

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL MATERYALLERLE (KULA VOLKANİTİ VE ZEOLİT)  
SULARDAN ARSENİK GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gökçe GÜLBAŞ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Ali ÇELİK**

**Anabilim Dalı: Kimya  
Programı: Analitik Kimya**

**MANİSA 2009**

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL MATERYALLERLE (KULA VOLKANİTİ VE ZEOLİT)  
SULARDAN ARSENİK GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gökçe GÜLBAŞ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17.07.2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 17.08.2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali ÇELİK**

**Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Kenan DOST**

**Yrd. Doç. Dr. İbrahim KULA**

**MANİSA 2009**

**İÇİNDEKİLER**

	Sayfa
Sembol ve Kısaltmalar Listesi.....	I
Şekiller Dizini.....	II
Çizelgeler Dizini.....	IV
Teşekkür.....	VI
Özet.....	VII
Abstract.....	VIII

**BİRİNCİ BÖLÜM****GİRİŞ**

1. GİRİŞ .....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1

**İKİNCİ BÖLÜM****ARSENİK**

2. ARSENİK.....	3
2.1 Genel Bilgiler.....	3
2.2. Arsenik Türleri.....	5
2.3 Arsenik Kaynakları.....	9
2.3.1 Doğal Arsenik Kaynakları.....	9
2.3.2 Antropojenik Kaynaklar.....	10
2.4 Arsenik Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri.....	10
2.5 İçme Sularındaki Arsenik ve İzin Verilen Sınır Değerler.....	12
2.5.1 İçme Sularında Saptanan Arsenik Düzeylerine Göre Sağlık Etkileri.....	13
2.6 Sularda Arsenik Giderimi.....	14
2.6.1 Arsenik(III) Giderimine Yönelik Çalışmalar.....	16
2.7 Arsenik Tayin Yöntemleri.....	17

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM  
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	18
3.1 Giriş.....	18
3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	18
3.2.1 Işın Kaynakları.....	19
3.2.2 Atomlaştırıcılar.....	21
3.2.2.1 Grafit Fırınli Atomlaştırıcılar.....	22
3.2.3 Monokromatörler.....	25
3.2.4 Dedektörler.....	26
3.3 Girişimler.....	26
3.3.1 Fiziksel Girişimler.....	26
3.3.2 Kimyasal Girişimler.....	27
3.3.3 İyonlaşma Girişimleri.....	28
3.3.4 Spektral Girişimler.....	29
3.4 Zemin Düzeltme.....	29
3.4.1 Çift Hat Yöntemi.....	29
3.4.2 Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....	30
3.4.3 Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme.....	30
3.4.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri.....	30

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM  
ZEOLİT & KULA VOLKANİTİ VE ÖZELLİKLERİ

4.1 Zeolit.....	32
4.1.2 Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	32
4.1.3 Doğal Zeolitlerin Su ve Çevre Uygulamaları.....	33
4.2 Kula Volkaniti.....	37

BEŞİNCİ BÖLÜM  
DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Amaç.....	38
5.2 Metod.....	38
5.3 Kullanılan Cihazlar.....	38
5.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler.....	38
5.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
5.5.1 Stok As(III) Çözeltisi.....	39
5.5.2 Ara Stok As(III) Çözeltisi.....	39
5.5.3 Standart As(III) Çözeltisi.....	39
5.5.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
5.5.4.1 CH <sub>3</sub> COOH / CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> Tamponu.....	39
5.5.4.2 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Tamponu.....	40
5.5.4.3. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> tamponu.....	40
5.6 Deneysel Kısım.....	41
5.6.1 Adsorbanların Hazırlanması.....	41
5.6.2 Deneyin Yapılışı.....	41
5.7 Sonuçlar.....	42
5.7.1 As(III) Adsorbsiyonuna İlişkin Hesaplamalar.....	42
5.7.2 As(III) Adsorbsiyonuna Temas Süresinin Etkisi.....	43
5.7.3 As(III) Adsorbsiyonuna pH'ın Etkisi.....	52
5.7.4 As(III) Adsorbsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	54
5.7.5 Adsorbsiyona As(III) Derişiminin Etkisi.....	60
5.7.6 Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Hesaplanması.....	63
5.8 Tartışma ve Sonuç.....	66

**SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ****Semboller**

As	: Arsenik
atm	: atmosfer
cm	: santimetre
cm <sup>3</sup>	: santimetreküp
°C	: Santigrat Derecesi
g	: gram
K <sub>d</sub>	: Dağılıma sabiti veya dağılıma oranı
kg	: kilogram
M	: Molar
m <sup>3</sup>	: metreküp
mg	: miligram
mg/g	: Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı
mL	: Mililitre
µg	: Mikrogram
µm	: Mikrometre, mikron
ng	: nanogram
nm	: nanometre
N <sub>2</sub> O	: azot protoksit
%	: Yüzde
L	: Litre
ppb	: milyarda bir kısım
ppm	: milyonda bir kısım
Se	: Selenyum
sn	: saniye
UV	: ultraviyole
Zr	: Zirkonyum

**Kısaltmalar**

AAS	: Atomik Absorbsiyon spektrometresi
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TS	: Türk Standartları
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
USEPA	: US Enviromental Protection Agency
WHO	: World Health Organization

