenik seviyesi yatak kayanın tipine bağlı olarak en düşük ppb ila ppm aralığında bulunabilmektedir (26).

Arsenik yer kabuğunun yapısında en bol bulunan 20. , deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. elementtir. Toksik madde olarak yer kabuğunda doğal olarak oluşan arsenik,

doğal proseslerle beraber akiferlere ve su kuyularına giriş yapmakta ve insani faaliyetlerin sonucu olarak su çevrimine dahil olmaktadır. Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L'yi aşabilir. İçilebilecek bir suda arsenik derişimi 8-50 µg/L aralığındadır.

Deniz suyundaki arsenik derişimi ortalama 1.5 µg/L, tatlı sularda ise ortalama 0.3 µg/L civarındadır. Normal toprakta arsenik derişimi ise genellikle 1-40 µg/g'dır.

Kayalar arseniğin başlıca birikim yerleridir, kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Bir çok kaya türündeki arsenik konsantrasyonu ise 0.5-2.5 mg/kg arasında değişmektedir. Arseniğin diğer doğal kaynakları ise toprak ve okyanuslardır. Tüm yer yüzeyi için arsenik döngüsü Şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5 Yeryüzünden arsenik döngüsü (31)

Bakır, nikel, kurşun ve çinko maden cevherlerinin ergitme işlemleri arseniğin en önemli insan merkezli kaynaklarıdır. Atmosfere verilen 62 000 ton arseniğin %80' inin bakır ergitme işlemleri sonucu atmosfere verildiği tahmin edilmektedir. Arseniğin, diğer önemli insan merkezli kaynakları petrol rafinerisi sektörü, tarım ve böcek ilacı üretimi ile cam ve seramik üretimidir.

Arsenik en az 245 farklı mineral türünün ana ögesidir ve doğada genellikle sülfür mineralleri ile bakır, nikel, kurşun, kobalt ve diğer metallerle birlikte bulunmaktadır. Orpiment

(As₂S₃), realgar (AsS), mispickel (FeAsS), loellingite (FeAs₂), niccolite (NiAs), cobaltite (CoAsS), tennantite (Cu₁₂As₄S₁₃) ve enargite (Cu₃AsS₄) arsenik bulduran en önemli minerallerdir (31).

2.5 Arseniğin Kullanım Alanları

- Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılır. Ayrıca tunç kaplamacılığında, fidecilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanılır.
- As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır.
- Paris yeşilli olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır.
- Kurşun ve kalsiyum arsenat da özellikle tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır.
- Çinko ve krom arsenatlar ahşapların korunmasında kullanılmaktadır.
- Arsenik bileşikleri özellikle cilde, göze, solunum yollarına iritan etki gösterdiğinden savaş gazı olarak kullanılmıştır.
- Penisilin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlarda da kullanılmıştır (24).
- Arseniğin önemli bir kullanım alanı ise cam ve seramik üretimidir.
- Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide metalik arsenik formunda sarf edilmektedir.
- Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır.
- Ayrıca orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (31).

2.6 Arsenik Maruziyeti ve Toksisitesi

Arsenik insan vücudu için gerekli bir elementtir ve çevresel örneklerdeki kimyasal türlerin bir çoğunun temelini oluşturur (26).

İnsanlar arseniğe oral yolla, yani kontamine olmuş zirai ürünlerden besin zincirine giren gıda ve suların doğrudan tüketilmesiyle ve solunum yoluyla maruz kalabildikleri gibi, kontamine sularla sulanmış topraklar ile deri teması yoluyla da maruz kalılabilmektedir.

Arsenikle çalışan kişilerde, önemli miktarda şarap içen kişilerde, ahşap korucuyucusu içeren evlerde yaşayan kişilerde ve geçmişte arsenik içeren pestisit kullanılan çiftliklerde yaşayan kişilerde maruziyet yüksek olabilmektedir (21).

En zengin organik arsenik kaynakları yeraltı ve deniz suları, dolayısıyla balıklar ve su yosunlarıdır. Bu nedenle, özellikle yeraltı suyundan içme suyuna geçen inorganik arseniğin insanların maruziyetlerinde ortak kaynaklardan sayılmaktadır. Ayrıca, deniz ürünlerindeki arsenik konsantrasyonu arsenobetain, arsenokolin ve daha az toksikolojik önemi olan arsenoşekerler oluşturmaktadırlar, fakat bu bileşikler inorganik arsenik maruziyetinin analizi sırasında göz önüne alınması gerekmektedir. Bununla birlikte, deniz ürünleri ile beslenmiş kişilerde ilk 1-2 günde idrarındaki arsenik seviyesi artmakta, kandaki arsenik seviyesi ise sadece birkaç saat içerisinde artış göstermektedir. İçme suları dahil bütün sıvılardan alınan arsenik miktarı katı gıdalardan alınan miktara göre daha azdır.

Su arsenikçe zengin ana kaya üzerinden aktığı için arsenik toksisitesinin ana kaynağı olarak su düşünülmekte ve çeşitli sağlık problemlerinin kaynağı olarak da kronik arsenik maruziyeti gösterilmektedir (21).

Arseniğin bileşikleri tek türlerine göre toksisite açısından büyük farklılık gösterirler. Genelde organik arsenik bileşikleri inorganik arsenik türlerine göre daha az toksiktir. Arsenit daha çözünür, mobilitesi daha yüksek ve arsenat bileşiklerine göre daha az toksittir. Toksisite su ve vücut sıvısındaki mobilite ile yakından ilgilidir. Toksisite yüksekten düşüğe doğru şu sırayı izlemektedir: Arsin > inorganik arsenit > organik trivalent arsenik bileşikleri (arsenooksitler) > inorganik arsenat > organik pentavalent arsenik bileşikleri > arsonyum (AsR_4^+) > elemental arsenik. Arsenobetain ve arsenokolin nontoksik olarak değerlendirilmektedir (26).

İnorganik arsenik türlerinin toksisitesi yüksektir. As(V) glikolitik yolda fosfat gibi hareket eder, As(III) ise tiyol (-SH) grubu içeren enzimleri inhibe ederek toksik etkisini gösterir. Bu yüzden As(III) As(V)'den daha toksiktir. Yine de her ikisine de maruz kalma aynı toksik benzer toksik etkilerle sonuçlanır. Çünkü çalışmalar gösteriyor ki vücuda alınan As(V)'in çoğu yine

As(V) tarafından As(III)'e indirgenebilir. Organo arsenik türleri çoğunlukla inorganik türlere göre daha az toksisite gösterdiği kabul edilmesine rağmen bazı trivalent metillenmiş arsenik türleri (MMA(III) ve DMA(III) vb.) inorganik arsenikten daha toksik sayılabilir çünkü DNA'daki bozulmalarda daha etkilidir (5).

Kokusuz ve renksiz olan arsenik gastrointestinal (mide-bağırsak) sistem, solunum sistemi ve parenteral yollardan absorbe olur. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı çok yüksektir. En fazla absorpsiyon ince bağırsaktan olur. Sütteki kazein absorpsiyonu azaltır. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik absorpsiyonla sonuçlanırken arseniğin cilt tarafından sistemik absorpsiyonu çok fazla değildir (24).

Arsenik toksik ve kanserojendir, ancak ne kadar alındığı (miktar), nasıl alındığı (solunarak, yenerek veya içilerek, temas sonucu) ve maruz kalınma sıklığı sağlık etkilerini belirler (32).

İnsanlar günlük 300 µg arsenik alabilirler (24). Akut arsenik maruziyetinde insanlar için letal dozu ise 125 mg'dır (21). Akut arsenik zehirlenmesinin başlıca belirtileri:

- Nefeste arsenik kokusu (sarımsak kokusu), ağızda metalik tad, iştahsızlık, ateş
- Bulantı, sık sık kusma, karın ağrısı, kanlı ishal (mide-bağırsak iltihabı)
- Bazen hafif sarılık
- Beslenme eksikliği ve anemi
- Özellikle ellerde ve ayaklarda kızarma, ağrılı şişme
- Baş dönmesi, baş ağrısı
- Çırpınma, titreme, sarsılma (merkezi ve çevresel sinir sistemine ait bozukluklar)
- Kalpte ritim bozuklukları gibi hastalıklara neden olur.

Santral belirtileri genellikle 2-3 gün içinde ortaya çıkar. Geç belirtilerse 1-3 hafta içinde ortaya çıkar. Bunlar, polinöropati, saçlarda ve kıllarda dökülme ile tırnaklarda Mee çizgilerinin ortaya çıkmasıdır (33).

İnorganik arseniğin solunması, solunum sistemi irritasyonu, bulantı, deri etkileri ve akciğer kanseri riskine sebep olabilir. Arsin zehirlenmelerinde ise genellikle solunum güçlüğü, şiddetli baş ağrısı, bulantı, kusma, mide bozukluğu görülür. Hemolitik etkisinden dolayı şiddetli anemi veya sarılık birkaç günde ortaya çıkar (21).

Kronik arsenik zehirlenmesinin başlıca belirtileri: İştahsızlık, bulantı, ishal, zayıflık, kansızlık, alt göz kapağı ve ayak bileği ödemi, diş etlerinde kanama ve diş etlerinde siyah çizgi,

karaciğer büyümesi, siroz, sarılık, sarımsak kokulu ter boşanmaları, idrarda iltihap, vücutta şişmeler, nöropati, hafif felçler gibi rahatsızlıklardır (33).

Arseniğin ilk belirtileri 5-10 yıllık maruziyetten sonra gözlenmekte, pigmentasyon değişiklikleri (cilt koyulaşmakta veya sertleşmektedir), daha uzun süreli maruziyetler ise solunum yolu tahrişine, cilt hasarına, hiperpigmentasyon (Siyah-ayak hastalığı, şekil 2.6), kangren ve hipertansiyon dahil olmak üzere kalp-damar hastalıklarına, nörolojik, karaciğer ve böbrek bozukluklarına sebep olabilmekte, ayrıca cilt, akciğer, ve mesane kanseri riskini arttırmaktadır. Dahası, kronik maruziyetinde karaciğerde, akciğerde, kalpte, böbreklerde sinir sisteminde, sindirim sisteminde ve az miktarda kaslarda birikmektedir (21).



Şekil 2.6 Arseniğin neden olduğu pigmentasyon

Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi akut ya da kronik arsenik maruziyetinin tanımlanmasında gereklidir. Arsenik içeren suların tüketildiği bölgelerde yapılan araştırmalarda alınan arsenik konsantrasyonlarının yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ünün idrarla atıldığı saptanmıştır. İdrardaki total arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arseniğe maruziyetin bir göstergesidir. Absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü çok kısadır. Kan oral arsenik maruziyetinde kimyasal analizler için uygun bir biyolojik materyal değildir (24).

Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. Bunun nedeni bu bölgelerin trivalent arsenikle kolayca bağlanabilen sülfidril (SH) grupları içeren keratine zengin olmasıdır. Saç daha çok inorganik arsenik maruziyetinin ölçülmesinde kullanılır. Saçın biyolojik materyal olarak kullanılmasının dezavantaj olduğu durumlar saçın hava, su, sabun ve şampuanlardan etkilenerek arsenik konsantrasyonlarının değişmesidir (24). Tırnaklarda ise arsenik Mee's çizgileri oluşturur. Maruz kalınmasından 6 hafta sonra bu çizgiler görülür. Tırnaklarda görülen bu beyaz bandın tırnak dibine olan uzaklığı ölçülerek maruziyet zamanında tayin edilebilir (33).

Arseniğin yüksek reaktifli trivalan formları, DNA onarım enzimleri ve antioksidan enzimleri gibi birçok enzimin (tiyoredoksin redüktaz, glutatyon peroksidaz vs.) sülfidril gruplarına bağlanarak bu enzimleri inhibe ederler.

Arsenik ATP gibi yüksek enerjili bileşiklerde fosfatın yerine geçer. Serbest arsenik redoks çemberi boyunca reaktif oksijen üretir ve lipid peroksidasyon ve DNA hasarına sebep olan metabolik süreçleri etkinleştirir (21).

Arsenik metabolizması hayvanlarda ve insanlarda çalışılmıştır. İki temel reaksiyon grupları vardır. Birincisi, dönüşüm (As^{3+} 'ü As^{5+} 'e ve tam tersi) reaksiyonları, ikincisi metilasyon (arseniti MMA ve DMA'ya dönüşümü) reaksiyonlarıdır. Toksik arsenik formu olan As^{3+} karaciğerde MMA ve DMA oluşturmak üzere enzimatik metilasyona uğrar. Buradan da büyük bir kısmı hızlı bir şekilde idrarla As^{3+} , As^{5+} , MMA ve DMA karışımı şeklinde atılabilir. Ayrıca, bir kısmı da dokulara bağlanmış olarak kalabilir. Genelde, uzun dönem maruziyetlerde DMA (%60-70) temel metabolit olduğu bilinmektedir, diğer daha az düzeylerdeki metabolitler sırasıyla MMA (%15-25), As^{3+} (%15) ve As^{5+} (%10), fakat MMA organizma için genel bir risk faktörü olarak kabul edilir.

Arsenik, bulunabilen en toksik elementlerden bir tanesidir ve toksik etkisini organizmada bulunan proteinlerin tiol grubuna bağlanarak ve arsenik-protein kompleksi oluşturarak gösterir. İnorganik arsenik, prostat, yumurtalıklar, karaciğer, cilt, akciğer, mesane ve böbrek gibi organlarda kansere neden olabilen bir kanserojendir (21).

2.7 İçme Sularındaki Arsenik ve İzin Verilen Sınır Değerler

İçme ve kullanma suları için herhangi bir kimyasal maddeye ait maksimum izin verilen değer belirlenirken dikkate alınan temel husus, belirlenen dozda ve daha düşük dozlarda herhangi bir sağlık sorunu meydana gelmemesidir. Arsenik için içme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum değerler, ilgili ülke veya standardı belirleyen kuruma göre değişebilmektedir. Tablo 2.2'de çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar verilmiştir.

İzin verilen sınır değerler yapılan araştırmaların sonucunda sağlık etkileri ortaya çıktıkça yıllar içinde indirilmiştir. Şu anda geçerli olan bilimsel düşünce; daha da düşük seviyelere indirilmesinin gerekli olmadığıdır. Bu düşüncenin iki temel nedeni vardır:

1) 10 µg/L düzeyinden daha düşük arsenik içeren içme ve kullanma sularının herhangi bir sağlık sorunu oluşturduğunu gösteren bir bilimsel araştırma, yayın veya kanıt bulunmamaktadır.

2) Sudaki arsenik miktarını çok daha alt seviyelere indirmek için gereken teknolojinin pahalı olması ve yaygınlaştırılmasının şu an için mümkün olmamasıdır. Örneğin 11 milyonluk bir kent için yaklaşık 800 milyon dolarlık bir yatırım ile içme suyu arıtımında arsenik düzeyi 5 µg/L nin altına indirilebilmektedir (32).

Tablo 2.2 Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standartlar (32)

	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1958)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1963)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1999)	Amerika Birleşik Devletleri (EPA-1975)	Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2001)*	Avrupa Topluluğu (EC-1998)	Türkiye (TSE 266-1997)	Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 Şubat 2005)
Arsenik (µg/L) (ppb)	200	50	10	50	10	10	50	10

2.7.1 İçme sularında saptanan arsenik düzeylerine göre sağlık etkileri:

- 50 µg/L ve daha düşük düzeylerde arseniğe maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki etkisi tartışmalıdır. 50 µg/L ve altındaki dozlarda arsenik alımına bağlı gelişen herhangi bir sağlık etkisi olsa bile bu klinik olarak ortaya konabilecek bir etki değildir.
- 100 µg/L'nin üzerinde mesane kanseri riskinde artış
- 150 µg/L ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış
- 200 µg/L ve üzerinde kronik etkilenim arsenikozis (arseniazis): (özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri)
- 300-400 µg/L düzeylerinde uzun süre arsenik etkilenimi sonucunda mesane kanseri, akciğer kanseri, deri kanseri ve diğer cilt problemlerinin ortaya çıkabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur.
- 400 µg/L üzerinde kolon, böbrek, mesane, karaciğer, akciğer ve deri kanseri sıklığında artış (44)
- 400-600 µg/L Damar Sistemi Hasarı (Black Foot) kangren

- 700-930 µg/L Tip – 2 diyabet hastalığı
- 800-900 µg/L Akciğer kanseri gelişme riskinin önemli derecede yüksektir
- Maruz kalınan miktar çok yüksek ise (kan düzeyi 3000 µg/L) vücuda temas ettiği yerde dermatit oluşur. Konjuktivit, bronşit, dispne ile başlayan zehirlenme belirtileri kusma ve kardiyak tutulumla birlikte gelişen geri dönüşü olmayan şokla seyreder ve saatler içerisinde ölüm meydana gelebilir (32).

2.5 Arsenik Giderim Yöntemleri

İçme ve kullanma suyu olarak kullanılacak yüzeysel ve yeraltı suları sınır değerinin üzerinde arsenik içeriyorsa bu suların arıtılması gerekmektedir. Arseniğin arıtımında kimyasal formu bulunma şekli (partikül halinde, koloidal ya da çözülmüş) prosesin seçiminde ve beklenen performansa ulaşma açısından önemlidir. Yeraltı suyunda arsenik genellikle arsenit (As^{3+}) yüzey sularında ise (As^{5+}) formunda bulunur. Arsenatın anyonik karakteristikleri onun giderimini artırırken, arsenitin doğal özellikleri uygulanan fizikokimyasal yöntemlerde giderim verimini nötr pH değerlerinde sınırlandırır. Bu nedenle arseniğin bir bölümü ya da tamamı arsenit formunda ise giderim yöntemlerinin çoğu etkili bir arsenik giderim verimi sağlayabilmek için arseniti arsenata okside eden bir ön oksidasyon basamağı gerektirir.

Sularda organik arsenik bileşiklerine de rastlanır; ancak organik arsenik biyotransformasyona uğradığı ve metilasyon ile toksik etkisi yok olduğu için giderim önceliği açısından çok daha az önem taşır (34).

Arsenik giderimi için birçok yöntem mevcut olmakla beraber, temel olarak altı yöntem kullanılmaktadır:

i) Oksidasyon ve çöktürme

ii) Birlikte Çökelme: Uygun oksidasyon ajanıyla $As(III)$ 'ün $As(V)$ 'e yükseltgenmesinin ardından gerekirse koagülasyon, sedimentasyon ve filtreleme

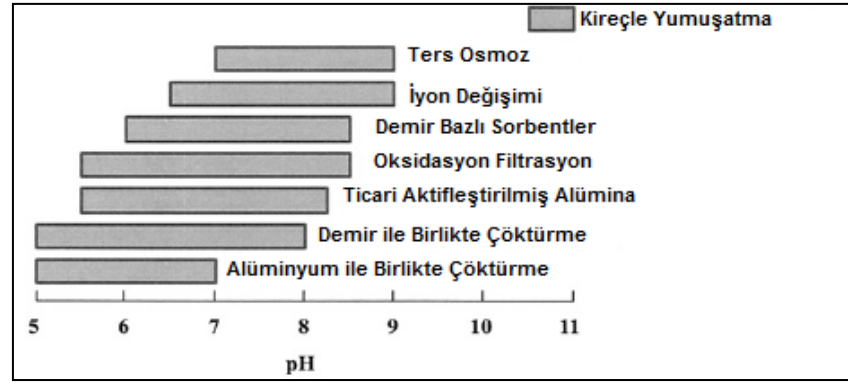
iii) Adsorpsiyon: Aktifleştirilmiş Alümina, aktif karbon, demir içerikli sorbentler, elemental demir ve demir oksit hidratları vb.

iv) İyon değişimi: Uygun bir katyon ve anyon değiştirici reçine

v) Membran Teknolojisi: Ters osmoz, nanofiltrasyon, elektrodializ

vi) Biyolojik oksidasyon: As(III)'ün mikroorganizmalar tarafından As(V)'e yükseltgenmesi ve ardından As(V)'in demir oksit ve mangan oksit ile giderilmesi (4)

Birçok arsenik giderimi teknolojisi giderim performansının optimizasyonu için pH ayarlaması gerektirir. Bu teknolojiler çoğunlukla pentavalent arsenik gideriminde etkindir ve bu yüzden As(III)'ü As(V)'e çevirmek için oksidasyonu içeren bir ön hazırlık basamağı gereklidir. Şekil 2.7'de bazı arsenik giderim teknolojileri için optimum pH aralığının özeti verilmiştir (4).



Şekil 2.7 Bazı Arsenik giderim teknolojileri için optimum pH aralıkları (4)

Çöktürme-pıhtılaşma tekniği genellikle pahalı, küçük su tesisleri için uygun değil ve As(III) peroksidasyon olmadan giderimi daha az etkilidir. Membran teknolojisi de As(V) gideriminde As(III) giderimine göre daha etkilidir. Ayrıca oksidasyon ajanları membranlara zarar verir. Benzer şekilde, iyon değişimi As(V) gideriminde As(III) gideriminden daha etkilidir. Çünkü As(V) ortalama bir pH aralığında suda anyonik formda bulunurken As(III) yüksüzdür. Buna ek olarak iyon değiştirici kullanımı suda bazı diğer yarışmalı iyonlara da ilgi duyabilir. Örneğin; sülfat selenyum, florür ve nitrat gibi (35). Bu yüzden bu yöntemler doğrudan As(III) gideriminde kullanılamazlar.

Tablo 2.3 Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması (29)

Oksidasyon/ Çöktürme	Avantajları	Dezavantajları
Havalandırma	Diğer yöntemlere göre basit ve ucuzdur, fakat yavaş bir prosestir; In situ arsenik giderimi; diğer organik ve inorganik bileşenler de oksidasyona uğrar.	Temel olarak As (V)'i giderir. Oksidasyon prosesini hızlandırır.
Kimyasal Oksidasyon	Diğer safsızlıklar yükseltgenir ve mikroplar ölür; kolay ve hızlı bir yöntem; minimum atık kalıntı	pH ve oksidasyon basamağının kontrolünü gerektirir
Koagülasyon ve Birlikte Çöktürme	Avantajları	Dezavantajları
Alum Koagülasyon	Dayanıklı toz kimyasalların bulunuşu; düşük maliyet; uygulama kolaylığı; geniş pH aralığında etkinlik	Toksik atık oluşumu; düşük oranda arsenik giderimi; oksidasyon basamağı gerektirir
Demir Koagülasyonu	Yaygın kimyasallar kullanılır; ağırlıkça alum koagülasyonuna göre daha etkilidir	Orta derecede arsenik giderimi, sedimentasyon ve filtrasyon gerektirir
Kireçle Yumuşatma	Kimyasallar ticari olarak temin edilebilir	pH'ın tekrar ayarlanması gerekir
Sorpsiyon ve İyon Değişimi	Avantajları	Dezavantajları
Aktiflaştırılmış Alumina	İyi bilinen ve ticari olarak temin edilebilir	4-5 rejenerasyondan sonra değiştirilmesi gerekir
Demir kaplı kum	Ucuz; rejenerasyon gerektirmez; hem As(III) hem de As(V)'i giderir	Standartlaştırılmamıştır; toksik katı atık oluşturur
İyon Değiştirici Reçine	İyi belirlenmiş dolgu ve kapasite; pH'dan bağımsız; arsenik için özel iyon spesifik reçine	Pahalı dolgu; ileri teknoloji ve bakım gerekliliği; rejenerasyon atık problemi yaratır; As(III) giderimi zordur; reçine ömrü kısıtlıdır
Membran Teknolojileri	Avantajları	Dezavantajları
Nanofiltrasyon	İyi belirlenmiş yöntem; yüksek giderim oranı	Yüksek sermaye ve bakım maliyeti; önşartlandırma gereksinimi; çok miktarda su deşarjı
Ters Osmoz	Toksik katı atık üretmi olmaz	İleri teknoloji ve bakım gerektirir
Elektrodializ	Diğer kirlilikler de giderilir	Toksik atık su üretilir
Diğer yöntemler		
Flotasyon		
Ekstraksiyon		
Biyogiderim		

2.5.1. Adsorpsiyon

Gerek işlem verimliliği, gerekse kullanılabilecek adsorbentlerin çeşitliliği nedeniyle, adsorpsiyon prosesleri su arıtımında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Eğer adsorban ucuz ve kullanımı kolaysa adsorpsiyon avantajlı bir teknolojidir. Kalay oksit, doğal demir minerali, sentetik götit, muskovit ve biyotit mika, sıfır değerlikli demir, lantan ve modifiye aktif karbon gibi birbirinden çok farklı özelliklerdeki adsorbanlar arsenik giderimi için geliştirilmiştir. Arsenit daha toksik olmasına rağmen giderilmesi arsenata göre çok daha zor olduğundan çalışmalar genellikle arsenat giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (34).

Adsorpsiyon arsenik içeren yeraltı sularına da yaygın olarak uygulanan bir teknolojidir. Bu yöntemle arsenik konsantrasyonu 10 µg/L'nin altına düşürülebilir. Etkinliği işlenmemiş su kirliliğine ve karakteristiğine karşı hassastır. Adsorpsiyon ortamı yoğunlukla bir kolon içerisine yerleştirilir (4). Adsorbanın her kullanımında adsorbent bir miktar aktivite kaybına uğrayacak ve bir müddet sonra da rejenere edilmesi gerekecektir. Rejenerasyon sırasında açığa çıkacak toksik nitelikli çözeltilerin deşarjı ve dolmuş adsorbentın saklanması ya da atılması önemli bir problemdir. Ayrıca giderimin öncesi ve sonrasında pH kontrolü gerekli olabilir (34).

Adsorpsiyon tekniği ile arsenik giderimi için yoğunlukla aşağıdaki materyaller kullanılır:

- i) Aktifleştirilmiş Alumina (AA)
- ii) Demir içerikli sorbentler (IBS), granül ferrik hidroksit, elemental demir, demir kaplı kum vb.
- iii) Doğal materyaller ve
- iv) Diğer koloidal sorbentler (4)

Arsenik gideriminde kullanılan adsorpsiyon metodu kullanılan adsorbana göre farklılık gösterir. Örneğin sadece As(V) gideriminde etkili olan aktifleşmiş alüminanın aksine sulu ferrik oksit (FeOOH) ve demir bazlı sorbentlerin çoğu, hem As(V) hem de As(III) giderebilir (35).

Demir bazlı sorbentlerle (iron based materials, IBS) adsorpsiyon arsenik giderimi için gelişmekte olan bir uygulama tekniğidir. Piyasada mevcut IBS ürün örnekleri granül demir hidroksit, sıfır değerlikli demir, demir kaplı kum, modifiye demir ve demir oksit bazlı adsorbanları içerir. Sorpsiyon olayı, tipik kemisorpsiyon gibi geri dönüşümsüz olarak tarif edilmiştir. Bu sorbentler de AA ile benzer olarak sabit yatak basınçlı kolonlar halinde uygulanabilir. Arsenik giderimi için demir bazlı sorbent geliştirilmesi, aktif alümindan daha iyi performans

gösterebilecek adsorbanların gelişimine yol açan, en umut verici çözüm olarak öne çıkmaktadır (4).

2.6 Arsenik Analiz Yöntemleri

Arsenik tayini için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlar, Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS), Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) olarak ifade edilebilir. Bu yöntemlerin tek ve çok elementli analizlerine ilişkin en küçük arsenik belirleme düzeyleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur (36).

Tablo 2.4 Arsenik tayin yöntemleri (36)

Metod	Teknik	Seviye ($\mu\text{g/L}$)	
Tek element	EPA 200.8 ¹	ICP-MS	1.4
	EPA 200.7 ²	ICP-AES	8.0
	SM 3120B ³	ICP-AES	50.0
Çok element	EPA 200.9 ⁴	GF-AAS	0.5
	SM 313B ⁵	GF-AAS	1.0
	ASTM D2972-93 Test Method C ⁶	GF-AAS	5.0
	SM3114B ⁷	GH-AAS	0.5
	ASTM D2972-93 Test Method B ⁸	GH-AAS	1.0

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ

3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

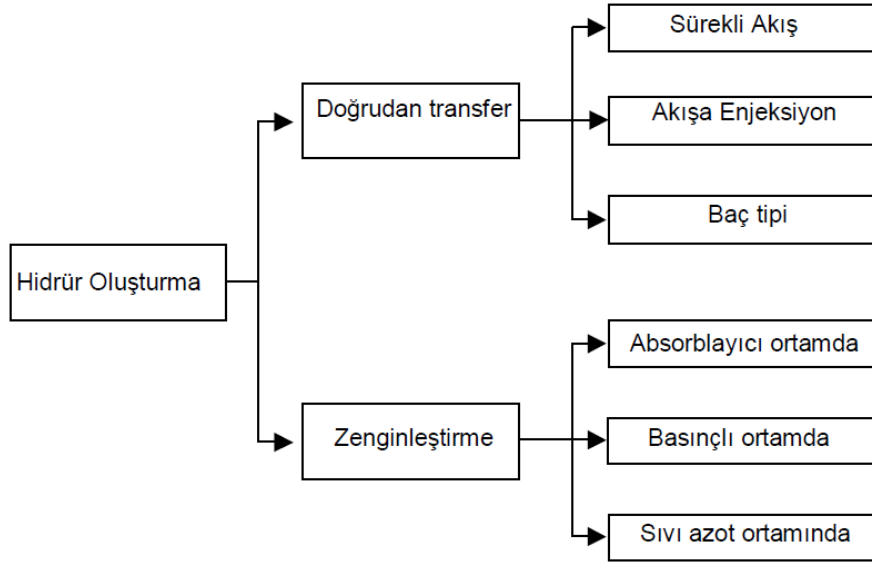
Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarı metalin eser miktarlarının analizinde kullanılan, elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur (37). AAS yöntemi, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) yöntemlerine göre kullanımının kolay ve ucuz olmasından dolayı günümüzde de etkinliğini kaybetmemiştir. AAS yöntemi, temel halde bulunan analit atomlarının karakteristik dalga boyundaki ışınmayı absorplaması esasına dayanmaktadır. Işık kaynağından sağlanan çizgi tipi ışığın absorpsiyonunun oldukça seçici ve duyarlı olması AAS'nin eser element tayinlerinde yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. AAS yöntemleri Alevli AAS (FAAS), Elektrotermal AAS (ETAAS), Hidrür Oluşturmalı AAS (HG-AAS) ve hibritleşmiş AAS teknikleri olarak sınıflandırılabilir (38) .

3.2 Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

İlk kez 1969 yılında kullanılan Hidrür Oluşturma (Holak,1969), günümüzde As, Sb, Sn, Te, Se, Ge, Pb, Bi gibi hidrür oluşturan elementler için oldukça yaygın olarak kullanılan bir numune aktarma yöntemidir. Son yıllarda klasik hidrür oluşturan elementlerin dışındaki bazı elementlerin de (Cu, Ag, Zn, Ni, Pd, Rh, Pt, Ir, Ti, Mn, Co, Fe, Cr) asidik ortamda katı veya çözeltideki NaBH_4 ile reaksiyonu sonucunda uçucu türlerin oluşabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur (37).

HGAAS yönteminde analit, elektrolitik veya kimyasal yollarla uçucu türlere dönüştürülmekte ve oluşan uçucu türler azot, argon gibi gazlar yardımıyla atomlaştırıcıya taşınmaktadır. Basit ve ucuz bir yöntem olmasının yanında konvansiyonel püskürtmeye göre yüksek aktarma verimliliğinden dolayı yüksek duyarlılığa sahiptir. Ayrıca analitin matriksten seçici olarak ayrılması sonucu atomlaştırma aşamasında matriks kaynaklı girişimler de azaltılmaktadır. HGAAS yönteminde atomlaştırıcı olarak çoğunlukla dışarıdan ısıtılmalı kuvars T-tüp kullanılmaktadır. Ancak Hg ve Cd elementlerinin tayini için atomlaştırıcının ısıtılmasına gerek yoktur; çünkü bu iki element oda sıcaklığında serbest halde bulunabildiği için atomik sinyal oluşturabilmektedir. Analitin zenginleştirilmesi ve türleme analizleri de akışa enjeksiyon veya sürekli akış modlarında HGAAS yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir (38).

Hidrür oluşturma yöntemi, numune çözeltisinden açığa çıkan hidrürün atomlaştırıcıya doğrudan gönderildiği doğrudan aktarma yöntemi ve hidrürün toplama bölümünde tuzaklandığı ve daha sonra hepsinin birden atomlaştırıcıya gönderildiği biriktirme yöntemi olarak iki şekilde sınıflandırılabilir (şekil 3.1) (39).



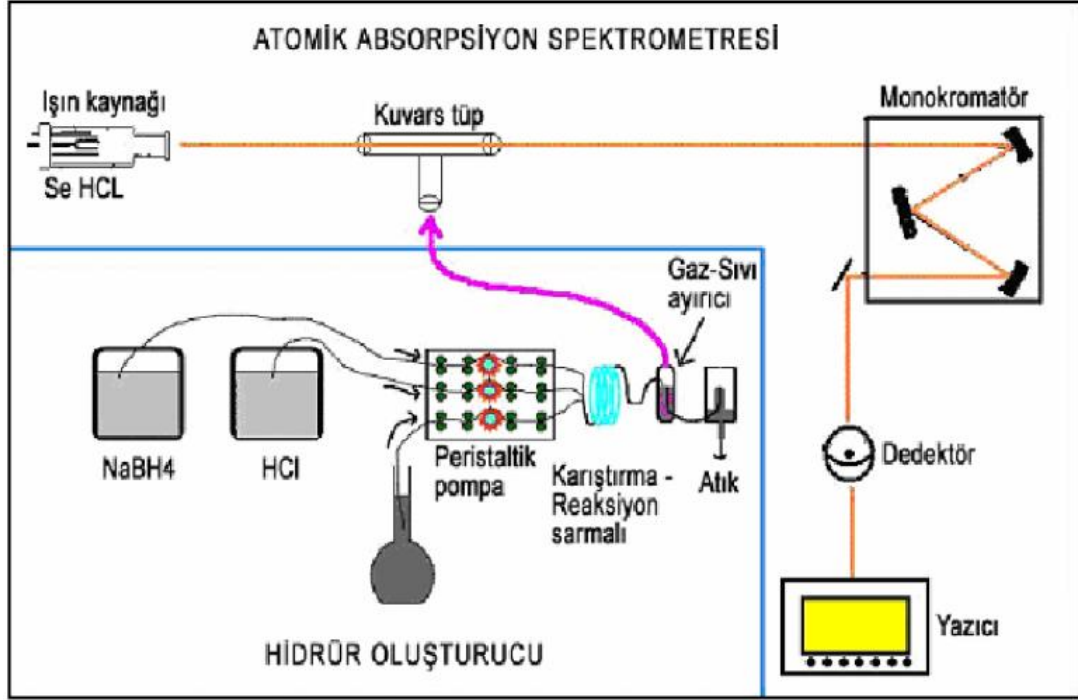
Şekil 3.1 Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması (39)

3.2.1 Doğrudan Transfer Hidrür Oluşturma Yöntemleri

Doğrudan aktarma yöntemi de sürekli akış, akışa enjeksiyon ve kesikli sistemler olmak üzere üç şekilde uygulanabilir. Sürekli akış sistemlerinde sabit hızla akan numune çözeltisi yine sabit hızla akan sodyum bor hidrür çözeltisi ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazında metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz bulunur. Bu gaz karışımı atomlaştırıcıya yönlendirilir. Sıvı ise atık kısmından pompa yardımıyla atılır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma yönteminde sistem sürekli akış sistemine çok benzemekle birlikte numunenin sürekli olarak pompalanması yerine sabit akışta taşıyıcı asit çözeltisi enjekte edilir. Bilinen hacimde numune, taşıyıcı asit akışına enjekte edildiğinde, asit çözeltisi ile birlikte taşınarak sürekli akış sisteminde olduğu gibi sodyum bor hidrür ile karıştırılır (39).

Akışa enjeksiyonlu ve sürekli akış hidrür oluşturma yöntemleri kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu, duyarlılığı ile en uygun yöntemlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı ise duyarlılığın biraz daha düşük ve sistemin biraz daha

karmaşık olmasıdır. Fakat akışa enjeksiyonlu sistemler örnek hacminin artırılması ile kolaylıkla sürekli akış sistemine dönüştürülebilir (37).



Şekil 3.2 Sürekli Akış Hidrür Sistemi

Sürekli akış sistemlerinin bazılarında numune ve asit ayrı kanallardan gönderilir ve tepkime sarmalında karıştırılır. Fakat birçok durumda numune asit içinde hazırlanır. Her iki yöntemde de asitlendirilmiş numune veya taşıyıcı asit çözeltisi indirgeyici çözelti ile karıştırılarak hidrür oluşumuna yeterli süre tanınması için tepkime sarmalından geçirilir. Taşıyıcı gaz, tepkime sarmalı ile enjeksiyon vanası arasında veya gaz sıvı ayırıcısından verilir. Taşıyıcı gazın tepkime sarmalında oluşan hidrürün gaz fazına geçmesine katkısı olduğu düşünülmektedir.

Kesikli tip, gaz-sıvı ayırıcısına benzer plastik veya camdan yapılmış reaktörden oluşur. Asitlendirilmiş numune kesikli reaktörün alt kısmına konur ve indirgeyici reaktif pompa yardımı ile numune üzerine gönderilir. Taşıyıcı gaz, sıvı düzeyinin altına uygulanarak hidrürün tepkime karışımından süpürülmesi sağlanır. Hidrür oluşumu tamamlandıktan sonra tepkime karışımı atılır, reaktör temizlenir ve yeni numune ilave edilir. Akış sistemlerinde tekrarlanabilirliğin daha iyi olması ve ticari ürünlerin de akış sistemleri üzerine yoğunlaşmaları nedeniyle kesikli sistemlerinin kullanımı azalmıştır.

Hidrür oluşturma tekniğinin iki önemli avantajı vardır;

1) Tayin elementi numune ortamından ayrılır. Bu da olası girişimleri azaltır.

2) Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g/L}$ veya daha düşük düzeylere getirilmiştir. Çünkü 1- 50 mL numunedeki tayin elementinin tamamı bir kaç saniyede atomlaştırıcıya gaz olarak gönderilir (39).

3.3 Hidrürün Atomlaştırılması

Hidrür atomlaştırıcının, en az seyreltme ile numune bileşiminden bağımsız olarak yüksek verimle tayin elementinin hidrürünü serbest atomlarına dönüştürmesi, serbest atomları ışık yolunda uzun süre tutabilmesi ve yüksek duyarlılık sağlayabilmesi beklenmektedir. Kuvars tüp atomlaştırıcılar genellikle atomik absorpsiyon spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilmiş T-bağlantılı kuvars tüpleridir. Kuvars atomlaştırıcılar iki temel grupta incelenir.

Tüp içinde alevli atomlaştırıcılar: Dışarıdan ısıtılması gerekli değildir. Oluşturulan hidrür, hidrojen gazı ile süpürülerek atomlaştırıcıya taşınır. Diğer bir bağlantıdan oldukça düşük akış hızında oksijen gazı gönderilerek T bağlantısında kılcal borunun ucunda hemen hemen gözle fark edilemeyecek küçüklükte bir hidrojen alevi oluşturulur.