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
<b>Şekil 2.1</b> Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin Dağılım Kesirleri.....	8
<b>Şekil 2.2</b> Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri.....	9
<b>Şekil 2.3</b> İçme Sularında Arsenikten Kaynaklanan Deri Lezyonları.....	14
<b>Şekil 3.1</b> Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri.....	19
<b>Şekil 3.2</b> Oyuk katot lambasının yapısı.....	20
<b>Şekil 3.3</b> Elektrotsuz boşalım lambası.....	21
<b>Şekil 3.4</b> Massmann fırını.....	23
<b>Şekil 3.5</b> Grafit tüplü fırının basit şeması.....	24
<b>Şekil 4.1</b> Doğal Zeolit:Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler.....	32
<b>Şekil 4.2</b> Bazı Toprak Türleri ve Zeolitlerin Katyon Değişirme Kapasiteleri.....	33
<b>Şekil 5.1</b> As(III) Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği.....	42
<b>Şekil 5.2</b> Yalnız saf su ile yıkanmış 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği.....	44
<b>Şekil 5.3</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği.....	45
<b>Şekil 5.4</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) + NaOH ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği.....	46
<b>Şekil 5.5</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği.....	49
<b>Şekil 5.6</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği.....	50
<b>Şekil 5.7</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının pH' a bağlı değişim grafiği.....	52
<b>Şekil 5.8</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının pH' a bağlı değişim grafiği.....	53
<b>Şekil 5.9</b> FeCl <sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği.....	54
<b>Şekil 5.10</b> FeCl <sub>3</sub> + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği.....	55
<b>Şekil 5.11</b> FeCl <sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunu için lnK' ya karşı 1/T grafiği.....	57
<b>Şekil 5.12</b> FeCl <sub>3</sub> + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunu için lnK' ya karşı 1/T grafiği.....	57

<b>Şekil 5.13</b> Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100 $\mu\text{m}$ boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansının As(III) derişimine bağlı değişim grafiği.....	61
<b>Şekil 5.14</b> Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100 $\mu\text{m}$ boyutundaki zeolitin farklı As(III) derişimlerdeki % adsorbsiyon değerleri.....	61
<b>Şekil 5.15</b> Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100 $\mu\text{m}$ boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansının As(III) derişimine bağlı değişim grafiği.....	62
<b>Şekil 5.16</b> Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100 $\mu\text{m}$ boyutundaki zeolitin farklı As(III) derişimlerdeki % adsorbsiyon değerleri.....	62
<b>Şekil 5.17</b> $\text{FeCl}_3$ ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun adsorbsiyonu için Langmuir Grafiği.....	64
<b>Şekil 5.18</b> $\text{FeCl}_3$ ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun adsorbsiyonu için Freundlich Grafiği.....	64
<b>Şekil 5.19</b> $\text{FeCl}_3$ + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) İyonunun Adsorbsiyonu İçin Langmuir Grafiği.....	65
<b>Şekil 5.20</b> $\text{FeCl}_3$ + NaOH ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun Adsorbsiyonu İçin Freundlich Grafiği.....	65



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri.....	6
<b>Çizelge 2.2</b> Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standartlar .....	13
<b>Çizelge 2.3</b> Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	16
<b>Çizelge 2.4</b> Arsenik Tayin Yöntemleri ve En Küçük Saptama Sınırları.....	17
<b>Çizelge 4.1</b> Zeolitin Kimyasal Yapısı.....	33
<b>Çizelge 5.1</b> Yalnız saf su ile yıkanmış 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	44
<b>Çizelge 5.2</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	45
<b>Çizelge 5.3</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) + NaOH ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	46
<b>Çizelge 5.4</b> Alüminyum Sülfat [Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	47
<b>Çizelge 5.5</b> Alüminyum Sülfat [Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] + NaOH ile işlem görmüş 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	47
<b>Çizelge 5.6</b> Yalnız saf su ile yıkanmış 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	48
<b>Çizelge 5.7</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25±0.02g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	49
<b>Çizelge 5.8</b> Demir(III) klorür (FeCl <sub>3</sub> ) + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	50
<b>Çizelge 5.9</b> Alüminyum Sülfat [Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	51

<b>Çizelge 5.10</b> Alüminyum Sülfat $[Al_2(SO_4)_3]$ + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25±0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi.....	51
<b>Çizelge 5.11</b> Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına pH' in etkisi.....	52
<b>Çizelge 5.12</b> Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına pH' in etkisi.....	53
<b>Çizelge 5.13</b> As(III) İyonları Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi.....	54
<b>Çizelge 5.14</b> Zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı $K_d$ dağılıma katsayısı verileri.....	57
<b>Çizelge 5.15</b> Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi.....	61
<b>Çizelge 5.16</b> Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi.....	62
<b>Çizelge 5.17:</b> $FeCl_3$ ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri.....	64
<b>Çizelge 5.18</b> $FeCl_3$ + NaOH ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri.....	65

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayarak beni motive eden, değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım ve bundan sonraki yaőantımda da bilgi ve tecrübelerine her zaman ihtiyaç duyacağım danışman hocam Prof. Dr. Ali ÇELİK'e,

Her konuda bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Kenan DOST'a ve bölümümüzdeki tüm hocalara,

Her zaman manevi anlamda desteklerini gördüğüm, beni her konuda dinleme inceliği gösteren, çalıőmam sırasında benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Arő. Gör. Dr. Nüket TİRTOM'a ve arkadaőım Melis EREKİCİ'ye,

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi anlamda hiçbir konuda fedakârlıktan kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü sevincimi ve sıkıntımı benimle paylaşarak hayatımı anlamlı kılan aileme sonsuz teőekkürler...

Bu çalışma Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından FEF2008-048 nolu proje ile desteklenmiőtir.

## ÖZET

Limit değerlerin üzerinde arsenik içeren suların içilmesi durumunda önemli sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Arsenik toksitesi en fazla uç değerlikli inorganik formlarında gözlenmektedir.