Dışarıdan ısıtılmalı tüpler: Işık yolundaki uzunluğu 10-15 cm, ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan kuvars tüplerdir. Isıtma elektrikle veya tüpün havaasetilen alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Elektrikle ısıtılan kuvars atomlaştırıcılar direnç teli ile sarılır ve dış yüzeyi sıcaklık kaybını azaltacak şekilde yalıtılır. Çoğu zaman aynı tasarımlar hem elektrikle hem alevde ısıtılarak kullanılabilirler.

Günümüzde kuvars tüpler hidrür sisteminde en sık kullanılan atomlaştırıcılardır. Hidrür oluşturan elementler için alevli ve grafit fırına kıyasla daha yüksek duyarlılık sağlamaktadır. Önemli dezavantajı ise kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu girişimlerdir (spektral olmayan girişimler) (39).

3.5 Hidrürün Atomlaşma Mekanizması

Dışarıdan ısıtılmalı atomlaştırıcılarda hidrürün atomlaşması için iki mekanizma önerilmektedir: Bunlar hidrürün termal parçalanması ve radikal oluşumudur.

Kuvars tüp atomlaştırıcılarda sıcaklık 1300°C'yi geçmemektedir. Bu sıcaklık hidrür oluşturan elementlerin ET-AAS ile tayinlerinde anılan elementleri atomlaştırmak için yeterli değildir.

Dedina, selenyum hidrür ile bu mekanizmayı aydınlatmaya çalışmış ve gerçekleşen atomlaşma mekanizmasında serbest hidrojen radikallerinin etkin olduğunu ve bu mekanizmanın tüp içinde alevli atomlaştırıcılar ve dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcılar için aynı olduğunu öne sürmüşler ve sadece radikal oluşum mekanizmasının farklı olduğunu bildirmiştir (40).

Welz ve Melcher oksijenin arsenik hidrürün atomlaşmasındaki etkisini incelemişler ve atomlaştırma için hidrojenin gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Atomlaşma mekanizması olarak da ısıtılan kuvars hücrede O₂ ve H radikallerinin çarpışması sonucu hidrürün parçalanarak atomik sinyal oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca O₂ miktarı azaldıkça atomlaştırıcı sıcaklığının etkisinin önem kazandığı yapılan çalışmada gösterilmiştir (41).

Grafit tüpün hidrürün on-line atomlaştırılması için kullanıldığı durumlarda atomlaşma mekanizması atomlaştırıcı sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. 1200 °C'den düşük sıcaklıklarda mekanizma kuvars tüp atomlaştırıcılara benzerken, termal yolla atomlaşma mekanizması 1600 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda radikal oluşumundan bağımsız olarak gerçekleşmektedir (42).

3.5 Hidrür Sisteminde Girişimler

Hidrür oluşturmaları atomik absorpsiyon spektrometride spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki tip girişim gözlenir. Spektral girişimler tayin elementinin serbest atomları dışındaki atomlar veya moleküller tarafından ışığın absorplanmasından kaynaklanır. Spektral olmayan girişimler tayin element sinyalini etkileyen fiziksel ve kimyasal içeriklerden kaynaklanır (39).

Analitin matriksten ayrılması sonucu HGAAS yönteminde spektral girişimlere çok az rastlanırken çizgi girişimleriyle hiç karşılaşmaz. Analit dışındaki diğer türlerin belli miktarda atomlaştırıcıya taşınması moleküler absorpsiyona ve zemin sinyaline neden olabilmektedir. Bu

durum genellikle diğer hidrür oluşturan elementlerin atomlaştırıcıya taşınmasıyla gözlenmektedir.

Sıvı faz girişimleri, hidrürün sıvı fazdan salım hızının ve/veya hidrürün salım verimliliğinin azalmasına bağlıdır. Gaz faz girişimleri ise genellikle analit haricindeki hidrür oluşturan elementlerden kaynaklanmaktadır. Bu girişimler yüzeyde veya gaz-sıvı ayırıcısının ölü hacminde gerçekleşmektedir. Gaz faz girişimleri 2'ye ayrılmaktadır;

- Hidrürün atomlaştırıcıya taşınması sırasında analit hidrürün kaybı,
- Atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimler.

Bu tip girişimler atomlaştırma verimliliğini azaltabilirler ya da atomlaşmanın gecikmesine neden olabilirler.

Spektral olmayan girişimler matriste bulunan diğer türlerin analite göre yüksek miktarlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan birçok çalışmada girişimin büyüklüğünün sadece girişim yapan türün derişimine bağlı ve analit derişiminden bağımsız olduğu belirtilmiştir.

Girişim yapan türlerin bulunduğu ortamlarda çizilen kalibrasyonların doğrusallık göstermesi de girişimlerin analit derişiminden bağımsız olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca genellikle düşünülen, girişimlerin interferent/analit oranına bağlı olduğudur ki bu şekilde bir davranış çok olası değildir, çünkü analit miktarına oranla oldukça yüksek miktarda interferent bulunmaktadır.

Ancak standart ilave yöntemleri ile girişimlerin azaltılmasının mümkün olması nedeniyle girişim etkisinin analit miktarından bağımsız olması sonucu çıkartılabilir. Standart katma yönteminin ancak girişim yapan tür veya türlerin analitik sinyali çok fazla etkilemediği durumlarda kullanılması söz konusudur. Diğer bir yöntem ise numuneyi seyreltmektir. Bu yöntem yüksek analit derişimine sahip numunelerde veya ölçüm yerinde tuzaklama yöntemleriyle uygulanabilir (37).

Sıvı faz girişimleri: Sıvı faz girişimleri analitin kimyasal formuna bağlı ve matriks kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Analitin kimyasal formu nedeniyle gerçekleşen girişimler, numunede ve standart çözeltilerde bulunan analitin farklı formlarda olması sonucu hidrür salım kinetiğinin farklılık göstermesinden kaynaklanır ve standart ilave yöntemiyle düzeltilemez. Matriks girişimleri, matriks bileşenlerinin hidrür salım verimliliğini etkilediği durumlarda gözlenir. Analitin hidrür oluşumunun engellenmesi veya çözeltide oluşan hidrürün salımı gibi nedenlerden kaynaklanır. Standart ilave yöntemiyle bu tip girişimler düzeltilebilir.

Sıvı faz girişimlerinde sıkça karşılaşılan ve en önemli olan geçiş ve soy metallerin yapmış olduğu girişimlerdir ve ilk kez Smith tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Smith, metal iyonun ya analit ile birlikte çöktüğünü ya da oluşan hidrürün metal tarafından absorplanarak çökelek oluşturduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca tetrahidroboratın tüketilmesiyle ilgili bir mekanizma da önermiştir. Pierce ve Brown önerilen tetrahidroboratın tükenmesiyle ilgili mekanizmayı desteklemişler ve girişim yapan katyonun indirgenmek için analit ile yarıştığını ve bu esnada tetrahidroboratın tükendiğini belirtmişlerdir. Kirkbright ve Taddia yüksek asit derişimleri kullanıldığında metal iyonlarının çözünürlüğünün arttığını ve matrikste bulunan metallerden kaynaklanan sıvı faz girişimlerinin azaldığını belirtmişlerdir. Welz ve Schubert-Jacobs yüksek asit derişimlerinde ortamda bulunan tetrahidroboratın çok daha fazla tüketileceğini ve girişim yapan metallerin çökmesi için az miktarda tetrahidroborat kalacağını söylemişler ve bu şekilde As ve Se tayininde Co, Cu, Ni girişimlerini azaltmışlardır (37).

Gaz faz girişimleri: Gaz faz girişimleri hidrürün taşınması esnasında gerçekleşebileceği gibi atomlaştırıcıda da gerçekleşebilmektedir. Atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimlerin büyüklüğü, kullanılan atomlaştırıcıya bağlı olmanın yanında atomlaşma mekanizmasına da bağlıdır. Atomlaştırıcı olarak tüp içinde alevli atomlaştırıcı veya dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp kullanıldığı durumlarda atomlaşma mekanizması benzerlik göstermektedir ve atomlaşma hidrojen radikallerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Girişim yapan tür, ya hidrojen radikallerini tüketerek ortamda analitin atomlaşması için yeterli miktarda hidrojen radikali kalmamasına ya da analitin bozunmasına neden olarak atomlaştırıcıdaki serbest atom miktarını azaltarak ışık yolunda daha az miktarda serbest atom kalmasına sebep olacak ve analitik sinyal azalacaktır. Hangi durumda olursa olsun karşılaşılan girişimin boyutu daha küçük atomlaştırıcılarda daha az olmalıdır.

Dedina ve Tsalev As ve Sb varlığında sıcaklık, hidrojen akış hızı ve oksijen miktarı gibi parametrelerin Se'nin atomlaşmasındaki etkilerini incelemişler ve elde edilen sonuçların dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcı için de geçerli olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimlerin radikal popülasyonuna mı yoksa analit atomlarının bozunmasına mı bağlı olduğunun ayrımını yapmışlar ve girişimlerin analitin bozunmasına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda yüksek sıcaklık kullanılarak girişimlerin azaltılabileceği Dittrich ve Mandry tarafından önceden atomlaşma sıcaklığına ısıtılan grafit atomlaştırıcı kullanılarak çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmada Sb tayininde atomlaştırma sıcaklığını 1600-2000° C arasında kullandıklarında Se, Bi ve As girişimlerinde belirgin bir azalma gözlemişlerdir.

Aynı şekilde Krivan ve Petrick As, Sb, Se ve Sn tayininde atomlaştırma sıcaklığı olarak 1800-2300° C kullanıldığında As, Bi, Sb, Se, Sn ve Te elementlerinin yapmış oldukları girişim

etkisinin azaldığını belirtmişlerdir. Dittrich ve Mandry As tayininde Sb, Se, Bi elementlerinin girişim etkilerini atomlaştırıcı olarak dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp kullanarak incelemişler ve sinyalin %90 oranında bastırıldığını belirtmişlerdir. Ancak atomlaştırıcı olarak on-line grafit atomlaştırıcı kullandıklarında ise en düşük atomlaştırma sıcaklığında (1600° C) bile girişimlerin tamamen ortadan kalktığını belirtmişlerdir.

Bu yöntemde hidrür oluşturan diğer elementlerin girişimleri için;

- Tuzak verimliliğinin azalması,

- Atomlaşma verimliliğinin azalması olmak üzere iki mekanizma önerilmektedir.

Karşılaşılan girişimlerin sıvı fazda ya da atomlaşma esnasında oluşmadığı, mekanizmanın tuzak yerinde yarışmalı olarak birikmesi olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle de girişimde interferent derişimi yerine grafit atomlaştırıcıda tuzaklanan toplam kütlenin etkin olduğu öngörülmüştür. Bu varsayıma karşıt olarak As tayininde, Ag Ge, Pb, Sn, Bi, Se elementlerinin herhangi bir girişim etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Girişimler ile ilgili bu iki karşıt görüşün sebebi uygulanan tuzaklama sistemiyle ilgili olabilir ki her iki yöntemde de Pd kaplanmış grafit tüp atomlaştırıcı kullanılmıştır (37).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

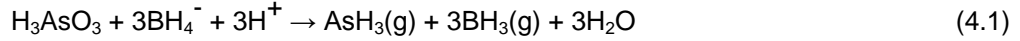
4.1 Amaç

Bu çalışmada hiçbir ticari değeri olmayan ve atık olarak nitelendirilen ceviz kabuğu ve fındık kabuğunun, modifiye edildikten sonra adsorban olarak arsenik (III) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

4.2 Metot

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Arsenik tayininde hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Bu yöntemde, arsenik (III) direkt olarak NaBH_4 ile asidik ortamda Arsin gazına (AsH_3) dönüştürülür, inert bir taşıyıcı gaz (N_2) yardımıyla kuvars tüp atomlaştırıcıya gönderilir ve asetilen-hava alevinde 193,7 nm dalga boyunda absorbanı ölçülür. Arsenik (III) tayininde hidrür oluşumuna ait reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



4.3 Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Varian SpektraAA FS 220 model atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ve hidrür oluşturma sistemi olarak Varian VGA 77 model sürekli akış analiz sistemi kullanılmıştır. Arsenik analizinde kullanılan, atomik absorpsiyon spektrometresi ve sürekli akış hidrür sistemi Şekil 4.1'de görülmektedir.

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



Şekil 4.1 Arsenik analizinin yapıldığı atomik absorpsiyon spektrometresi ve sürekli akış hidrür sistemi

4.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stok As(III) çözeltisi Sigma marka As_2O_3 ve Merck marka NaOH ve HCl kullanılarak hazırlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan tamponlar ise Merck marka CH_3COOH , $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 ve NH_3 ile hazırlanmıştır.

Adsorban olarak kullanılan ceviz kabuğu ve fındık kabuğu piyasadan temin edilmiştir.

4.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

4.5.1 Stok As(III) Çözeltisi

1000 mg/L stok As(III) çözeltisinin hazırlanması için $0,3301 \pm 0,0002$ g As_2O_3 tartılır, çözünene kadar %10'luk NaOH ilave edildikten sonra der. HCl çözeltisi ile asitlendirilip, 250 mL'lik balon jøjeye alınır ve üzeri saf su ile tamamlandı.

4.5.2 Ara Stok As(III) Çözeltileri

- 100 mg/L As(III) ara stok çözeltisi hazırlamak için As(III) stok çözeltisinden 5 mL alınıp, saf su ile 50 mL'ye seyreltildi.
- 10 mg/L As(III) ara stok çözeltisi hazırlamak için As(III) 100 mg/L ara stok çözeltisinden 5 mL alınıp, saf su ile 50 mL'ye seyreltildi.
- 1 mg/L As(III) ara stok çözeltisi hazırlamak için As(III) 10 mg/L ara stok çözeltisinden 5 mL alınıp, saf su ile 50 mL'ye seyreltildi.
- 0,1 mg/L As(III) ara stok çözeltisi hazırlamak için As(III) 10 mg/L ara stok çözeltisinden 5 mL alınıp, saf su ile 50 mL'ye seyreltildi.

4.5.3 Standart As(III) Çözeltileri

5, 10, 15, 20, 25 µg/L'lik standart As(III) çözeltilerini hazırlamak için, 0,1 mg/L'lik As(III) ara stok çözeltisinden 1.25, 2.5, 3.75, 5, 6.25 mL alınıp 25'şer mL'ye seyreltildi.

4.5.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

4.5.4.1 CH₃COOH / CH₃COO⁻ Tamponu

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde teorik olarak pH' si 4 olan asetat tamponu hazırlamak için 149 mL 0,1 M sodyum asetat trihidrat (NaCH₃COO.3H₂O) ve 851 mL 0,1 M asetik asit (CH₃COOH) karıştırılır. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilerek pH, asetik asit veya sodyum asetat çözeltileri yardımıyla 4'e ayarlandı.

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

4.5.4.2 H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ Tamponu

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde teorik olarak pH' si 7 olan fosfat tamponu hazırlamak için 612 mL 0,1 M potasyum dihidrojenfosfat (KH₂PO₄) ve 388 mL 0,1 M potasyum monohidrojen fosfat (K₂HPO₄) alınarak karıştırıldı. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilerek, pH KH₂PO₄ veya K₂HPO₄ çözeltileri ilave edilerek ayarlandı.

- 0,1 M potasyum dihidrojenfosfat (KH₂PO₄) çözeltisinin hazırlanması;

13,6085 g ± 0,0002 g KH₂PO₄ bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlandı.

- 0,1 M K₂HPO₄ çözeltisinin hazırlanması;

8,7088 g ± 0,0002 g K₂HPO₄ bir miktar saf suda çözüldükten sonra 500 mL'lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlandı.

4.5.4.3 NH₄⁺/NH₃ Tamponu

pH' si 9 olan NH₄⁺/NH₃ tamponu hazırlamak için 500 mL 0,2 M NH₃ çözeltisi 0,5 M HCl çözeltisi ile titre edildi. Titrasyon sırasında çözelti pH'si pH-metre ile kontrol edilerek 9'a ayarlandı ve üzeri saf su ile 1 L'ye tamamlandı. Bu şekilde iyonik şiddeti 0,1 M ve pH'si 9 olan NH₄⁺/NH₃ tamponu hazırlanmış oldu.

- 0,2 M NH₃ çözeltisinin hazırlanması;

Derişik NH₃ (d=0,91 g/mL, %26 (a/a)'lık)'den 7,2 mL alınıp balon jöjede 500 mL'ye tamamlandı.

- 0,5 M HCl çözeltisinin hazırlanması;

Derişik HCl (d=1,19 g/mL, %37 (a/a)'lik)'den 10,4 mL alınıp balon jöjede 250 mL'ye tamamlandı.

4.5.5 As(III) Analizi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

4.5.5.1 %1 NaBH₄ Çözeltisi

1 g NaBH₄ % 0,5'lik NaOH çözeltisinde çözülerek, aynı çözeltiyle 100 mL'lik hacme tamamlandı. Bu çözelti her analiz için taze hazırlandı.

4.5.4.2 6 M HCl Çözeltisi

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

4.6 Deneyin Yapılışı

4.6.1 Adsorbanların Hazırlanması

Piyasadan satın alınan ceviz ve fındıklar kırılarak kabukları ayrılmıştır. Elde edilen ceviz ve fındık kabukları öğütülerek 100 mesh (149 mikron) elekten geçirilerek boyutlandırılmıştır. Adsorbanların yapısındaki bazı renk verici maddelerin çözünerek suya geçtiği gözlenmiş ve bunu gidermek için saf su ile renk vermeyene kadar yıkanıp, kurutulmuştur. Yıkanan adsorbanların bir kısmı doğrudan kullanılmak üzere ayrılmış, kalan diğer kısmı ile de iki ayrı modifikasyon denenmiştir.

Boyutlandırılmış ve yıkanmış fındık kabuğu ve ceviz kabuğundan 10'ar gram alınarak, 0,5 M 50 mL FeCl₃ çözeltisi ile 12 saat süreyle muamele edilmiştir. Diğer modifikasyon işlemi ise yine 10'ar gram adsorban alınarak 0,5 M 25 mL FeCl₃ ve 0,2 M 25 mL NaOH çözeltileri beraber kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifiyesi tamamlanan tüm adsorbanlar çözeltiden ayrılmış, saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

4.6.2 Adsorpsiyon İşlemleri

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 100 mL'lik beherlere, hazırlanan adsorbanların her birinden 0,1000 ± 0,0002 g alınıp üzerine 25 mL hacimde 50 µg/L'lik standart As(III) çözeltileri eklenip manyetik karıştırıcı

yardımıyla belirli sürelerde karıştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve As (III) konsantrasyonu gibi parametreler sırayla denenerek şartlar optimize edilmiştir.

Adsorpsiyon miktarının doğru olarak hesaplanabilmesi için hem adsorban üzerine eklenen çözültiden bir miktar numune ayrılmış, hem de adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorbandan ayrılan çözültüler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında alınan örneklerin analizi beraber yapılmıştır.

4.7 Sonuçlar

4.7.1 As (III) Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Bulunan sonuçlardan As(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin K_d dağılıma katsayısı hesaplanmıştır. Bu değerler aşağıdaki eşitliklerle bulunur.