Bu çalışmada yapay olarak hazırlanan As(III) zeltelerinden arseniğin doğal materyallerin (Kula volkaniti ve Zeolit ) doğrudan ve bazı modifikasyonlar sonrası kullanılarak adsorbsiyona dayalı olarak maksimum oranda giderimi için adsorbsiyon performansına etki eden şartlar belirlenmiştir. Adsorbsiyon işlemi kesikli (batch) yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiş olup zeltide adsorblanmadan kalan arsenik derişimi N<sub>2</sub>O / asetilen alevinde 193,7 nm dalga boyunda AAS ile llmüştr. Buna göre, doğrudan ve modifiye edilerek kullanılan Kula volkanitinde dikkate değer bir adsorbsiyon gözlenmemiştir. Zeolit in doğrudan ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + NaOH zelteleriyle karıştırıldıktan sonra adsorban olarak kullanılması durumunda da dikkate değer bir adsorbsiyon olmamıştır. Ancak zeolit in FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> + NaOH zelteleri ile bir süre karıştırılması sonucu adsorban olarak kullanılması durumunda ise dikkate değer bir adsorbsiyon gerçekleşmiştir. Sırasıyla her biri için adsorbsiyon kapasitesi 6 saatlik süre, 20 °C ve pH= 10'da 1,99 ve 3,43 mg As(III) / g adsorban olarak bulunmuştur. Her iki materyal için söz konusu adsorbsiyonun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, adsorbsiyon, Kula volkaniti, zeolit

**ABSTRACT**

Many important diseases appear if the water which contains arsenic is drinking above limit values. The arsenic toxicity is watched over at three valance inorganic forms.

In this study, it is determined conditions which effect the adsorbance performance for removing the arsenic with natural materials (Kula ebonite and zeolite) using directly after having some modifications from synthetic As(III) solutions. The adsorption process was carried out by using batch method. The arsenic concentration which remained without adsorption was determined by AAS at 193,7 nm in  $N_2O$ /acetylene flame. However, there isn't observed any significant adsorption value at Kula ebonite. Also there isn't any remarkable adsorption value by using zeolite which was used directly or mixed with  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3 + NaOH$  solutions. Otherwise, it is observed a remarkable adsorption value, if the zeolit was used by mixing  $FeCl_3 + FeCl_3 + NaOH$  solutions. The adsorption capacity was found out 1,99 and 3,43 mg As(III) / g adsorbent respectively, at pH: 10, 20 °C temperature and 6 hours contact time. It is determined that the adsorption which was treating on two materials, fitted to Langmuir isotherms.

Keywords: Arsenic, adsorption, Kula ebonite, zeolite

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

#### 1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Arsenik, yerkabuğunda geniş bir alana yayılmış ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan,  $5.78 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahip olan bir metaloiddir. Arsenik 200'den fazla mineral türünde bulunmakla beraber doğada jeolojik olarak geniş bir alana yayılmış trivalent ve pentavalent formlarda yiyecek ve yeraltı sularında mevcut olup en çok bilinen minerali arsenopirittir ( $\text{FeAsS}$ ) (1,2). Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojileri ve laser üretimidir. Bunun yanında antik çağlardan beri zehir olarak kullanıldığı bilinmektedir. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için öldürücüdür (3,5). Elementel arsenik suda çözünmezken inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıklı çözünürlükler gösterir. Madencilik, demir-dışı metallerin ergitilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel proseslerle arsenik hava, su ve toprağa yayılarak kirliliğe yol açmaktadır. Ayrıca arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır (1,2,5).

Kırsal bölgelerde havadaki arsenik derişimi  $0.02$  ile  $4 \text{ ng/m}^3$  arasında olup bu değerler kentsel bölgelerde  $3$  ile  $200 \text{ ng/m}^3$  arasındadır. Okyanusa açık deniz suyunda arsenik konsantrasyonu  $1-2 \text{ } \mu\text{g/L}$  civarındadır. Arsenik, yeryüzü sularına geniş oranda yayılmış olup nehir ve göllerdeki derişimi genelde  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 'nin altındadır. Yeraltı sularındaki arsenik seviyesi, volkanik kayalar ve sülfürlü minerallerin depolandığı yerler hariç, ortalama  $1-2 \text{ } \mu\text{g/L}$ 'dir. Topraktaki derişimi ise  $5 \text{ mg/kg}$  civarındadır (1,5).

Vücutta arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Aslında düşük miktarlardaki arseniğin [yetişkinler için  $20 \text{ } \mu\text{g/gün}$  (2)] insan vücudu için gerekli bir mineral olduğu ifade edilmektedir (1). Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücuttan böbrekler vasıtasıyla kolaylıkla atılırlar. Arseniktrioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek problem oluştururlar. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikirler. Ortalama olarak insan vücudunda  $10-20 \text{ mg}$ 'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik toksik etki yapar. Böbrek fonksiyonlarındaki azalma da arsenik birikimini artırır. Vücutta arsenik absorpsiyonu en fazla %5 gibi düşük oranlarda gerçekleşir ve büyük kısmı dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılır (1). Tavsiye edilen sınır limiti yetişkinlerde  $15 \text{ } \mu\text{g/kg}$  (vücut ağırlığı/hafta) dır. Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara

ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin ( $\leq 50 \mu\text{g As/L}$ ) uzun süreli alımı sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda ciltte deri görüntüsünün değişimine yol açtığı ifade edilmektedir (2,5).

Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300  $\mu\text{g/gün}$ 'dür. Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık % 25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10  $\mu\text{g/gün}$  iken, sigara kullanmayanlarda 1  $\mu\text{g/gün}$  olduğu ifade edilmektedir (1).

Arsenik bileşiklerinin insanlarda acı veren tümörlere sebep olması nedeniyle, oksit, asit veya tuzlarının MAK (çeşitli kimyasal maddelerin işyeri havasında bulunmasına müsaade edilen azami miktarlarını gösterir değer) değerleri saptanamamıştır. Arsinin ( $\text{AsH}_3$ ) MAK değeri 0.2  $\text{mg/m}^3$  'dür. Arsin hariç diğer tüm arsenik bileşiklerinin TRK değeri 0.2  $\text{mg/m}^3$ 'dür (As olarak). Amerika Birleşik Devletleri'nde izin verilen limit değerler; kalsiyum arsenat için 0.2  $\text{mg/m}^3$ , arsin için 0.2  $\text{mg/m}^3$ , tüm inorganik arsenik bileşikleri için 0.01  $\text{mg/m}^3$  ve organik arsenik bileşikleri için ise 0.5  $\text{mg/m}^3$ 'dür. Japonya'da arseniktrioksitin havada izin verilen maksimum konsantrasyonu 0.5  $\text{mg/m}^3$  ve arsinin 0.2  $\text{mg/m}^3$  'dür. İsveç'te bu değer tüm arsenik bileşikleri için 0.05  $\text{mg/m}^3$  olarak belirlenmiştir (3,5).

Halk sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle içme sularında bulunan arsenik düzeylerine belirli sınırlamalar getirilmiştir. WHO, içme sularında 10 ppb'ye kadar arsenik bulunabileceğini 50 ppb'den yüksek miktarları içeren suların ise kesinlikle kullanılmaması gerektiğini bildirmiştir(6). Çocuklarda (0-6 yaş), akut ve subkronik maruz kalmalar için olası referans değerler 0.015 ve 0.005  $\text{mg/kg-gün}$  olarak bildirilmiştir (7). Ülkemizde 1970 tarihli Gıda Maddeleri ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük'teki 425.Maddede sulardaki en yüksek arsenik düzeyi 50 ppb olarak kabul edilmiştir(1). TSE'nün 1984 tarih ve TS 266 No'lu yayınında da içme ve kullanma sularında izin verilen arsenik miktarı 50 ppb olarak bildirilmiştir (8).

İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle yukarıda belirtilen limit düzeyinin üzerinde As içeren içme sularının kullanılabilmesi için içerdiği arseniğin limit değerlerin altına düşürülmesi şarttır. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların arasında adsorbsiyon önemli yer tutar. Adsorbsiyon işlemlerinde maliyetide düşürmek amacıyla doğal adsorbanlar sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Manisa-Gördes'te çıkarılan zeolit ve Kula volkaniti doğrudan ve bazı modifikasyonlar yapılarak As(III) gideriminde denenmiş ve adsorbsiyon performansına etki eden parametreler optimize edilmiştir.

## İKİNCİ BÖLÜM

### ARSENİK

#### 2.1 Genel Bilgiler

Arsenik, periyodik sistemin VA grubunun bir üyesi olup, atom numarası 33'tür. Tabiatta yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005'ini oluşturur. Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri İ.Ö. 4.y.y. dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini tas kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenik bakır, kursun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir.

Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu  $1,97 \text{ g/cm}^3$  olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik  $\text{CS}_2$ 'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir (9). Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalsi arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır.

Arseniğin akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Arsenik, elementel, gaz (arsin,  $\text{AsH}_3$ ), organik ve inorganik formlarda bulunur. En toksik formu gaz formudur. Doğada en çok bulunan formu inorganik arseniklerden arsenik trioksittir( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). İnsanlar günlük 300  $\mu\text{g}$  alabilirler.

Arsenik çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle +5 değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunmaktadır ve toprakta 0,1-40 ppm aralığında rastlamak mümkündür. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Denizlerde ve doğal su kaynaklarında değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranının da arttığı bilinmektedir.

Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Deniz bitkilerindeki arsenik derişimi daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırı olan 2.6 ppm üstünde olabilir.



Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılmaktadır. Ayrıca tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanır. As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır.

Paris yeşili olarak bilinen bakır asetoarsenit uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır. Kursun arsenat  $[Pb_3(AsO_4)_2]$  ve kalsiyum arsenat  $[Ca_3(AsO_4)_2]$  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. Geçmişte arsenikle zehirlenmeler intihar ve kasıtlı ölümlerde kullanılırdı. Orta çağda arsenik sözcüğü zehir sözcüğüyle eş anlamdaydı. Renksiz, kokusuz  $As_2O_3$ 'in yiyecek ve içeceklerde fark edilmemesi ve zehirlenme belirtilerinin kolera, anemi gibi hastalıklara benzerliği nedeniyle zehirlenme etkeni olarak kullanılmıştır. Ancak analitik toksikolojideki zehirlenmenin kimyasal olarak tanımlanabilmesi ve diğer ilaçların da zehirleme etkeni olarak kullanılması ile arsenikle zehirlenmeler azalmıştır.

Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi, akut ya da kronik arsenik zehirlenmesinin tanımlanması için gereklidir. Arsenik başlıca idrarla atılır. İdrardaki toplam arsenik konsantrasyonu genellikle yakın zamanda arsenik zehirlenmesinin bir göstergesidir. İnorganik arseniğin insanlardaki yarı ömrü dört gündür.

Absorbe olan organik ve inorganik arseniğin kandaki yarılanma ömrü çok kısa olduğundan kan, oral arsenik zehirlenmesinde kimyasal analizler için uygun bir biyolojik materyal değildir. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. İnorganik arsenik zehirlenmesinin ölçülmesinde daha çok saç kullanılmaktadır (1).

İnorganik arsenik(III) bileşikleri kan sistemi üzerinde etkili olduğundan son yirmi otuz yıldan beri çeşitli lösemi türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır.