% adsorpsiyonun maksimum olduğu değerler optimum çalışma koşullarını vermektedir.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (4.3)$$

ve

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4.4)$$

Burada;

C_i : başlangıçtaki As(III) konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$ veya mg/L)

C_e : çözültide kalan As(III) konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$ veya mg/L)

4.7.2 As(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

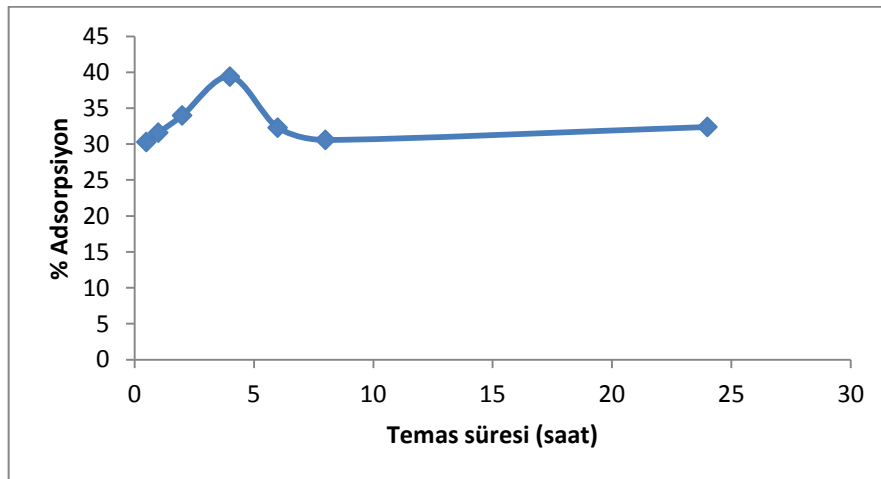
Adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresini belirlemek amacıyla 0.1000 ± 0.0002 g adsorban (modifiye edilerek hazırlanmış $149 \mu\text{m}$ boyutundaki ceviz kabuğu ve fındık kabuğu) üzerine $50 \mu\text{g/L}$ 25 mL As(III) çözültisi eklendikten sonra manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 400 rpm 'ye ayarlı olarak 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 12 ve 24 saat süreler boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Her bir örnek için üç paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

Karıştırma sonrası çözeltiler dekantasyon ile adsorban materyalinden ayrılmış olup karıştırma işlemi sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) iyonu derişimi HG-AAS ile ölçülmüştür. Tüm adsorbanlara aynı işlem uygulandıktan alınan ölçümler sonucunda her bir adsorban için optimum temas süresi belirlenmiştir.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ile modifiye fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplamasına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.1'de verilmiş olup adsorpsiyonun zamana karşı değişimi Şekil 4.2'de görülmektedir.

Tablo 4.1. FeCl_3 ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını (1,283 $\mu\text{g}/25$ mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25$ mL)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	0,894	3,89	30,3
1	0,877	4,06	31,6
2	0,847	4,36	34,0
4	0,778	5,05	39,4
6	0,868	4,15	32,3
8	0,890	3,93	30,6
24	0,867	4,16	32,4



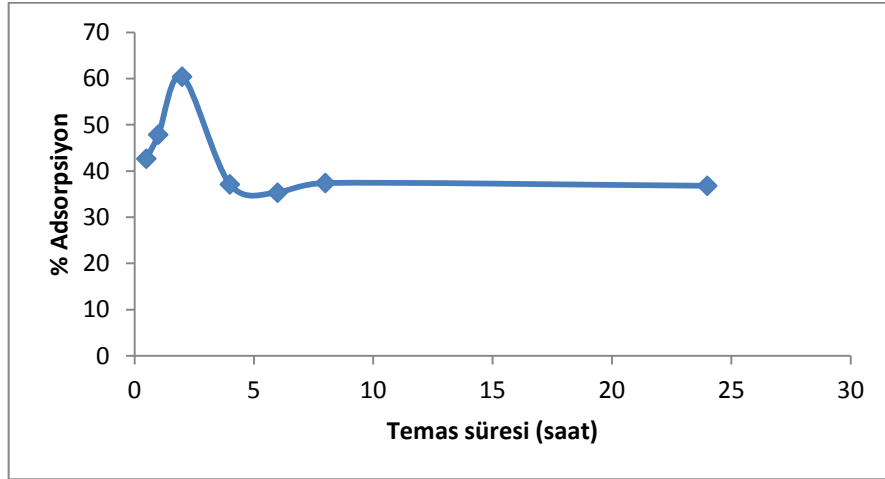
Şekil 4.2 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi As(III) iyonlarının adsorpsiyonu, 4 saatte maksimuma çıkmış, daha sonra desorpsiyon sonucu azalmış ve 24 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplamasına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.2'de verilmiş olup adsorpsiyonun zamana karşı değişimi Şekil 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.2 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını (1,227 μg / 25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25\text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	0,703	5,24	42,7
1	0,639	5,88	47,9
2	0,486	7,41	60,4
4	0,771	4,56	37,2
6	0,793	4,34	35,4
8	0,767	4,60	37,5
24	0,775	4,52	36,8



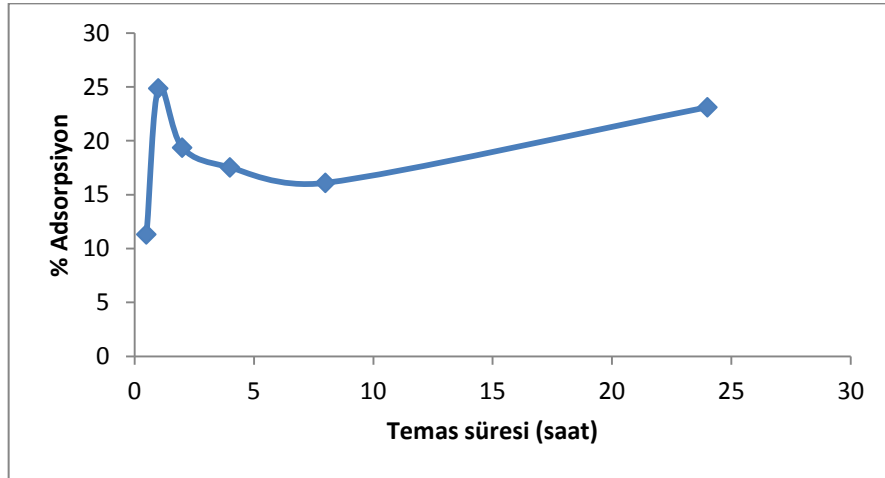
Şekil 4.3 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi As(III) iyonlarının adsorpsiyonu, 2 saatte maksimuma çıkmış, daha sonra desorpsiyon sonucu azalmış ve 24 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.3'de verilmiş olup adsorpsiyonun zamana karşı değişimi Şekil 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.3 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g) As(III), iyonlarını (1,255 $\mu\text{g}/25$ mL) adsorplama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltilde kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25$ mL)	Adsorplanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,113	1,42	11,3
1	0,943	3,12	24,9
2	1,012	2,43	19,4
4	1,035	2,20	17,5
8	1,053	2,02	16,1
24	0,965	2,90	23,1



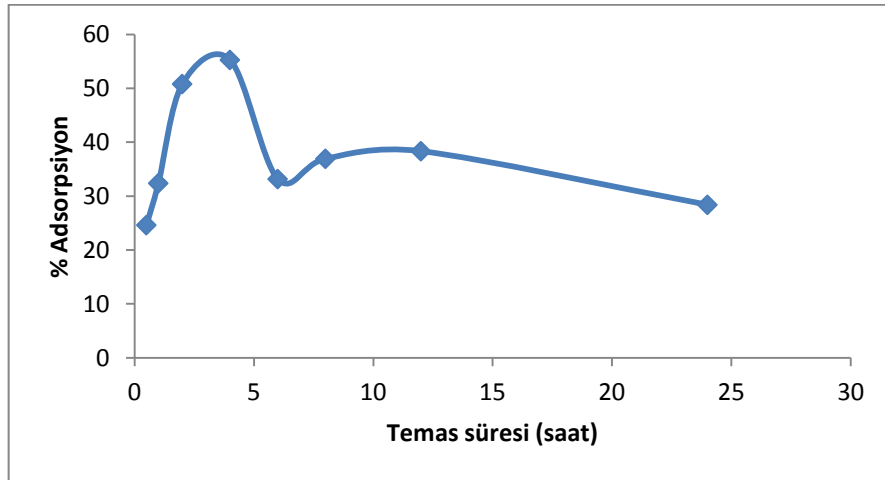
Şekil 4.4 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi As(III) iyonlarının adsorpsiyonu, 1 saatte maksimuma çıkmış, daha sonra desorpsiyon sonucu azalmış ve 24 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.4'de verilmiş olup adsorpsiyonun zamana karşı değişimi Şekil 4.5'de görülmektedir.

Tablo 4.4 FeCl_3 + NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını (1,276 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$) adsorplama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25\text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	0,962	3,14	24,6
1	0,863	4,13	32,4
2	0,628	6,48	50,8
4	0,571	7,05	55,3
6	0,853	4,23	33,2
8	0,805	4,71	36,9
12	0,787	4,89	38,3
24	0,914	3,62	28,4



Şekil 4.5 FeCl_3 ve NaOH ile modifiye ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının zamanla değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi As(III) iyonlarının adsorpsiyonu, 4 saatte maksimuma çıkmış, daha sonra desorpsiyon sonucu azalmış ve 24 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır.

4.7.3 As(III) Adsorbsiyonuna pH'ın Etkisi

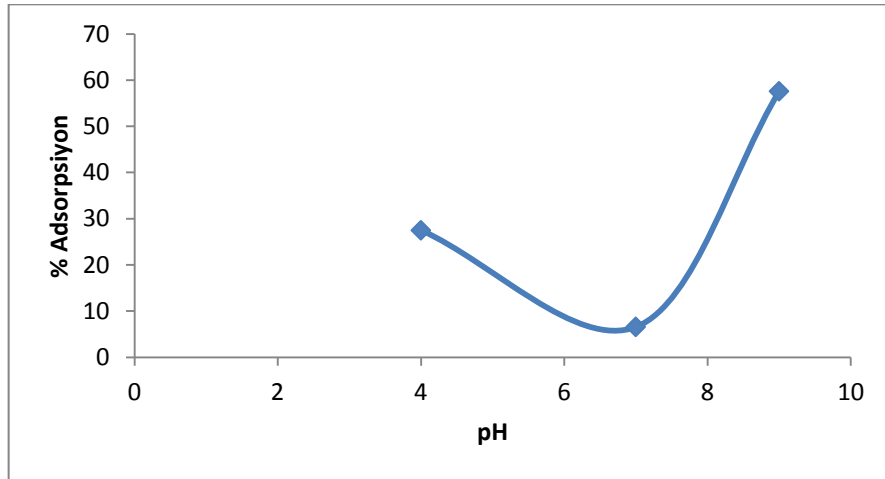
As(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisini belirlemek için pH 4.0, 7.0 ve 9.0'luk tampon ortamında ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ As(III) standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan standarttan 25 mL alınarak 0,1000 \pm 0.0002 g adsorbanla belirlenen optimum süre boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 400 rpm'ye ayarlı olarak oda sıcaklığında karıştırılmış olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

Bu işlem FeCl_3 ve $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğu ve ceviz kabuğu adsorbanları için uygulandıktan sonra adsorplanmadan çözeltide kalan As(III) miktarı HG-AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için üç paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.5'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 4.6'de görülmektedir.

Tablo 4.5 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisi

pH	Adsorpsiyon öncesi çözeltideki As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
4,0	1,215	0,881	3,34	27,5
7,0	1,271	1,187	0,84	6,6
9,0	1,235	0,524	7,11	57,6



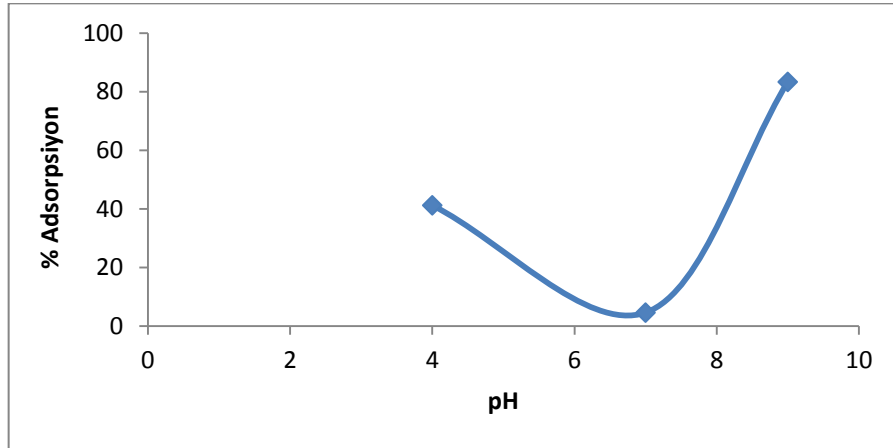
Şekil 4.6 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH'a bağlı değişimi

Düşük pH'larda As(III) adsorbsiyonunda gözlenen artış adsorban yüzeyinde pozitif yüklü merkezlerin artışı ile yüksek pH lerde gözlenen artış ise adsorblanan As(III) 'e ait negatif yüklü anyonik yapıların oluşumu ile açıklanabilir. Nötr pH'de ise yüksüz H_3AsO_3 türü baskın olduğundan adsorpsiyon çok düşüktür. Optimum pH, grafikte de görüldüğü gibi 9 olarak belirlenmiştir.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.6'da verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.6 FeCl_3 + NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisi

pH	Adsorpsiyon öncesi çözeltideki As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
4,0	1,215	0,714	5,01	41,2
7,0	1,271	1,212	0,59	4,6
9,0	1,235	0,206	10,29	83,3



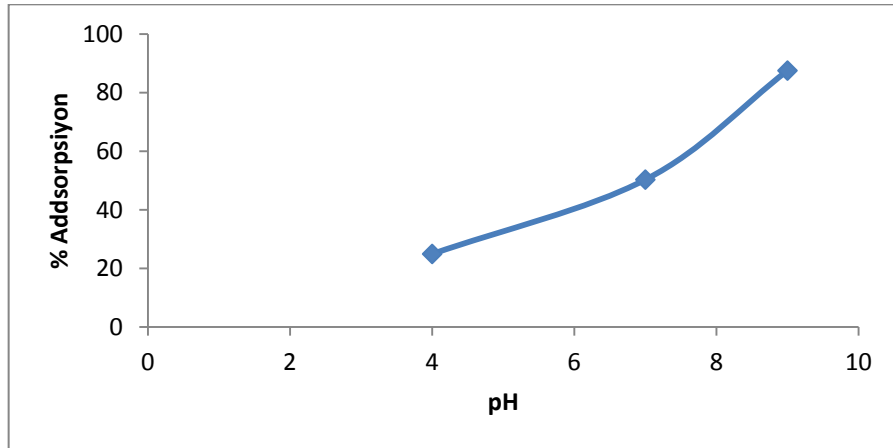
Şekil 4.7 FeCl_3 + NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH'a bağlı değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi optimum pH'ın 9 olduğu belirlenmiştir.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.7'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 4.8'de görülmektedir.

Tablo 4.7 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisi

pH	Adsorpsiyon öncesi çözeltideki As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorpsiyon değeri
4,0	1,301	0,976	3,25	25,0
7,0	1,313	0,652	6,61	50,3
9,0	1,289	0,161	11,28	87,5



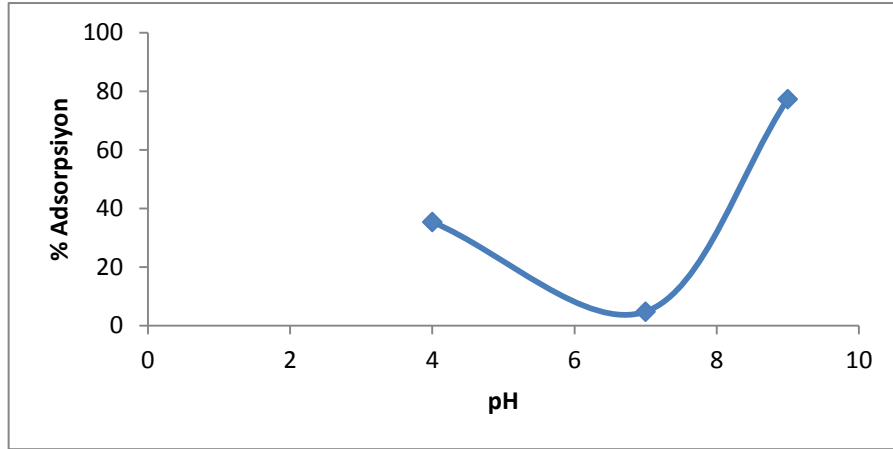
Şekil 4.8 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH'a bağlı değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi optimum pH'ın 9 olduğu belirlenmiştir.

Demir(III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.8'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 4.9'de görülmektedir.

Tablo 4.8 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını adsorplama performansına pH'ın etkisi

pH	Adsorpsiyon öncesi çözeltideki As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/25 \text{ mL}$)	Adsorblanan As(III) miktarı ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% Adsorbsiyon değeri
4,0	1,215	0,784	4,31	35,5
7,0	1,270	1,209	0,61	4,8
9,0	1,234	0,280	9,54	77,3



Şekil 4.9 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının pH'a bağlı değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi optimum pH'ın 9 olduğu belirlenmiştir.

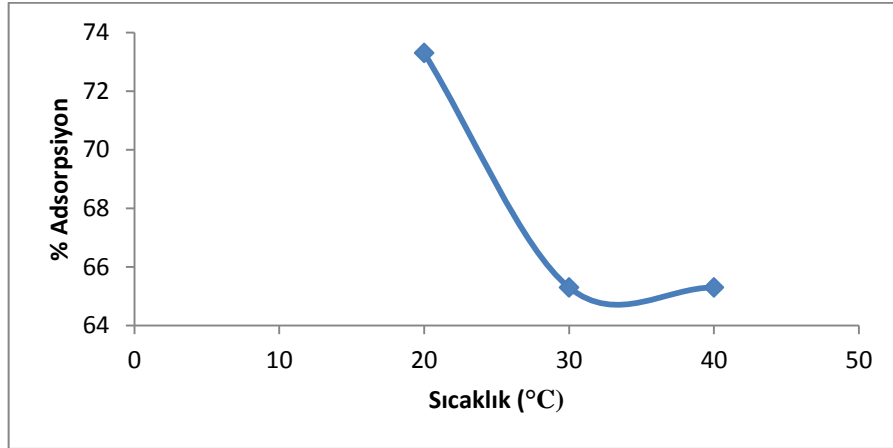
4.7.4 As(III) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Optimum süreleri ve pH'ları belirlenen modifiye adsorbanlar için optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla 0,1000±0,0002 g adsorban üzerine NH₃/NH₄⁺ tamponuyla (optimum pH=9) hazırlanan 50µg/L 25 mL As(III) çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından sırasıyla 20, 30 ve 40°C' de daha önce belirlenen optimum karıştırma süreleri boyunca çalkalayıcı su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası çözeltiler sanrifüj ile adsorbandan ayrılmış ve HG-AAS ile ölçüm alınmıştır.

FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun üzerine As(III) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.9'da verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.10'da görülmektedir.

Tablo 4.9 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III), iyonlarını (1,250 µg/ 25 mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (µg/g)	% Adsorpsiyon değeri
20	0,334	9,16	73,3
30	0,434	8,16	65,3
40	0,434	8,16	65,3



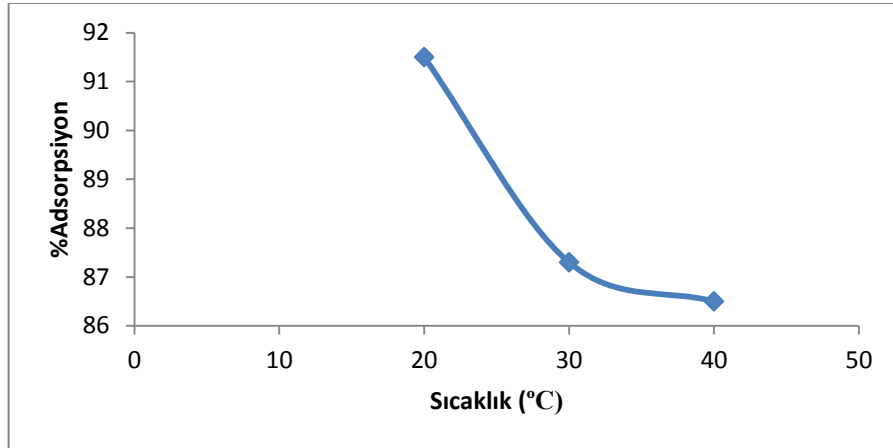
Şekil 4.10 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Adsorpsiyon genel olarak ısı veren bir olay olduğundan sıcaklık artışıyla azalması beklenen bir durumdur. Grafığe göre optimum sıcaklığın 20°C olduğu belirlenmiştir.