Sulu sistemlerde arseniğin kimyası oldukça karmaşıktır ve yükseltgenme indirgenme, ligant değişimi, çökme ve adsorpsiyon gibi olaylar rol oynar. Arsenik; farklı koşullar altında dört yükseltgenme basamağına sahiptir; +5, +3, 0, -3. Buna rağmen sulu ortamda  $As^0$  metali oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı halleri arsenit iyonu ( $AsO_3^{3-}$ ) ve arsenat ( $AsO_4^{3-}$ ) dir. Yükseltgen çevre koşullarında, arsenat türleri; indirgen koşullarda ise arsenit iyonları hakimdir. Arsenik sülfür bileşenleri ( $As_2S_3$ ) orpiment gibi, pH ın 5,5' den düşük olduğu ve redoks

potansiyelinin yaklaşık olarak sıfır olduğu durumlarda kararlıdır. Organoarsenik bileşenleri çoğunlukla arsenik asitleri, arsalinik asit ve onların tuzlarını içerir. Diğer bilinen organoarsenikler, mono ve dimetil arsenat, metilarsin, metil arsenik tetraklorür, difenil arsenik bileşikleridir.

Arsenik farklı yükseltgenme basamaklarında bulunur ve arseniğin bazı yapıları diğerlerine göre sudan daha kolay ayrılır. Arsenik gidermedeki etkinlik açısından yükseltgenme basamağı en temel faktörlerden biridir. Arsenat ve demir ( $Fe^{3+}$ ) arasındaki tepkime, çözünmez bir çökelek olan  $FeAsO_4$ ' ü oluşturur.

Arsenik uzaklaştırmada diğer önemli bir yöntem ise yüzey kompleksleşmesini ve tepkimede oluşan elektrostatik etkileşimi içeren adsorpsiyondur. Bu ortam pH'sına bağlıdır.  $H_3AsO_4$ ' ün pKa değeri,  $H_3AsO_3$ ' e göre daha büyük olduğundan proton verme eğilimi daha fazladır, nötral pH koşullarında  $H_3AsO_3$  daha zor proton kaybeder.

Yüzey kompleksleşme etkisi, bileşiği meydana getirenin proton kaybetme kapasitesi ile ilgilidir ve yüzey kompleksleşmesi ancak ayrışmamış arsenik asit, sulu demir(III) oksit içerisinde bulunan hidroksit grubuna bir proton verirse meydana gelecektir. Arsenöz asidin proton verme eğilimi artırılırsa, sulu demir(III) oksit üzerinde oluşan yüzey kompleksleşmesi de artar. Nötral pH' da arsenik asidin proton verme eğilimi, arsenöz aside göre daha fazla olduğundan, arsenitin, arsenata yükseltgenmesi, kirlilik etkisini arttıracaktır (10,11).

## 2.2 Arsenik Türleri

İnorganik arsenik hem As(III) hem de As(V) türlerini kapsayan bir terimdir (12). İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan monometil arsenik asit ve dimetil arsenik asittir.

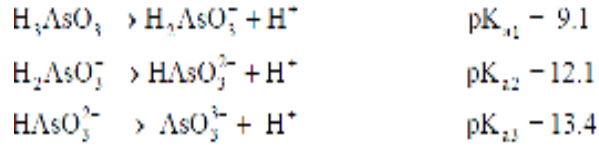
Çizelge 2.1'de bazı önemli arsenik bileşikleri ve pKa değerleri verilmiştir (13).

Analit	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenit	As (III)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	9.23
Arsenat	As(V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2.25 6.77 11.60
Monometil Arsenik Asit	MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	3.6 8.2
Dimetil Arsenik Asit	DMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.3 6.2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.18
Arsenocholine	AsC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.6
Tetrametil Arsonyum İyonu	TMA <sup>s+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-

**Çizelge 2.1** Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri

Arsenit, arsenat, monometil arsenik asit (MMA) ve dimetil arsenik asit (DMA) sularda bulunan arsenik türleridir. Arseniğin MMA ve DMA gibi organik türleri çok az toksik etki göstermesine rağmen inorganik arsenik türleri yüksek toksisiteye sahiptir. Ayrıca As(III)'ün As(V)'den daha toksik olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra arseno betain ve arseno choline gibi büyük molekül yapısına sahip arsenik türleri toksik değildir (14).

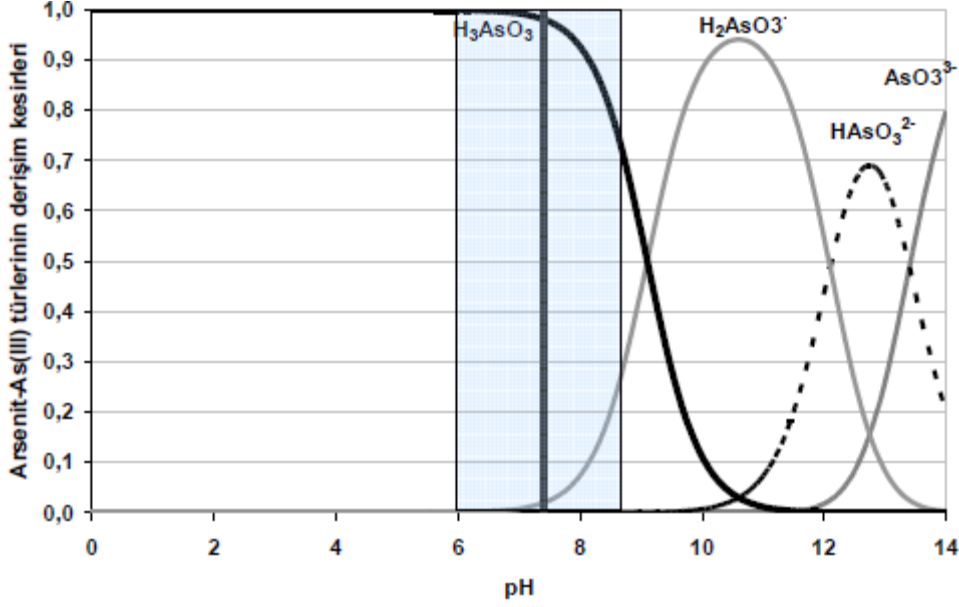
Doğal sularda daha çok inorganik sınıftan bileşiklere rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Buna rağmen sulu ortamda As0 metali (metalloid) oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur. Artı üç değerlikli arseniğin, eksi üç değerlikli arsenit olarak bilinen anyonuna ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) dayalı asitlik türlerine ( $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pKa değerleri) aşağıda sunulmuştur (15).



Bu değerler kullanılarak suyun çeşitli pH değerlerindeki türlerin dağılımına ilişkin kesirler aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır ve pH'a karşı değişim grafiği Şekil 2.1'de sunulmuştur.

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

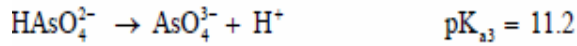
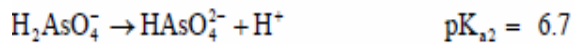
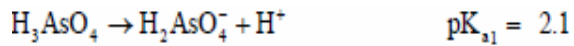
Burada,  $\delta$ , ele alınan türün derişim kesri, n, protonlanma düzeyi, N, en çok protonlanma düzeyi,  $\beta$  ise asitlik sabitliğı olarak ifade edilmektedir (16).



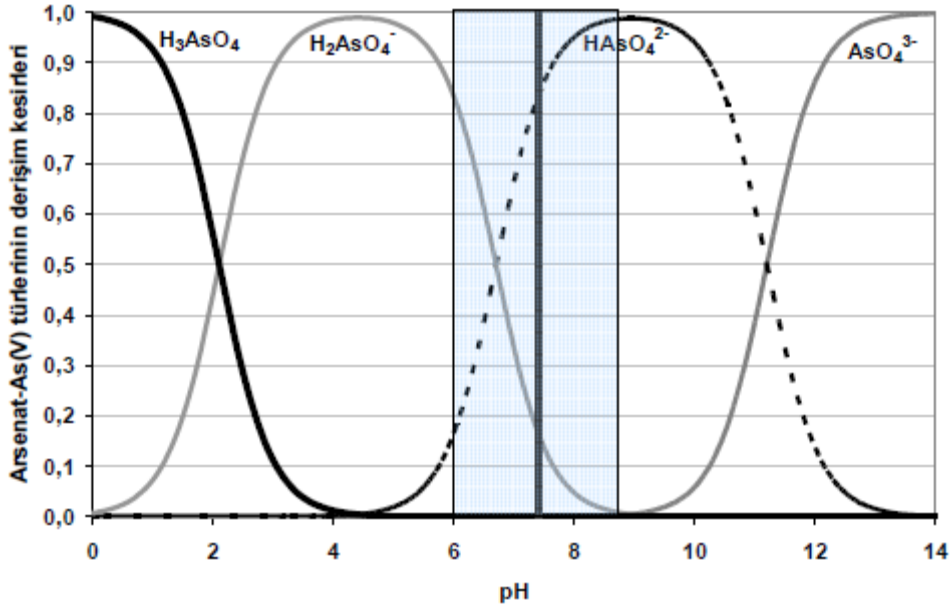
**Şekil 2.1** Üç Değerlikli Arsenik Türlerinin Dağılım Kesirleri

Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 değerleri arasında toplam derişim, arsenit türleri arasında, yüksüz  $H_3AsO_3$  ve anyonik  $H_2AsO_3^-$  türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen  $H_3AsO_3$  türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça  $H_2AsO_3^-$  türü de ortaya çıkmaya başlar. pH 9 değerinde ise, ortamda %70 oranında  $H_3AsO_3$ , % 30 oranında ise  $H_2AsO_3^-$  bulunmaktadır.

Artı beş değerlikli arseniğin, yine eksi üç 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(15).



Suyun değişen pH değerlerine karşılık arsenik (V) türlerinin dağılımı benzer şekilde hesaplanarak, Şekil 2.2'de grafiksel olarak sunulmuştur.



**Şekil 2.2** Beş Değerlikli Arsenik Türlerinin pH İle Değişen Bulunma Kesirleri

Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine ( $pK_{a2}=6.7$ ) eşit pH değerinde ise tek değerlikli  $H_2AsO_4^-$  ve iki değerlikli  $HAsO_4^{2-}$  anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir. pH değerinin 7.4 olan sudaki türlerin dağılımı,  $H_2AsO_4^-$  için %20 oluyorken,  $HAsO_4^{2-}$  için %80 olmaktadır.

Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğın artı üç ve beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, türleştirmenin önemini ortaya koymaktadır.

Yukarıdaki grafikler yardımıyla, belirli bir pH değerinde, hangi türün baskın olduğu ya da hangi oranda olduğu kolaylıkla söylenebilir.

### 2.3 Arsenik Kaynakları

Yerkabuğunda en çok bulunan yirminci element olan arseniğın oluşumu, dağılımı ve nedeni üzerinde özellikle son yıllarda daha çok durulmaya başlanmıştır. Arsenik doğada hem doğal hem antropojenik kaynaklı olarak bulunabilir.

#### 2.3.1 Doğal Arsenik Kaynakları

Arsenik toprakta, bazı kaya türlerinde ve özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerde doğal olarak bulunur. Rüzgârın taşıdığı toz, yüzeysel akış ve yeraltına sızma sonucu havaya ve suya geçebilir (17). Yerkabuğunda bulunan arseniğın ortalama olarak kilogramda 6 mg olmak üzere toplam miktarının  $4.010 \times 10^6$  kg olduğu tahmin edilmektedir.