FeCl₃ ve NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun üzerine As(III) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.10'da verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.11'de görülmektedir.

Tablo 4.10 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun (0,1000 g) As(III), iyonlarını (1,250 µg/ mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözültide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (µg/g)	% Adsorpsiyon değeri
20	0,106	11,44	91,5
30	0,159	10,91	87,3
40	0,169	10,81	86,5



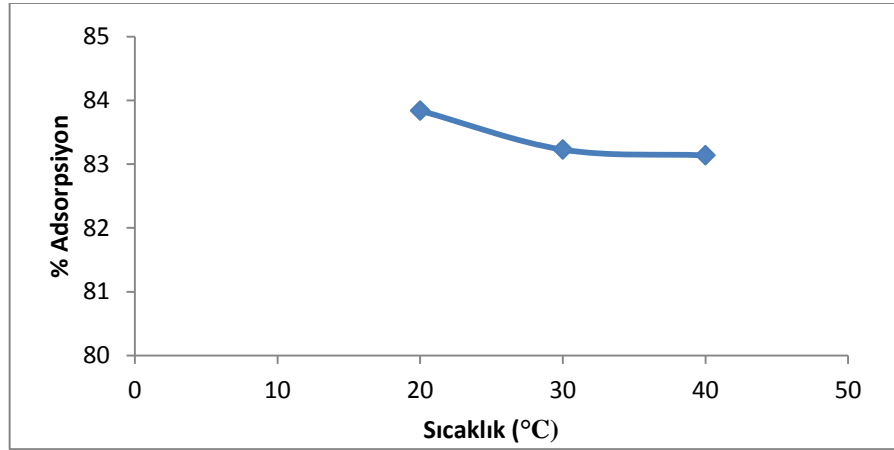
Şekil 4.11 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Grafiğe göre optimum sıcaklığın 20°C olduğu belirlenmiştir.

FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun üzerine As(III) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.11'de verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.12'de görülmektedir.

Tablo 4.11 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını (1,238 µg/ 25 mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (µg/g)	% Adsorpsiyon değeri
20	0,200	10,38	83,8
30	0,208	10,30	83,2
40	0,209	10,29	83,1



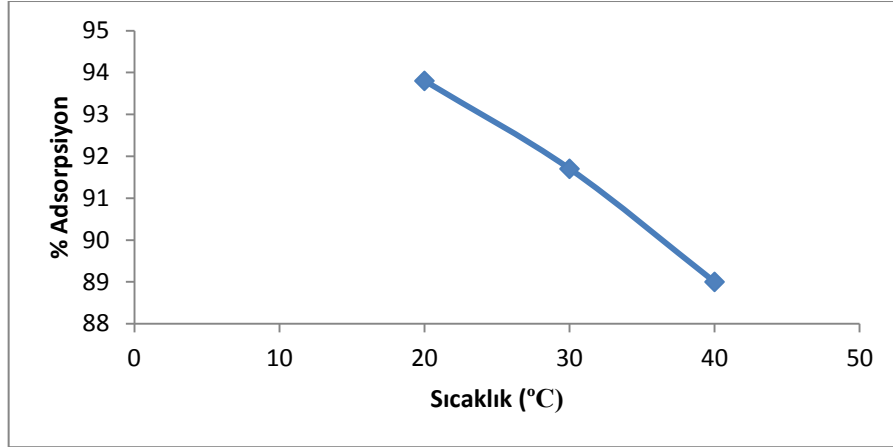
Şekil 4.12 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Grafiğe göre optimum sıcaklığın 20°C olduğu belirlenmiştir.

FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun üzerine As(III) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin veriler Tablo 4.12'de verilmiş olup bununla ilgili değişim Şekil 4.13'de görülmektedir.

Tablo 4.12 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun (0,1000 g), As(III) iyonlarını (1,194 µg/ mL) adsorplama performansına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (µg/g)	% Adsorpsiyon değeri
20	0,074	11,20	93,8
30	0,099	10,95	91,7
40	0,131	10,63	89,0



Şekil 4.13 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorplama performansının sıcaklığa bağlı değişimi

Grafiğe göre optimum sıcaklığın 20°C olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi oldukça önemlidir. Çünkü adsorpsiyon sırasında As(III)'ün adsorban yüzeyine bağlanmasından meydana gelen entalpi ısı oluşmakta ve buda bize yüzeye bağlanmanın türü (fiziksel veya kimyasal) hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilmektedir.

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

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

Bu iki denklem birbirine eşitlenip, her iki taraf da $-RT$ 'ye bölünürse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}$$

K_d : adsorpsiyon dağıma katsayısı

R: ideal gaz sabiti (8,314 J. mol/K)

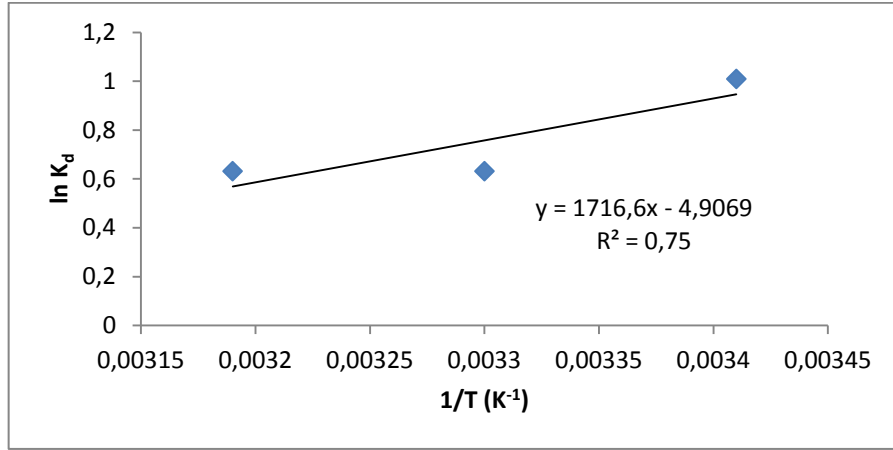
T : sıcaklık (K)

In K_d 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse, grafiğin eğiminden ΔH ; grafiğin y eksenini kestiği noktadan ise ΔS bulunabilir. Bulunan değerler $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde yerine konursa buradan da istenilen sıcaklığa ait ΔG adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

Demir (III) klorür ($FeCl_3$) ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d dağılma katsayısı verileri Tablo 4.13'de verilmiş olup $FeCl_3$ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonunu için $\ln K'$ ya karşı $1/T$ grafiği Şekil 4.14'de görülmektedir.

Tablo 4.13 $FeCl_3$ ile işlem görmüş fındık kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d (dağılma katsayısı) değerleri

Sıcaklık (°C)	$1/T$ (K^{-1})	K_d	$\ln K_d$
20	0,00341	2,74	1,009
30	0,00330	1,88	0,632
40	0,00319	1,88	0,632



Şekil 4.14 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu için 1/T'ye karşı ln K_d grafiği

Yukarıdaki 1/T- ln K_d grafiğinin doğru denklemine göre,

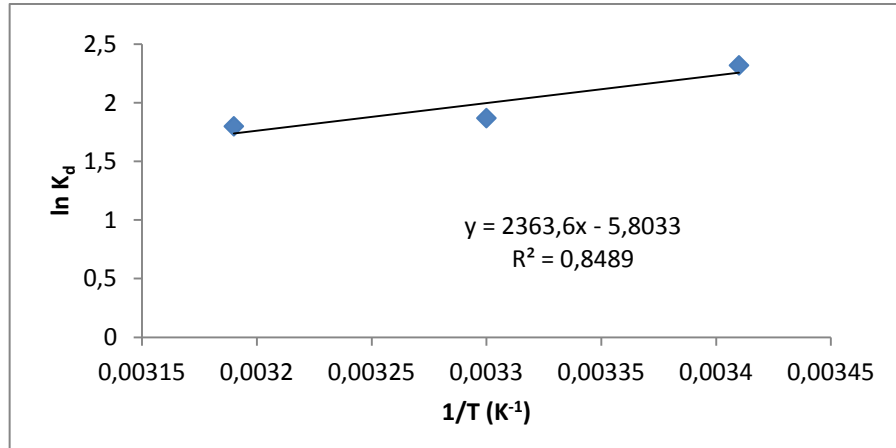
- ✓ $-\Delta H/ R = 1716,6$ ise
 $\Delta H = -8,314 \times 1716,6 = -14271 \text{ j/mol} = -14,27 \text{ kj/mol}$
- ✓ $\Delta S/ R = -4,9069$ ise
 $\Delta S = -4,9069 \times 8,314 = -40,79 \text{ j.K/mol} = -0,0408 \text{ kj.K/mol}$
- ✓ Bulunan ΔH ve ΔS değerleri $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde yerine konursa,
 $\Delta G = -14,27 - (20+273,15) \times (-0,0408) = -2,31 \text{ kj/mol}$

Yapılan hesaplamalar sonucunda, FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorpsiyonu için $\Delta H = -14,27 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -0,0408 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve 20°C için $\Delta G = -2,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur.

Demir (III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d dağılıma katsayısı verileri Tablo 4.14'de verilmiş olup FeCl_3 ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonunu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği Şekil 4.15'de görülmektedir.

Tablo 4.14 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile işlem görmüş fındık kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d (dağılıma katsayısı) değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	$1/T$ (K^{-1})	K_d	$\ln K_d$
20	0,00341	10,19	2,32
30	0,00330	6,48	1,87
40	0,00319	6,02	1,80



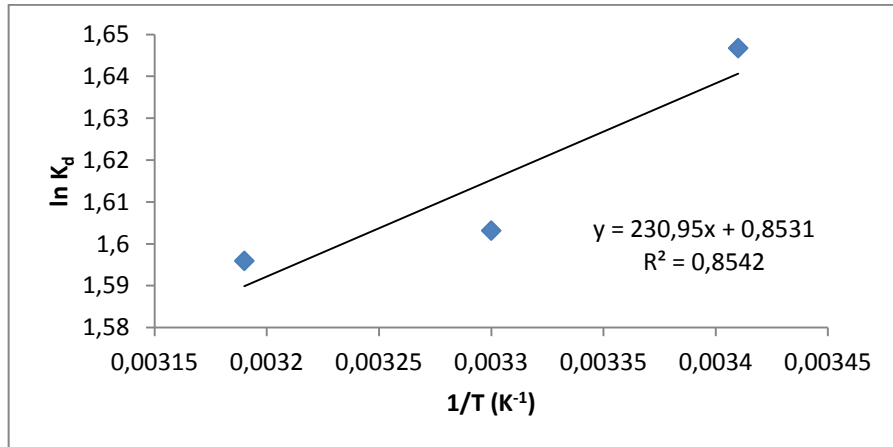
Şekil 4.15 $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile işlem görmüş fındık kabuğu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği

Yukarıdaki $1/T$ - $\ln K_d$ grafiğinin doğru denklemindeki değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, FeCl_3 ve NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorpsiyonu için $\Delta H = -19,65 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -0,0482 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve 20°C için $\Delta G = -5,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur.

Demir (III) klorür (FeCl_3) ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d dağılma katsayısı verileri Tablo 4.15'de verilmiş olup FeCl_3 ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonunu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği Şekil 4.16'da görülmektedir.

Tablo 4.15 FeCl_3 ile işlem görmüş ceviz kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d (dağılma katsayısı) değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	$1/T$ (K^{-1})	K_d	$\ln K_d$
20	0,00341	5,19	1,647
30	0,00330	4,97	1,603
40	0,00319	4,93	1,596



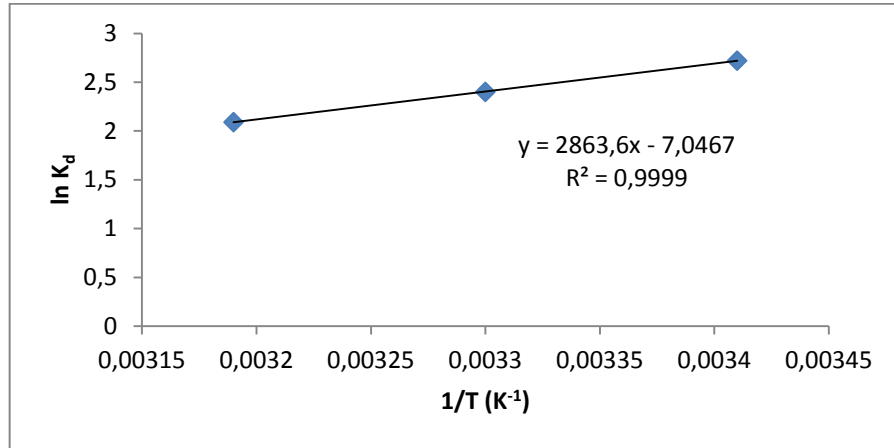
Şekil 4.16 FeCl_3 ile işlem görmüş ceviz kabuğu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği

Yukarıdaki $1/T$ - $\ln K_d$ grafiğinin doğru denklemindeki değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, FeCl_3 ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorpsiyonu için $\Delta H = -1,920 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 7,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve 20°C için $\Delta G = -3,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur.

Demir (III) klorür (FeCl_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d dağılma katsayısı verileri Tablo 4.16'da verilmiş olup FeCl_3 ve NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonunu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği Şekil 4.17'da görülmektedir.

Tablo 4.16 FeCl_3 + NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu için sıcaklığa bağlı elde edilen K_d (dağılma katsayısı) değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	$1/T$ (K^{-1})	K_d	$\ln K_d$
20	0,00341	15,18	2,72
30	0,00330	11,02	2,40
40	0,00319	8,08	2,09



Şekil 4.17 FeCl_3 + NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiği

Yukarıdaki $1/T$ - $\ln K_d$ grafiğinin doğru denklemindeki değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, FeCl_3 ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorpsiyonu için $\Delta H = -23,81 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -0,0586 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve 20°C için $\Delta G = -6,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur.

4.7.5 As(III) Derişiminin Etkisi

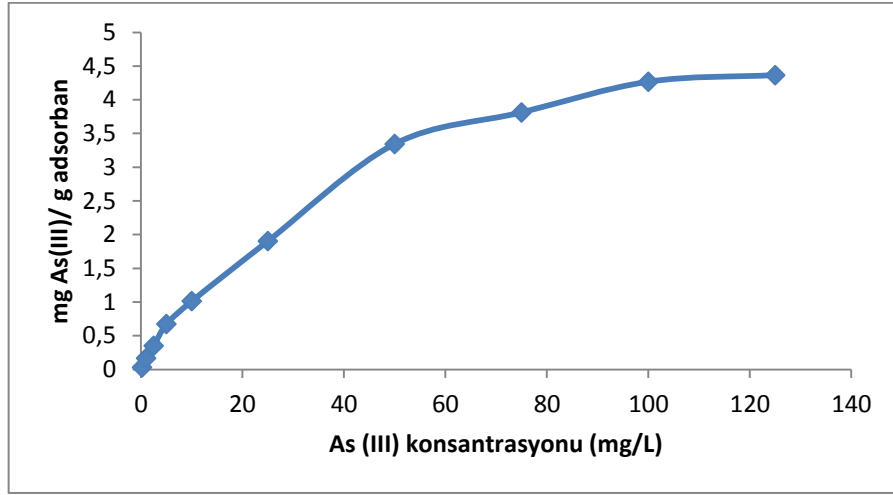
0.05, 0.2, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 100 ve 125 mg/L As(III) çözeltileri kullanılarak derişimin adsorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki As(III) çözeltileri $0,10 \pm 0,02$ g modifiye adsorbanla belirlenen optimum süre, pH ve sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi karıştırma işlemi çalkalayıcılı su banyosunda pH=9'da (optimum) 20°C'de (optimum) gerçekleştirilmiş olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

Adsorplanmadan çözeltide kalan As(III) miktarı HG-AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için üç deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

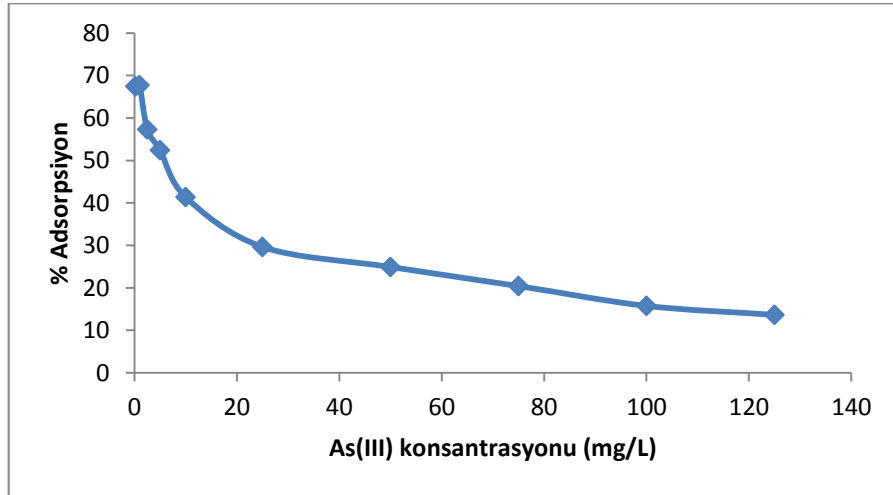
FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını absorplama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.17'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da görülmektedir.

Tablo 4.17 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi

Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Kapasite (mg As(III)/ g adsorban)	% Adsorpsiyon
0,05	0,0003	0,01	73,3
0,20	0,0016	0,03	67,5
1,00	0,0081	0,17	67,7
2,50	0,0263	0,35	57,3
5,00	0,0613	0,68	52,4
10,00	0,1438	1,02	41,4
25,00	0,4523	1,91	29,6
50,00	1,0075	3,35	24,9
75,00	1,4845	3,81	20,4
100,00	2,2795	4,27	15,8
125,00	2,7588	4,37	13,7



Şekil 4.18 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi



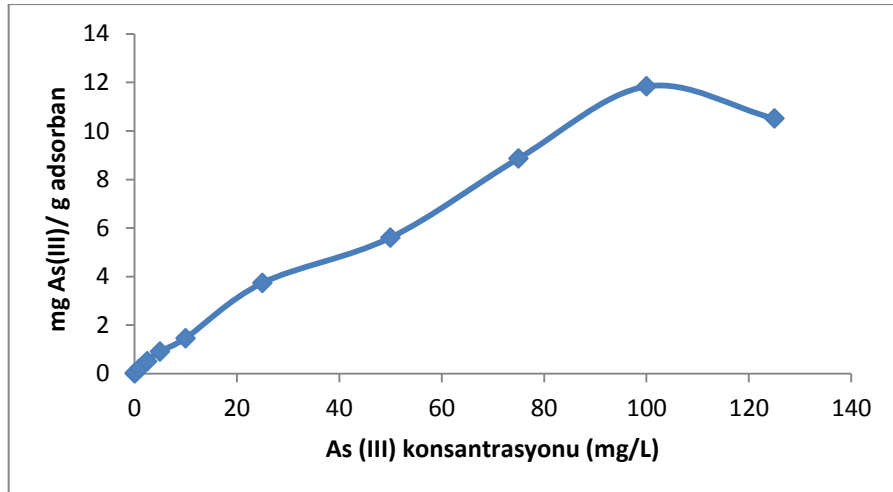
Şekil 4.19 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi

Adsorpsiyona kütlenin etkisi prensibine göre, adsorbana temas eden As(III) çözeltisi konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Fakat belirli bir konsantrasyondan sonra arsenik konsantrasyonu artmasına rağmen adsorban miktarının artmadığı görülür; çünkü adsorban yüzeyi doyunluğa ulaşmıştır. FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun, kapasitesinin 125 mg/L As(III) çözeltisinde maksimum doyunluğa ulaştığı ve kapasitenin 4,37 mg As/ g adsorban olduğu belirlenmiştir.