Deniz suyundaki arsenik konsantrasyonu 0.09-24 µg/L arasında değişmektedir. Yüzeysel sularda ise bu değer 0.15 – 0.45 µg/L arasındadır (18). Arseniğin doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeller yer alır (19). Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasındadır (20).

Doğal sularda arsenik oluşumu akiferin jeolojik, hidrojeolojik ve jeokimyasal özelliklerine bağlıdır. Doğada arseniğin en önemli kaynağı sülfür mineralleridir. Özellikle kömürde arsenopirit (FeAsS) şeklinde bulunmakta olup, kömürün yanması sonucu önemli kirlilik oluşturmaktadır (21). Arsenik içeren en önemli mineraller arasında  $As_2S_3$  (orpiment), AsS (realgar), FeAsS,  $FeAs_2$ , NiAs, CoAsS,  $Cu_{12}As_4S_{13}$  ve  $Cu_3AsS_4$  yer almaktadır (18,22). Sülfür mineralleri dışında arseniğin diğer bir önemli kaynağı ise arsenik içeren demir oksitlerdir (23,24).

Kütahya'da içme ve kullanma sularında ölçülen yüksek arsenik konsantrasyonlarının en önemli kaynaklarından birisi bölgede yer alan tersiyer çökellerdeki alünit, çört, kolemanit ve jips gibi minerallerdir. Ayrıca karbonatlı kayalar, kireçtaşı/dolomit ve travertendeki kırık zonlar boyunca oluşan realgar ve orpiment formundaki epitermal jipsler ve volkano-sedimanter istiflerdeki volkanik kayalar da önemli arsenik kaynakları arasında bulunmaktadır (25).

Ege Bölgesi'ndeki bor yatakları, volkanik yapı, kaya ve mineral yapısı içme suyu kaynaklarında yüksek miktarda arsenik çıkmasının nedenlerinden olduğu tahmin edilmektedir

### 2.3.2 Antropojenik kaynaklar

Arseniğin antropojenik kaynakları oldukça çeşitlidir. Arsenik içeren endüstriyel üretimler;

- ahşap,kereste koruma işlemleri,
- kozmetikler,
- boya işletmeleri,
- ilaç sanayi,
- herbisit sanayi,
- yarı iletken madde üretimi,
- dericilik,
- cam üretimi,
- tıbbi kullanımlar,
- kağıt ve kağıt hamuru üretimi
- çimento işletmeleridir.

Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır (26).

Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (27,28). Arsenik içeren pestisitlerin kullanımı arseniğin noktasal olmayan antropojenik kaynakları arasında yer almaktadır. Dünyada en çok kullanılan arsenik içeren pestisitler arasında kurşun arsenat  $[Pb_3(AsO_4)_2]$ , kalsiyum arsenat  $[Ca_3(AsO_4)_2]$ , magnezyum arsenat  $[Mg_3(AsO_4)_2]$ , çinko arsenat  $[Zn_3(AsO_4)_2]$  ve çinko arsenit  $[Zn(AsO_2)_2]$  yer almaktadır. Türkiye’de ise ruhsatı olan pestisitler arasından alüminyum fosfit ve fungusitler grubunda yer alan bakır oksiklorit arsenik içeren aktif maddelere örnek olarak verilebilir (29).

#### 2.4 Arsenik Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri

Arsenik içeren bileşiklerin toksisitesi, nötral, üç değerlikli veya 5 değerlikli olmalarına, organik veya inorganik formda bulunmalarına ve adsorpsiyon ve giderimlerini etkileyen fiziksel durumlarına bağlıdır. Genellikle inorganik arsenik organik arsenikten daha toksiktir ve +3 değerlikli arsenit nötral ve +5 değerlikli arsenikten çok daha toksiktir (30).

Arsenik endüstriyel, zirai, eczacılık ve başka amaçlar için faydalı olmasına rağmen insanı da içeren çeşitli organizmalar üzerinde toksik bir etkisi vardır ve kanserojendir (31).

İnorganik arsenik türleri sıtma, frengi, lösemi ve sedef hastalığı gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak arsenik içeren bu ilaçların kullanıldığı hastalarda deri lezyonları görülmüştür (32).

Doğada doğal olarak da bulunabildiğinden dolayı arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmaz olmaktadır. Bu durum başlıca 3 şekilde gerçekleşebilir: havanın solunması, yiyecek ve su tüketimi ve dermal adsorpsiyon. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (33).

Arsenik adsorblandığında öncelikle karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha küçük miktarlarda da kas ve sinir dokusunda birikmektedir. Arsenik alımından iki veya 4 hafta sonra, keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlamaktadır. Arsenik toksik ve kanserojendir, ancak ne kadar alındığı (miktarı), nasıl alındığı (solunarak, yenerek veya içilerek, temas sonucu) ve maruz kalınma sıklığı sağlık etkilerini belirler (34).



Yeraltı suyunda arsenik kirliliğinin önemi ve yarattığı sağlık etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için dünyada özellikle Bangladeş, Batı Bengal, Bihar, Hindistan, Çin, Şili, Yunanistan, İngiltere ve Nepal'de pek çok araştırma yapılmıştır. İçme suyu ile arseniğe maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, kalp-damar hastalıkları, solunum rahatsızlıkları, şeker hastalığı, ödem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük, ölü doğum, prematüre doğumlar, halsizlik, zayıflama, uyuşukluk, kansızlık, bağışıklık sistemine verilen zararlar sayılabilir (35,36)

**Akut Toksik Etkileri:** Yüksek dozda (70-180 mg) arsenik alımı akut olarak ölüme neden olabilir. Arsenik alınır alınmaz 1 saat içinde belirti ve bulgular ortaya çıkar, bazen bu süre 12 saate kadar uzayabilir.