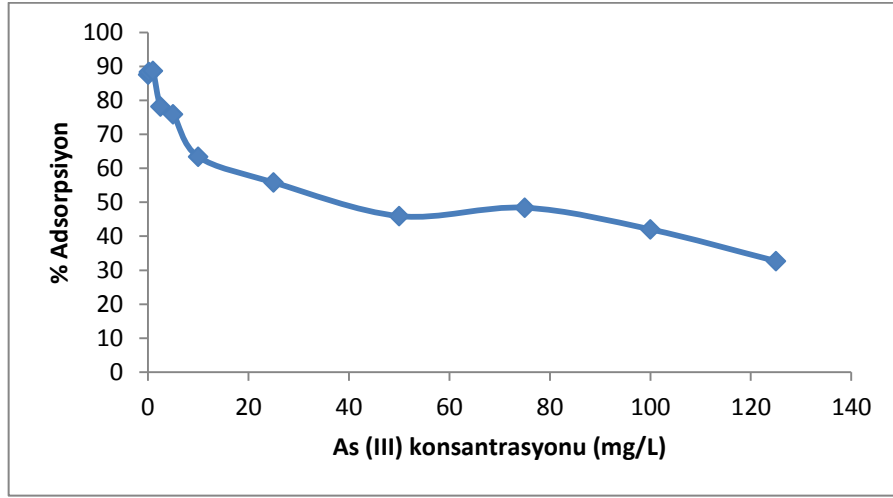
FeCl₃ ve NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını absorplama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.18'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de görölmektedir.

Tablo 4.18 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi

Derişim (µg/L)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Kapasite (µg As(III)/ g adsorban)	% Adsorpsiyon
0,05	0,0001	0,01	87,6
0,20	0,0006	0,04	88,3
1,00	0,0027	0,21	88,7
2,50	0,0142	0,51	78,2
5,00	0,0289	0,91	75,9
10,00	0,0840	1,46	63,4
25,00	0,2953	3,74	55,9
50,00	0,6593	5,60	45,9
75,00	0,9445	8,86	48,4
100,00	1,6325	11,84	42,0
125,00	2,1645	10,51	32,7



Şekil 4.20 FeCl₃ ve NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi



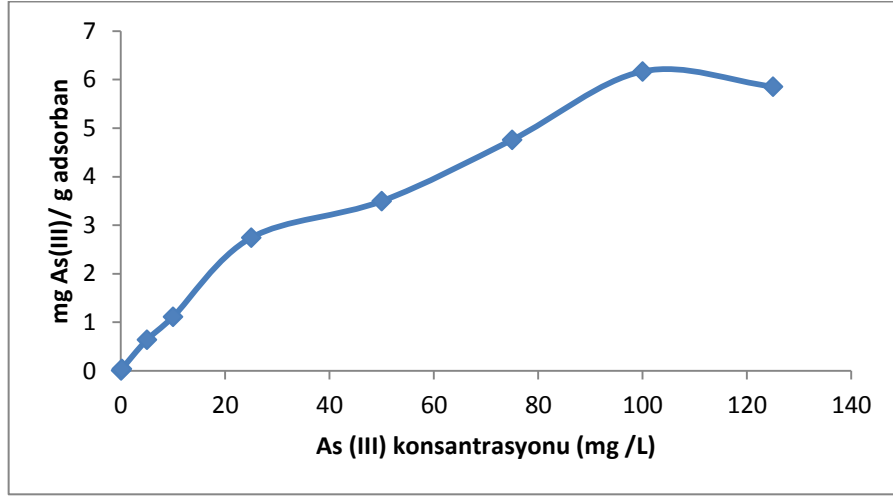
Şekil 4.21 FeCl₃ ve NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağılı değişimi

FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun, 100 mg/L As(III) çözeltisinde maksimum doygunluğa ulaştığı ve kapasitenin 11,84 mg As(III)/g adsorban olduğu belirlenmiştir.

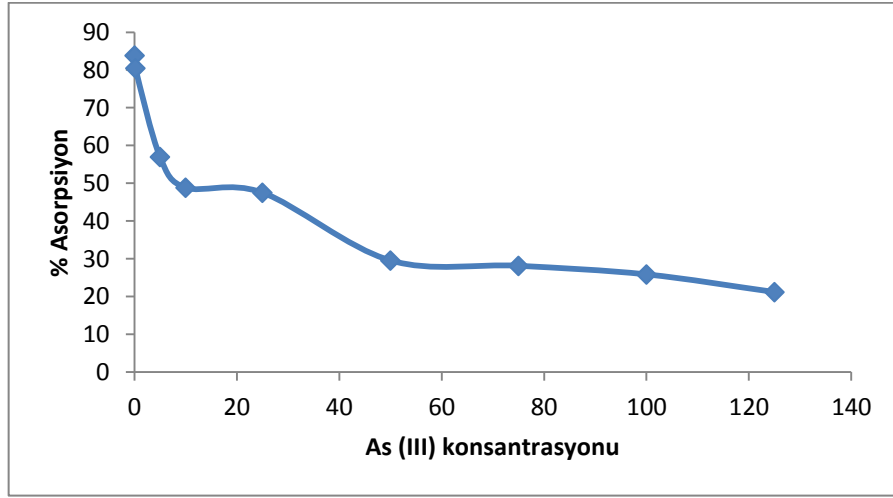
FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.19'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de görölmektedir.

Tablo 4.19 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi

Başlangıç As(III) (mg/L)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Kapasite (mg As(III)/ g adsorban)	% Adsorpsiyon
0,05	0,0002	0,01	83,8
0,20	0,0010	0,04	80,5
5,00	0,0485	0,64	57,0
10,00	0,1168	1,12	48,8
25,00	0,3033	2,75	47,5
50,00	0,8335	3,50	29,6
75,00	1,2155	4,76	28,1
100,00	1,7678	6,17	25,9
125,00	2,1770	5,86	21,2



Şekil 4.22 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi



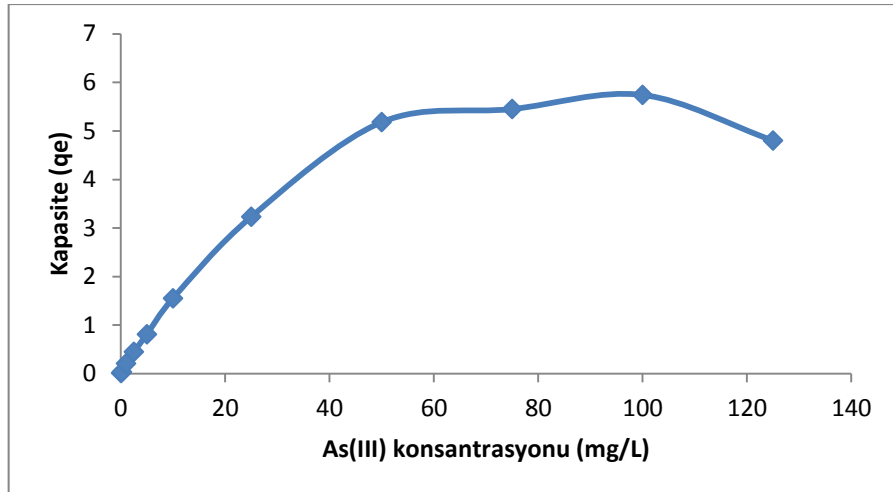
Şekil 4.23 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi

FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun, 100 mg/L As(III) çözeltisinde maksimum doygunluğa ulaştığı ve kapasitenin 6,17 mg As(III)/ g adsorbant olduğu belirlenmiştir.

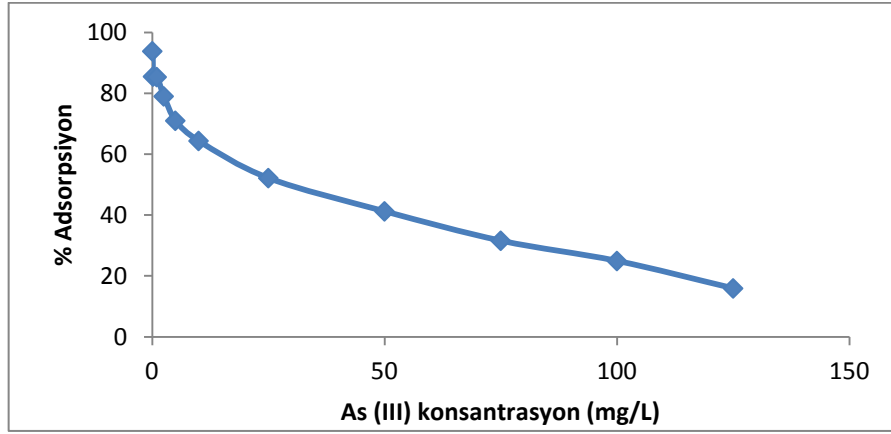
FeCl₃ ve NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun absorplama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Tablo 4.20'de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de görülmektedir.

Tablo 4.20 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansına As(III) derişiminin etkisi

Başlangıç As(III) (mg/L)	Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (µg/25 mL)	Kapasite (µg As(III)/ g adsorban)	% Adsorpsiyon
0,05	0,0001	0,01	93,8
0,20	0,0006	0,03	85,5
1,00	0,0036	0,21	85,3
2,50	0,0119	0,45	79,0
5,00	0,0331	0,81	71,0
10,00	0,0860	1,55	64,3
25,00	0,2963	3,23	52,1
50,00	0,7385	5,18	41,2
75,00	1,1833	5,45	31,6
100,00	1,7308	5,74	24,9
125,00	2,5345	4,80	15,9



Şekil 4.24 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun adsorplama kapasitesinin As(III) derişimine bağlı değişimi



Şekil 4.25 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) iyonlarını adsorplama performansının As(III) derişimine bağlı değişimi

FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğunun, 100 mg/L As(III) çözeltisinde maksimum doygunluğa ulaştığı ve kapasitenin 5,74 mg As(III)/g adsorban olduğu belirlenmiştir.

4.7.6 Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Uygulanması

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doğun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli şöyledir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0}$$

C_e : Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg/L).

q_e : Dengede, birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı kirletici miktarı (mg/g).

C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilir ve bu grafiğten Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri bulunur.

Freundlich modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşığıdaki gibi verilmektedir.

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

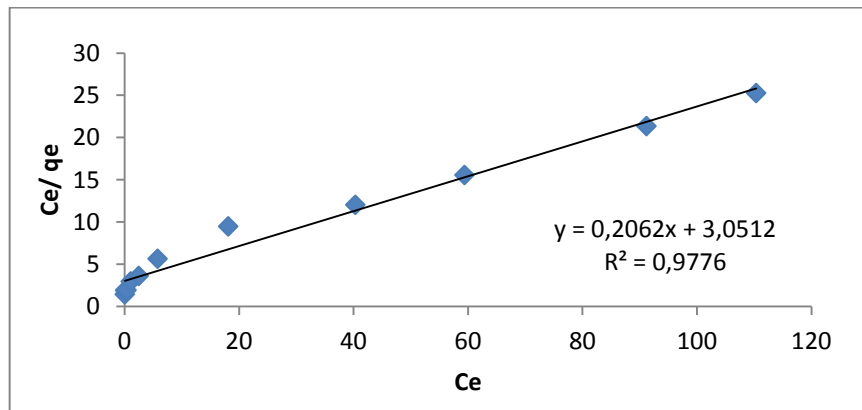
K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir.

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttikça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir.

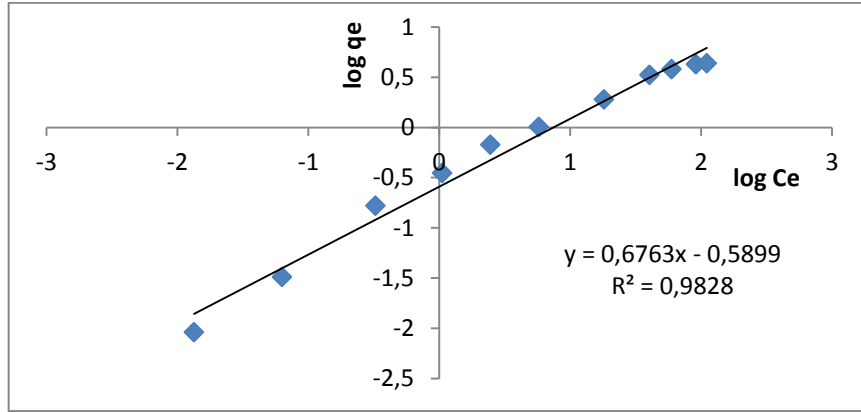
FeCl₃ ve FeCl₃ + NaOH ile işlem görmüş adsorbanlar üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilip sabit değerler hesaplanmıştır.

Tablo 4.21 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

C _e (mg/L)	q _e (mg/ g)	C _e / q _e	log C _e	log q _e
0,0134	0,009	1,457	-1,875	-2,038
0,063	0,033	1,929	-1,202	-1,487
0,320	0,168	1,908	-0,495	-0,775
1,050	0,353	2,979	0,021	-0,453
2,450	0,675	3,630	0,389	-0,171
5,750	1,015	5,665	0,760	0,006
18,090	1,905	9,496	1,257	0,280
40,300	3,345	12,048	1,605	0,524
59,380	3,813	15,575	1,774	0,581
91,180	4,268	21,366	1,960	0,630
110,350	4,365	25,281	2,043	0,640



şekil 4.26 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



Şekil 4.27 FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplamasının hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Bu adsorban için çizilen Langmuir izoterm grafiğinin doğru denleminden yararlanılarak, Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

✓ $1/Q^0 = 0,2062$ ise $Q^0 = 4,8497$

✓ $1/b \cdot Q^0 = 3,0512$ ise $b = 0,0676$

✓ Bulunan sabitler $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0}$ denkleminde yerine konursa,

$C_e = 91,18$ için $q_e = 4,17$ mg/g bulunur.

Bu adsorban için çizilen Freundlich izoterm grafiğinin doğru denkleminde yararlanılarak, K_F ve n adsorpsiyon sabitleri bulunabilir, böylece bu adsorban için teorik kapasite hesaplanabilir.

✓ $1/n = 0,6763$ ise $n = 1,4786$

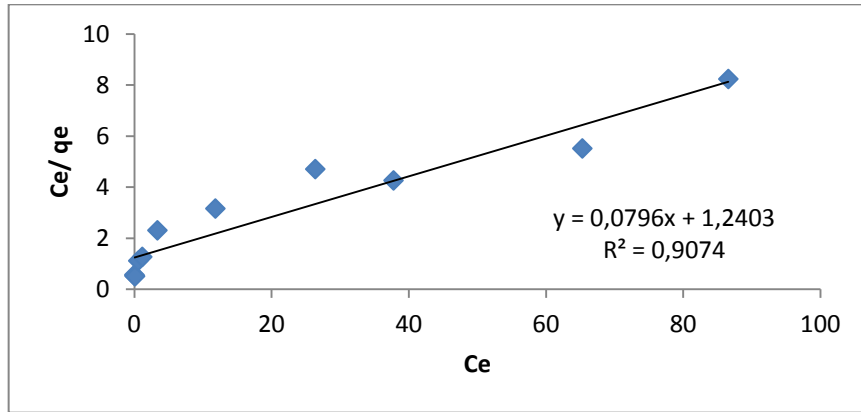
✓ $\log K_F = -0,5899$ ise $K_F = 0,2571$

✓ Bulunan sabitler, $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ denkleminde yerine konursa,

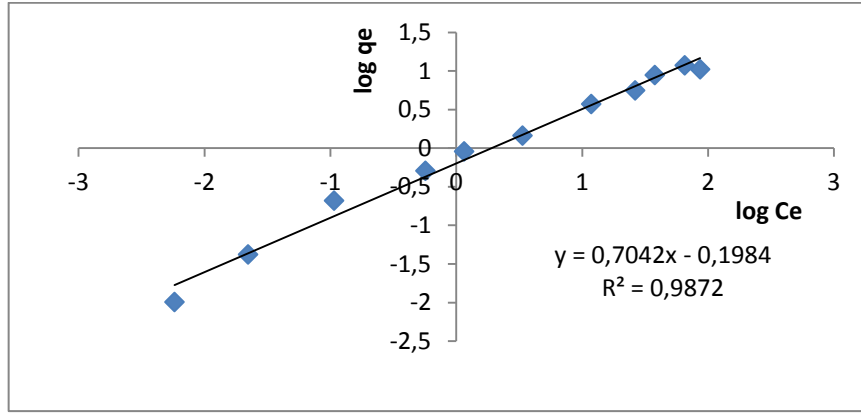
$C_e = 91,18$ için $q_e = 5,44$ mg/g bulunur.

Tablo 4.22 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

C_e (mg/L)	q_e (mg/ g)	C_e/ q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
0,006	0,010	0,568	-2,238	-1,992
0,022	0,042	0,528	-1,654	-1,376
0,107	0,209	0,511	-0,971	-0,679
0,569	0,510	1,116	-0,245	-0,293
1,155	0,910	1,270	0,063	-0,041
3,361	1,460	2,308	0,527	0,163
11,810	3,740	3,162	1,072	0,572
26,370	5,600	4,707	1,421	0,748
37,780	8,860	4,263	1,577	0,948
65,300	11,840	5,516	1,815	1,073
86,580	10,510	8,236	1,937	1,022



Şekil 4.28 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

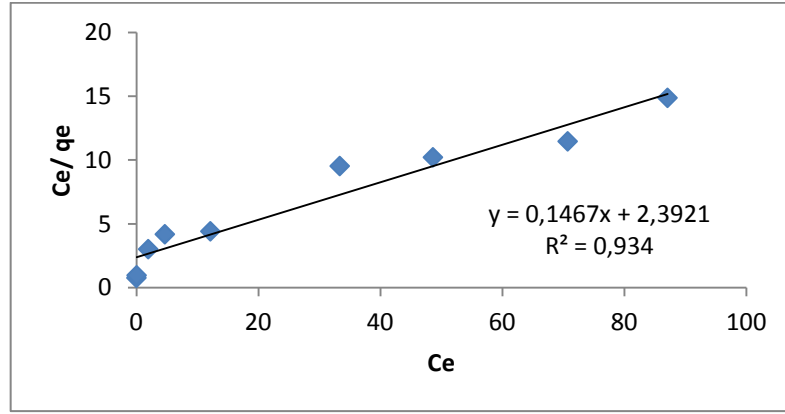


Şekil 4.29 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

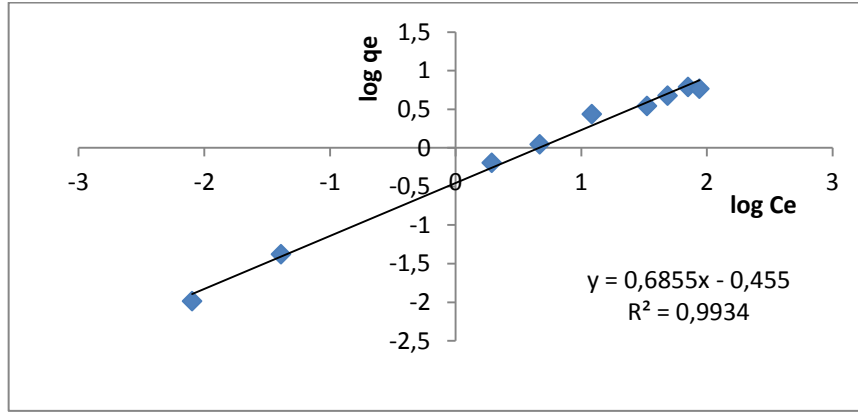
FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplamasının Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeline göre teorik kapasite 12,01 mg As(III)/ g adsorban olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.23 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

C _e (mg/L)	q _e (mg/ g)	C _e / q _e	log C _e	log q _e
0,008	0,010	0,771	-2,097	-1,984
0,041	0,042	0,970	-1,389	-1,376
1,940	0,643	3,019	0,288	-0,192
4,670	1,115	4,188	0,669	0,047
12,130	2,745	4,419	1,084	0,439
33,340	3,498	9,533	1,523	0,543
48,620	4,760	10,214	1,687	0,678
70,710	6,168	11,465	1,849	0,790
87,080	5,855	14,873	1,940	0,768



Şekil 4.30 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

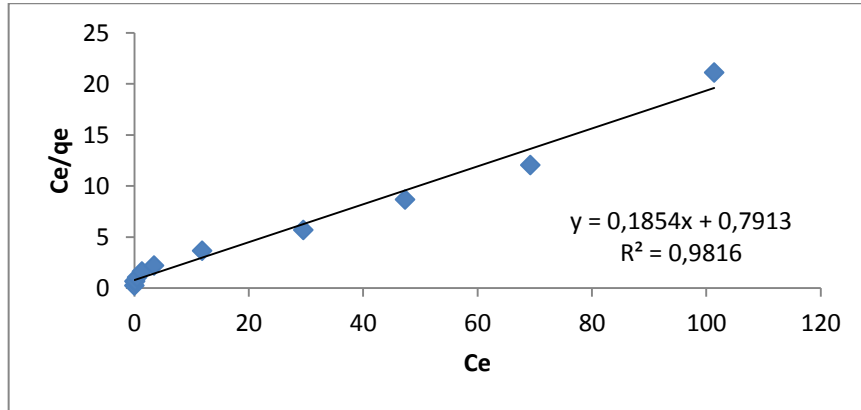


Şekil 4.31 FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

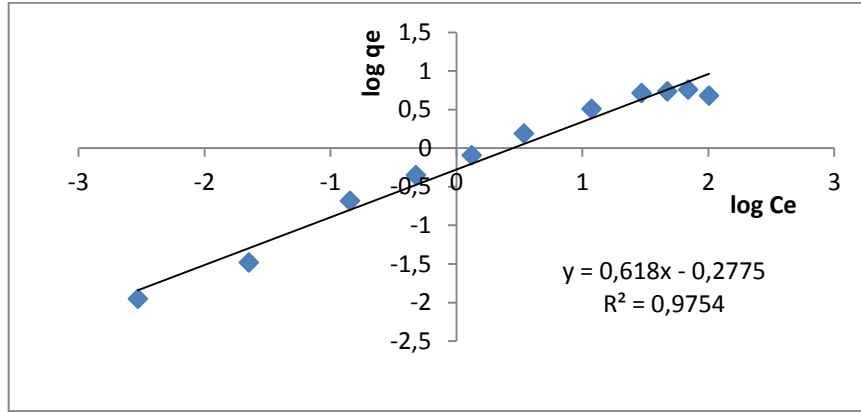
FeCl₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğunun As(III) adsorplamasının Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeline göre teorik kapasite 6,50 mg As(III)/ g adsorban olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.24 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

C_e (mg/L)	q_e (mg/ g)	C_e/ q_e	log C_e	log q_e
0,003	0,011	0,264	-2,529	-1,951
0,023	0,033	0,680	-1,648	-1,480
0,143	0,208	0,688	-0,845	-0,682
0,477	0,448	1,065	-0,322	-0,349
1,324	0,809	1,637	0,122	-0,092
3,441	1,550	2,220	0,537	0,190
11,850	3,230	3,669	1,074	0,509
29,540	5,180	5,703	1,470	0,714
47,330	5,450	8,684	1,675	0,736
69,230	5,740	12,060	1,840	0,759
101,380	4,800	21,120	2,006	0,681



Şekil 4.32 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Langmuir grafiği



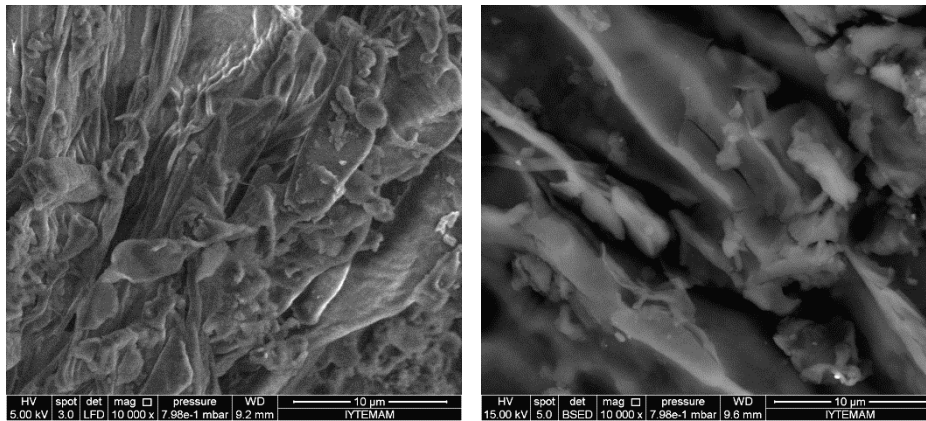
Şekil 4.33 FeCl₃+NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu üzerine As(III) İyonunun adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

FeCl₃ ile işlem görmüş fındık kabuğunun As(III) adsorplamasının hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmektedir. Teorik kapasite Langmuir modeline göre 5,08 mg/ g, Freundlich modeline göre 7,24 mg/ g'dır.

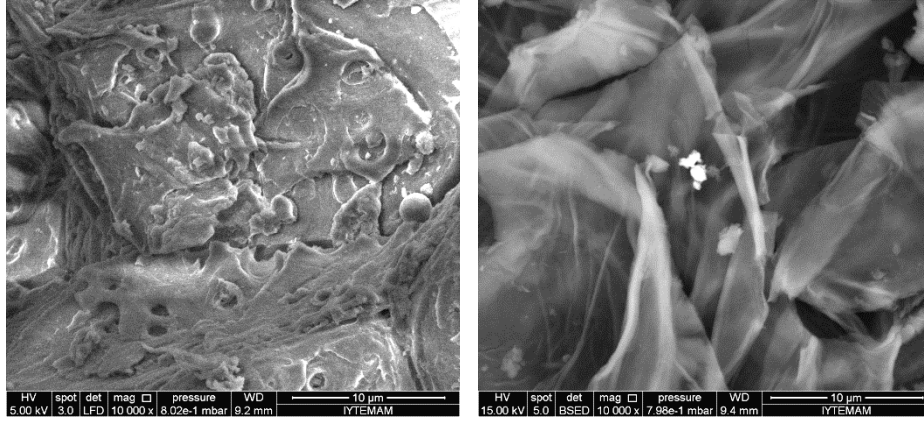
4.7.7 Adsorbanların SEM Analizleri

4.7.7.1 SEM Görüntüleri

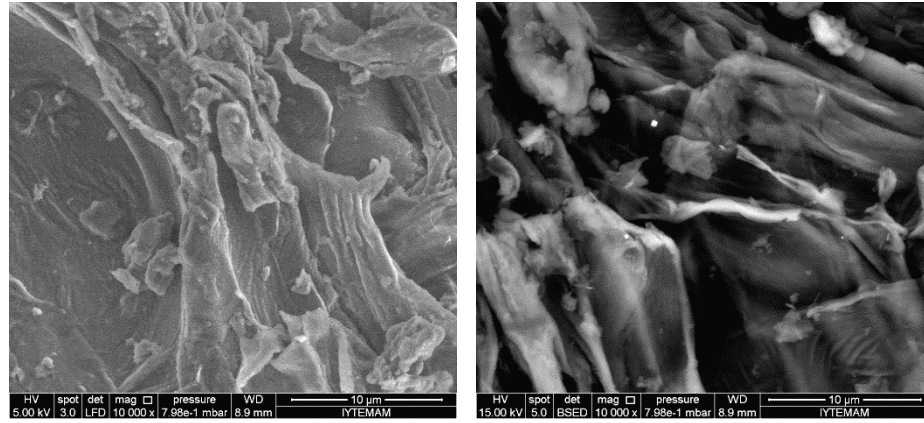
FeCl₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğu ve ceviz kabuğu; FeCl₃+NaOH ile modifiye fındık kabuğu ve ceviz kabuğu adsorbanları için modifikasyon öncesi ve sonrası ile As(III) adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri iki ayrı dedektör kullanılarak alınmıştır. LFD dedektörle alınan görüntülerde yüzey morfolojisi net bir şekilde görülmekteyken, BSED dedektörde metal parçacıklar beyaz parlak noktalar şeklinde belirlenebilmektedir.



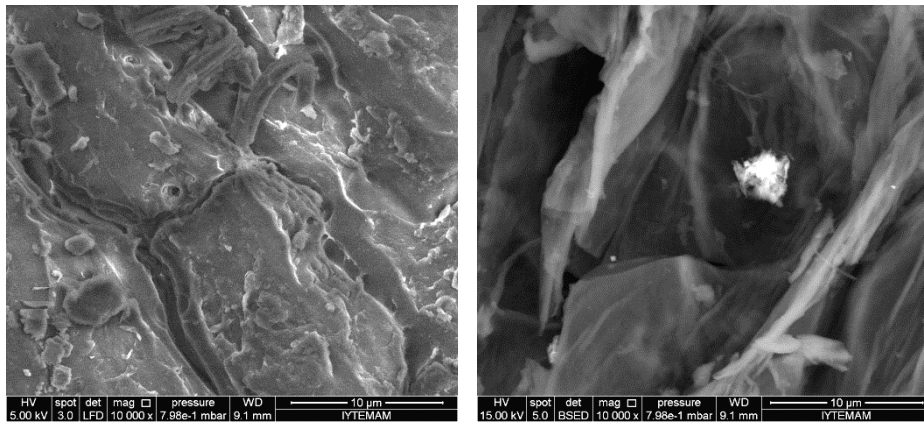
Şekil 4.34 İşlem görmemiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



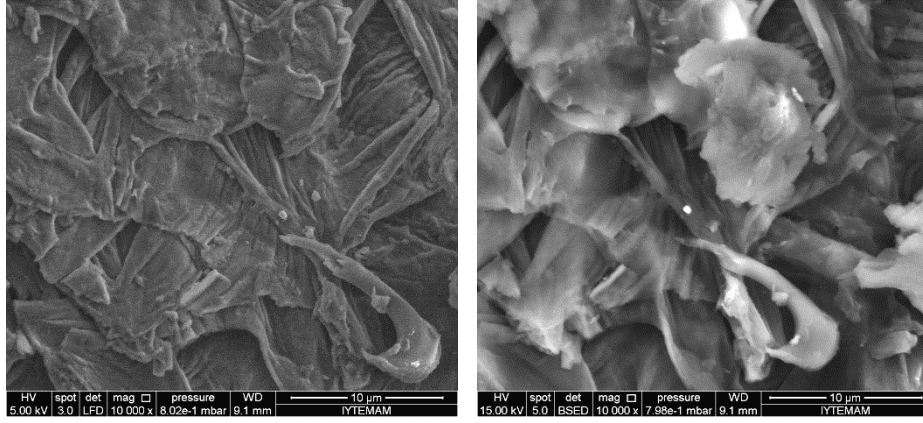
Şekil 4.35 FeCl₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



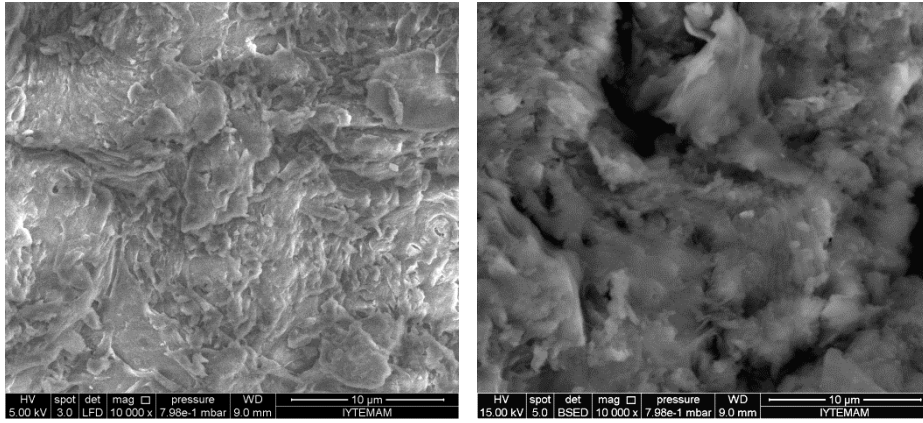
Şekil 4.36 FeCl₃ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



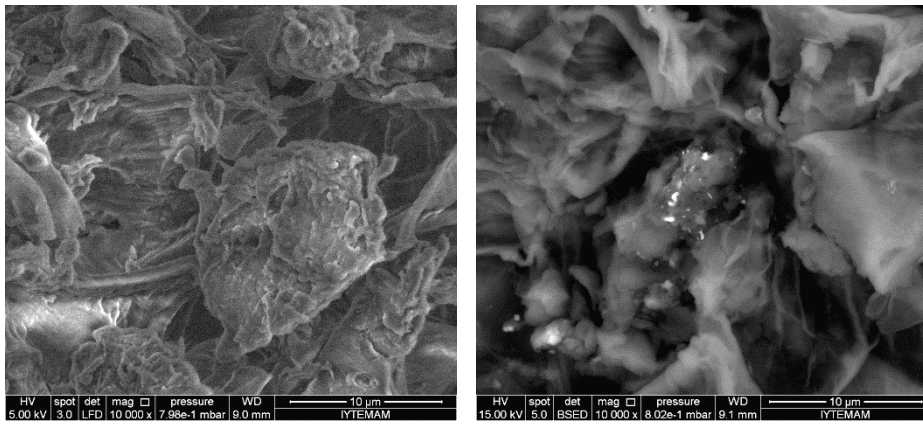
Şekil 4.37 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



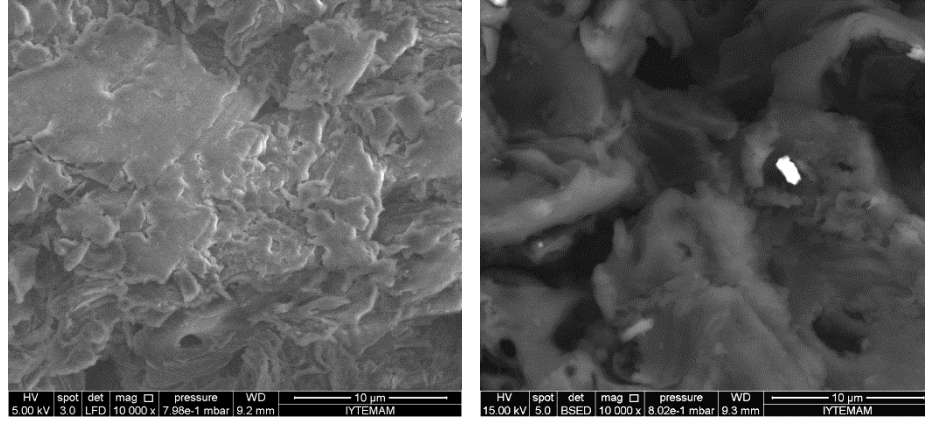
Şekil 4.38 $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



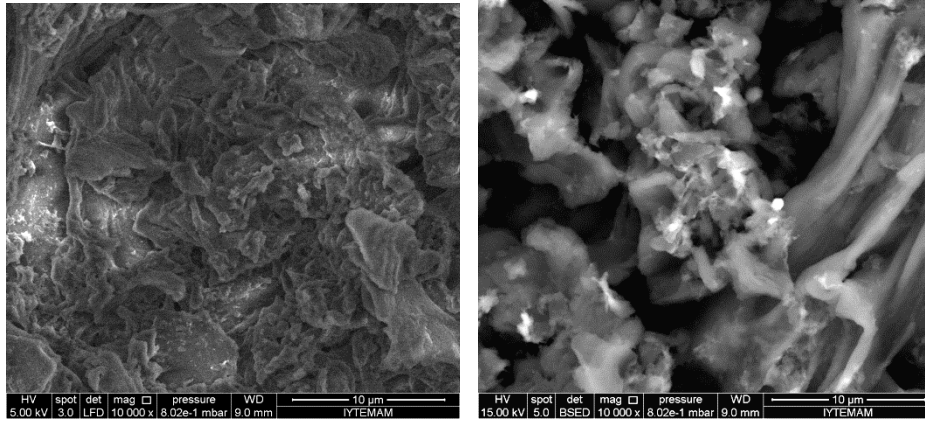
Şekil 4.39 İşlem görmemiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



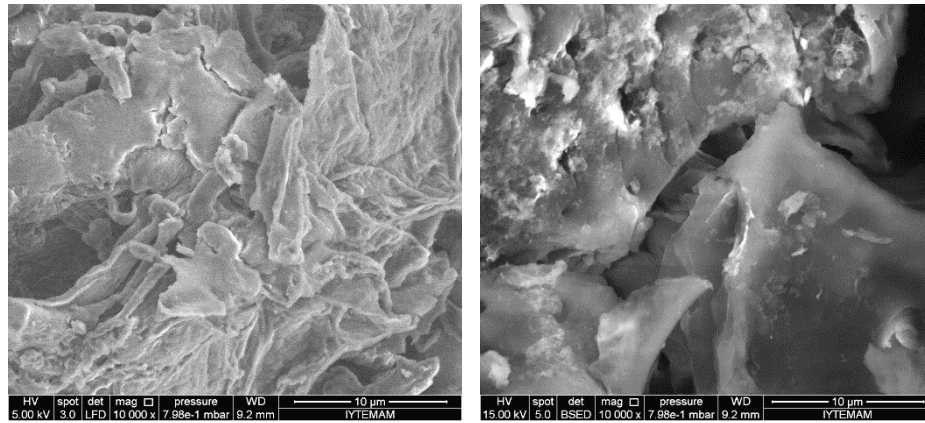
Şekil 4.40 FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



Şekil 4.41 FeCl₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



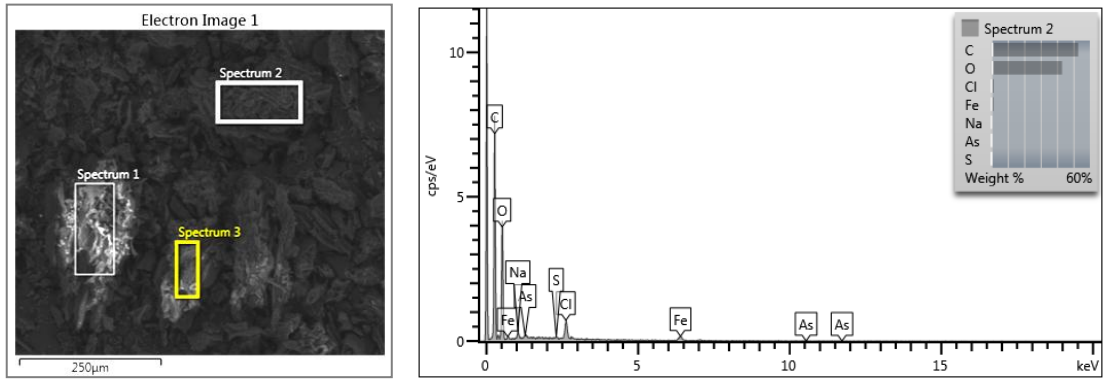
Şekil 4.42 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri



Şekil 4.43 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As(III) adsorpsiyonu sonrası LFD ve BSED dedektör ile 10000 kat büyütme SEM görüntüleri

4.7.7.2 Elementel Analiz Sonuçları

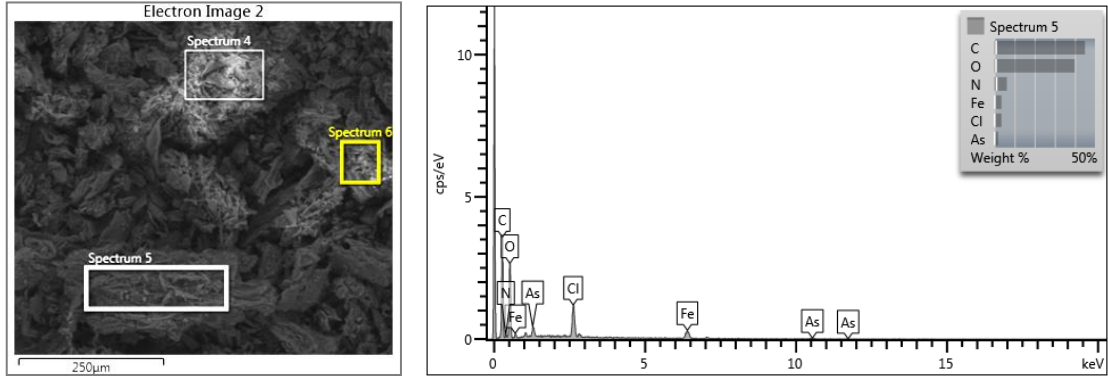
FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğu ve ceviz kabuğu; $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ ile modifiye fındık kabuğu ve ceviz kabuğu adsorbanlarının, As(III) adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleme yoluyla elementel analizleri yapılmıştır. Her bir analiz üç kez tekrarlanmış olup ortalamaları tablo halinde verilmiştir. Ayrıca analiz sonuçlarında belirlenen arseniğin kütlece yüzdesi bize adsorban kapasitesi hakkında da bilgi vermektedir. Adsorbanın yapısal elementleri dışında kalan (Na, Cl ve As gibi) elementlerin yüzdeleri ihmal edilerek basitçe yapılan bir hesaplamayla adsorban kapasitesi bulunabilir. Örneğin 100 gram örnekte 0,41 g As var ise 1 gram örnekte 0,0041 g As bulunur. Yani 4,1 mg As/ g adsorban olarak hesaplanabilir. Deneysel kapasite ise 4,37 mg/g bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları deneysel verileri desteklemektedir.



Şekil 4.44 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu

Tablo 4.25 FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi

Element	Wt %	Atomic %
C	52.81	61.11
O	43.01	37.36
Na	0.80	0.49
S	0.13	0.05
Cl	1.46	0.57
Fe	1.38	0.34
As	0.41	0.08
Total:	100.00	100.00

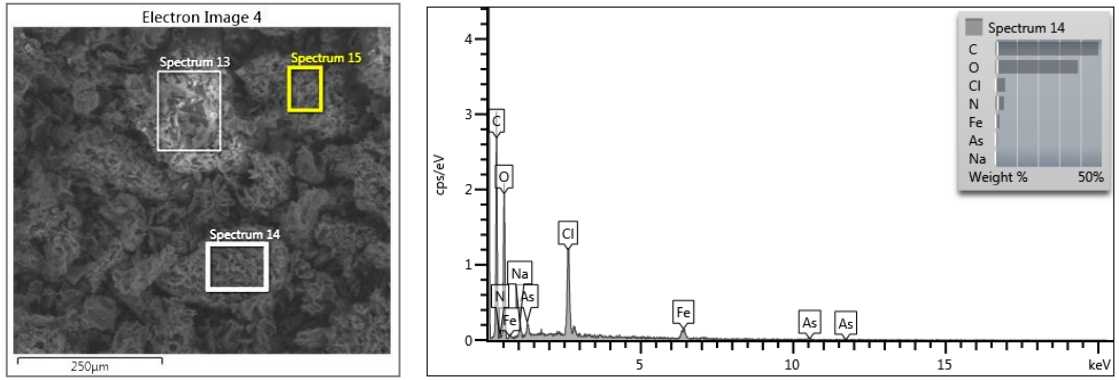


Şekil 4.45 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu

Tablo 4.26 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi

Element	Wt%	Atomic %
C	45,85	54,39
N	5,60	5,71
O	42,91	38,18
Cl	2,30	0,94
Fe	2,08	0,54
As	1,26	0,24
Total:	100,00	100,00

DeneySEL verilere göre kapasitesi 11,84 mg/g bulunan FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş fındık kabuğunun elementel analize göre kapasitesi yaklaşık 12,6 mg/g bulunarak desteklenmiştir.

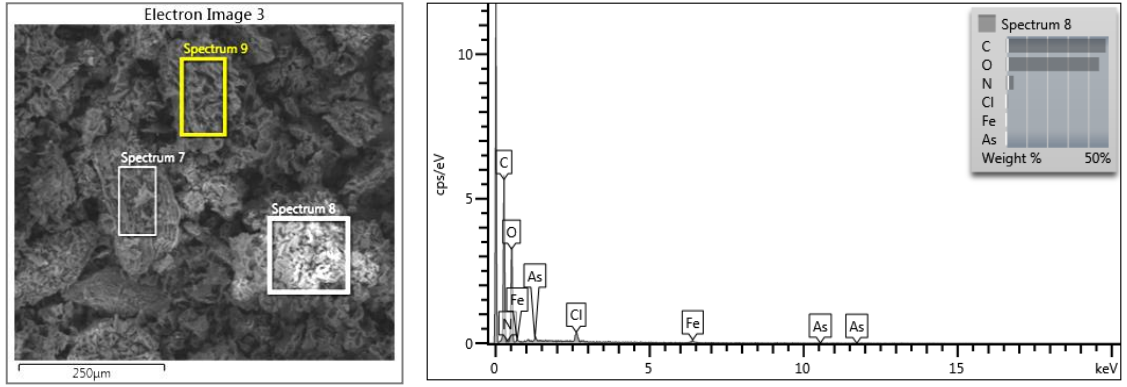


Şekil 4.46 FeCl₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu

Tablo 4.27 FeCl₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi

Element	Wt%	Atomic %
C	48,41	56,80
N	3,51	3,54
O	42,93	37,78
Na	0,60	0,37
Cl	2,76	1,10
Fe	1,07	0,27
As	0,72	0,14
Total:	100,00	100,00

DeneySEL verilere göre kapasitesi 6,17 mg/g bulunan FeCl₃ ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun elementel analize kapasitesi göre yaklaşık 7,2 mg/g bulunarak desteklenmiştir.



Şekil 4.47 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analiz spektrumu

Tablo 4.28 FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun As (III) adsorpsiyonu sonrası elementel analizi

Element	Wt%	Atomic %
C	48.59	56.22
N	3.75	3.73
O	45.33	39.37
Cl	1.00	0.39
Fe	0.71	0.18
As	0.62	0.11
Total:	100.00	100.00

DeneySEL verilere göre kapasitesi 5,74 mg/g bulunan FeCl₃+NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunun elementel analize göre kapasitesi yaklaşık 6,2 mg/g bulunarak desteklenmiştir.

4.8 Tartışma ve Sonuç

1. Ön çalışmalarda fındık ve ceviz kabuğu doğrudan As(III) gideriminde denendi; ancak dikkate değer bir giderim (%10'un altında) sağlanamadığı için bu adsorbanların modifiye edilerek kullanılmasına karar verilmiştir.
2. Fındık kabuğunun $FeCl_3$ ve $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edildikten sonra elde edilen adsorbanların sulu ortamdan As(III) iyonlarını giderdiği belirlenmiştir.
3. Ceviz kabuğunun da $FeCl_3$ ve $FeCl_3+NaOH$ ile modifiye edildikten sonra elde edilen adsorbanların sulu ortamdan As(III) iyonlarını giderdiği belirlenmiştir.
4. $FeCl_3$ ile işlem görmüş fındık kabuğuyla yapılan çalışmalarda adsorpsiyon performansına zamanın etkisi incelendiğinde, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği optimum temas süresi 4 saat bulunurken, $NaOH+FeCl_3$ ile işlem görmüş fındık kabuğuyla yapılan çalışmalarda ise 2 saat bulunmuştur. (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3)
5. $FeCl_3$ ile işlem görmüş ceviz kabuğuyla yapılan çalışmalarda adsorpsiyon performansına zamanın etkisi incelendiğinde, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği optimum temas süresi 1 saat bulunurken, $NaOH+FeCl_3$ ile işlem görmüş ceviz kabuğuyla yapılan çalışmalarda ise 4 saat bulunmuştur. (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5)
6. Katı materyallerin yüzeyine metal iyonları ve moleküllerin adsorpsiyonu önemli ölçüde pH'ye bağlıdır. Çünkü;
 - pH, adsorbanın yüzey elektrik yükünü etkiler. Bu durum, gerek iyonların gerekse moleküllerin elektrostatik adsorpsiyonu için önemlidir.
 - Adsorblanan türün yapısı pH'ye bağlı değişebilir. Bu da söz konusu türün adsorban yüzeyine olan bağlanmasında önemli rol oynar.
 - Çözeltinin pH'na bağlı çözeltide oluşan HO^- ve OH_3^+ iyonları adsorblanan türle yarışarak adsorpsiyon performansını önemli ölçüde etkiler.
 - Çözeltinin asitliği ve bazlığı adsorban yüzeyinin bileşimini ve özelliklerini etkileyebilir.
 - pH'nin ayarlanmasında kullanılan asitlerin anyonları ve bazların katyonları metal iyonları ile yarışabilir.

Bu nedenlerle adsorblanan türlerin pH' ye bağımlı olarak katıların yüzeyine olan adsorpsiyonu kompleks bir olay olup, performansı önemli ölçüde etkiler.

Kullanılan adsorbanların As (III) adsorplamasına pH'in etkisi incelendiğinde, pH=7'de adsorpsiyonun düştüğü görülmüştür. Bu duruma, bu çalışmada tampon olarak kullanılan $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ anyonlarının, yine bu pH de yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik H_2AsO_3^- yapılarında bulunan As(III) türlerinden daha seçimli olarak adsorblanması neden olabilir. Düşük pH lerde As(III) adsorbsiyonunda gözlenen artış adsorban yüzeyinde pozitif yüklü merkezlerin artışı ile yüksek pH lerde gözlenen artış ise adsorblanan As(III) 'e ait negatif yüklü anyonik yapıların oluşumu ile açıklanabilir.

7. Tüm adsorbanlarda ortak olarak sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir (Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13). Adsorbsiyon genel olarak ısı veren bir olay olduğundan yüksek sıcaklıklarda azalması beklenen bir durumdur. Adsorpsiyonlara ait hesaplanan serbest enerji değişimleri tüm işlemlerde negatif olarak bulunduğu için söz konusu adsorpsiyonların egzotermik olduğu tespit edilmiştir.
8. Kullanılan adsorbanların adsorbsiyon dengelerine ait Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG) 20 kJ/mol'den düşük olduğu için söz konusu adsorpsiyonların fiziksel olduğu söylenebilir.
9. Bu materyaller ile gerçekleşen söz konusu adsorpsiyonların çoğunlukla Freundlich izoterm modeline daha çok uygunluk gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.27, 4.29, 4.31, 4.33). Dolayısıyla burada gerçekleşen adsorpsiyonların adsorban yüzeyine çok tabakalı ve heterojen bir şekilde olduğu kabul edilebilir.
10. En yüksek adsorban kapasitesi $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ ile modifiye edilmiş fındık kabuğunda tespit edilmiş olup, kapasite 11,84 mg As(III) /g adsorban olarak bulunmuştur.
11. FeCl_3 ile modifiye edilmiş fındık kabuğu için kapasite 4,37 mg As(III) /g adsorban, FeCl_3 ile modifiye edilmiş ceviz kabuğu için kapasite 6,17 mg As(III) /g adsorban, FeCl_3 ve NaOH ile modifiye edilmiş ceviz kabuğu için ise kapasite 5,74 mg As(III) /g adsorban, olarak bulunmuştur.
12. Elementel analizlerde tespit edilen Na ve Cl elementlerinin arsenik stok çözeltisi hazırlanırken kullanılan HCl ve NaOH'den geldiği düşünülmektedir. Ayrıca analiz sonuçlarında belirlenen arseniğin kütlece yüzdesi bize adsorban kapasitesi hakkında da bilgi vermektedir. Elementel analiz yoluyla hesaplanan kapasite değerlerinin, deneysel verilerle bulunan kapasite değerleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

13. Aşağıdaki tabloda bu çalışmada kullanılan adsorbanlar ile literatürdeki diğer adsorbanlar, optimum koşulları ve kapasiteleri açısından karşılaştırılmıştır. Literatürde kullanılmış olan adsorbanların kapasiteleriyle karşılaştırma yapıldığında, bu çalışmada kullanılan adsorban kapasitelerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan adsorbanlar düşük maliyetleriyle, literatürdeki diğer bazı sorbentlerden ayrılmaktadır.

Tablo 4.29 Bu çalışmada kullanılan adsorbanların literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırılması

Adsorban Türü	Adsorplanan Tür	Optimum Süre	Optimum pH	Optimum Sıcaklık	Kapasite (mg/g)
FeCl ₃ ile işlem görmüş fındık kabuğu	As (III)	4 saat	9	20°C	4,37
FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş fındık kabuğu	As (III)	2 saat	9	20°C	11,84
FeCl ₃ ile işlem görmüş ceviz kabuğu	As (III)	1 saat	9	20°C	6,17
FeCl ₃ +NaOH ile işlem görmüş ceviz kabuğu	As (III)	4 saat	9	20°C	5,74
Çam kabuğu (9)	As(III)	-	3,5	25 °C	12
Demir oksihidroksit ile modifiye edilmiş selüloz boncukları (11)	As (III)	-	7	25 °C	33.2
Silika seramik (12)	As(III)	3 saat	7,5	25 °C	0,0053
Gibsit minerali (19)	As(III)	-	5,5	25 °C	3,30
Zr ile işlem görmüş portakal atığı (14)	As(III)	-	9-10	-	130

14. Sonuç olarak atık olarak nitelendirilen ve hiçbir ticari değeri olmayan fındık ve ceviz kabuğu materyalleri modifiye edildikten sonra içme sularından arsenik giderimde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Kullanılan bu materyaller doğal oldukları için giderim sonrası toksik kalıntı bırakmayarak avantaj sağlayacakları düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>, 22/09/2013
2. Gulbas G., et al., Arsenic removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Kula Ebonite and Zeolite) Adsorbents, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 31,3 (2012), 443-448
3. Bhattacharya P. , Mukherjee A. B. , Bundshuh J. , Zevenhoven R. , Loeppert R. H. , *Arsenik in Soil and Groundwater Environment*, Volume 9, Elsevier, 2007
4. Jain C.K., Singh R.D., Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia, *Journal of Environmental Management* 107 (2012) 1-18
5. Wang S. , Zhao X. , On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater, *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 2367–2376
6. Giles D. E., Mohapatra M., Issa T. B., Anand S., Singh P. , Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 3011-3022
7. Teixeira M.C., Ciminelli V.S.T., Development of a biosorbent for arsenite: structural modeling based on X-ray spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 39 (3) (2005) 895–900.
8. Manju G.N., Raji C., Anirudhan T.S., Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water, *Water Res.*, 32 (10) (1998)3062–3070.
9. Mohan D., Pittman Jr. C.U., Bricka M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steele P.H., Alexandre-Franco M.F., Serrano V.G., Gong H., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.*, 310 (1) (2007) 57–73.
10. Li Z., Beachner R., McManama Z., Hanlie H., Sorption of arsenic by surfactant modified zeolite and kaolinite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 105 (3) (2007) 291–297.
11. Guo X., Chen F., Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 39 (17) (2005) 6808–6818.
12. Salim M., Munekage Y., Naing K. M. et al..., Arsenic (III) Removal from Contaminated Water using Silica Ceramic: A Batch Adsorption Study, *Journal of Applied Sciences* 7 (16): 2314-2320, 2007
13. Jeong Y., Fan M., Singh S. et al..., Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (10): 1030-1039, 2007
14. Biswas B. K., Inoue J., Inoue K. et al..., Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel, *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3): 1066-1074, 2008
15. Guo H., Stüben D., Berner Z., Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 47-53, 2007
16. Tripathy S. S. and Raichur A. M., Enhanced adsorption capacity of activated alumina by impregnation with alum for removal of As(V) from water, *Chemical Engineering Journal* 138 (1-3): 179-186, 2008

17. Q.L.; Gao, Nai-Yun, Lin, Y. C.; Xu, Bin; Le, Lin-sheng, Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Iron-Oxide-Coated Modified Activated Carbon, *Water Environment Research* 79 (8): 931-936(6), 2007
18. Lenoble V., Laclautre C., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.-C., Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate, *J. Hazad. Mater.* 123 (2005) 262–268.
19. A.C.Q. Ladeira, V.S.T. Ciminelli, Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents, *Water Res.* 38 (8) (2004) 2087–2094.
20. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Arsenik>, 5.10.2013
21. Aliyev V., Plasenta ve Anne Biyolojik Örneklerinde Arsenik Düzeyinin Belirlenmesi ve Glutasyon S Transferaz Polimorfizminin Arsenik Düzeyine Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2011
22. Öztürk R., Manisa İli ve Bazı İlçelerinin Yeraltı ve İçme Suyunda Arsenik Miktarı Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2009
23. Çiftçi T., Development of Sorbents for Arsenic Removal from Drinking Water, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2010
24. Yagmur, F. ve Hancı, D. H., Arsenik, *STED*, 11(7), 250-251, 2002.
25. Çataloğlu R. , Method development for arsenic analysis and application to the arsenic leach control from red potteries, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2011
26. Komorowicz I., Baratkiewicz D., Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review, *Talanta* 84 (2011) 247–261
27. EPA, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 816-R-03-014, 2003.
28. EPA, Analytical Methods Support Dokument for Arsenic in Drinking Water, 815-R-00-010, 1999.
29. Mohan D., Pittman C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, 2007.
30. Erekiçi, M., Doğal adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı, prina, kireç) arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2009
31. Topal, F., İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009
32. Gülbaş, G., Doğal Materyallerle (Kula Volkaniti Ve Zeolit) Sulardan Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2009
33. İbiş, R. Y., Termik Santral Uçucu Külünün Atıksulardan Arsenik Uzaklaştırmada Etkinliğinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2010
34. Can, B. Z., Sulu Çözeltilerden Arsenik Ve Bor'un Birlikte Ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2010
35. Zeng, L. , A Method For Preparing Silica-Containing Iron(III) Oxide Adsorbents For Arsenic Removal, *Water Research* 37 (2003) 4351–4358
36. EPA, Analytical Methods Support Dokument for Arsenic in Drinking Water, 815-R-00-010, 1999.

37. Kayaalp, Y. , Saroz Körfezi Bazı Balık Türlerinde Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometre İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 2012
38. Alp, O. , Arsenik, Antimon Ve Kalayın Tungsten Sarmalda Tuzaklanarak Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemi İle Tayini Ve Girişim Çalışmaları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008
39. Karabaş, M. , Hidrür Oluşturma-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (HG-AAS) İle Selenyum Tayini Ve Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, 2011
40. Dedina J, Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism of selenium hydride atomization and fate of free atoms, Spectrochim. Acta Part B 1992, 47, 689-700
41. Welz B, Melcher M, Investigations on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell 1. Gas-phase and surface effects - decomposition and atomization of arsine, Analyst, 1983,108, 213-224
42. Dedina J., Tsalev, D. L.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Willey, Chichester, Uk. (1995), 51-90