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 rahatsızlıklardır.

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.

**Kronik Toksik Etkileri:** 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.

## 2.5 İçme Sularındaki Arsenik ve İzin Verilen Sınır Değerler

İçme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum arsenik değerlerinin yıllar önce belirlenmesine rağmen, yakın zaman içerisinde yapılan çalışmalardan elde edilen veriler bu değerlerin daha da aşağı çekilmesi gerekliliği konusunu gündeme getirmiştir. Bu çalışmalar, düşük dozlarda uzun süre arseniğe maruz kalanlarda kanser ve diğer arsenikle ilgili sağlık sorunlarının meydana gelebileceğini göstermektedir (37,38).

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. Çizelge 2.2'de çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar verilmiştir. 1999-2000 tarihlerinden önce dünyada içme ve kullanma sularında arsenik limiti 50 µg/L iken bu tarihten sonra 10 µg/L ye indirilmiştir (37,39).

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 herhangi 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 (37,40).

	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1956)	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

**Çizelge 2.2** Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standartlar (38,39)

### 2.5.1 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 "in üzerinde mesane kanseri riskinde artış (41)
- 150 µg/L ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış (42)

- 200 µg/L ve üzerinde kronik etkilenim arsenikozis (arseniazis): (özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri)(37,41)
- 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 (43).
- 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 (45)
- 700-930 µg/L Tip – 2 diyabet hastalığı
- 800-900 µg/L Akciğer kanseri gelişme riskinin önemli derecede yüksektir (45)
- Maruz kalınan miktar çok yüksek ise (kan düzeyi 3000 µg/L) vücuda temas ettiği yerde dermatit oluşur. Konjunktivit, bronşit, dispne ile başlayan zehirlenme belirtileri kusma ve kardiyak tutulumla birlikte gelişen geri dönüşü olmayan şokla seyrederek ve saatler içerisinde ölüm meydana gelebilir.



**Şekil 2.3** İçme Sularında Arsenikten Kaynaklanan Deri Lezyonları

## 2.6 Sularda Arsenik Giderimi

pH değeri 2.2'nin üzerinde olan sularda As(V) negatif yüklü olduğu için, pozitif yüklü metal hidroksitleri elektrostatik olarak çeker ve sudan nispeten daha kolay bir şekilde giderilir. pH değeri yaklaşık 9'a kadar As(III) yüksüz olduğundan dolayı As(V)'e göre daha az bir verimle giderilebilir. Bu nedenle daha iyi bir arıtım için arsenitin arsenata oksidasyonunu sağlayan bir ön arıtma prosesi kullanılır (46). Bu yöntem potasyum permanganat, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi kimyasal madde ilavesi veya ozonlama ve foto oksidasyon olabilir (26).

Sulardan arsenik giderimi için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında;

- Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme,
- Membran filtrasyon,
- Adsorpsiyon,
- İyon değiştirme,
- Geçirimli reaktif bariyer,
- Elektrokinetik arıtma,
- Bitkilerle arıtma ve
- Biyolojik arıtma sayılabilir (26).

Bu yöntemlerden geçirimli reaktif bariyerler, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma çeşitli uygulama zorlukları ve diğer yöntemlere göre çok daha düşük verim elde edilmesi nedeniyle genellikle fazla kullanım alanına sahip olmayan yöntemlerdir.

#### **Pıhtılaştırma/Çöktürme (Coagulation/Precipitation):**

En yaygın ve ekonomik yöntem olan kireçle yumuşatma işleminde suyun pH değeri sönmemiş kireçle 10.5 üzerine getirildiğinde arsenat % 95 oranında çöktürme ile uzaklaştırılabilir. Sakıncalı yanı toksik çamur üretmesi ve pH değerinin tekrar ayarlanması gereğidir. Bu yöntemle arsenit giderimi olmaz. Pıhtılaştırma amacı ile demir (+2 ve +3) tuzları çok kullanılır. Bu tuzlarla da arsenit giderimi düşük olduğundan ön oksidasyon uygulanmalıdır. Fakat alüminyum tuzları kullanıldığında % 90 arsenat giderimi sağlanırken % 50 arsenit giderimi de sağlanmaktadır. Pıhtılaştırmanın ardından çöktürme veya filtrasyon uygulanır. Toksik çamur giderimi gerekir. Arıtılan suda çözülmüş demir ve alüminyum derişimleri de kontrol edilmelidir.

#### **Adsorbsiyon ve İyon Değişirme:**

Granüler demir oksit, demir iyonları kaplı kum veya zeolit, aktif alumina gibi malzemelerin kullanıldığı adsorbsiyon/filtrasyon yöntemleri de arsenik giderimi için yeni süreçler olarak uygulanmaktadır. Pahalı olmayan, hem arseniti hem de arsenatı gideren, rejenerasyon gerektirmeyen bir süreçtir. Belirli kullanım süresi sonunda adsorbanın değiştirilmesi gerekir. Arsenik için özel anyonik reçineler çok iyi giderim sağlar, ancak yatırımı pahalı ve işletimi uzmanlık gerektirir. Rejenerasyonda atık su problemi olur.

## Membran Filtrasyon

Nanofiltrasyon ve ters ozmos yöntemleri kullanım noktalarında arsenik giderimi için uygundur. Ancak yatırım ve işletme maliyetleri yüksek olup, atık su üretir. Yüksek oranda sudaki tüm kirlenmeleri uzaklaştırabilirdiği için kaliteli içme suyu üretimi sağlamaktadır.

**Çizelge 2.3** Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması (19)

YÖNTEM		AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Yükseltgeme çöktürme	Hava ile yükseltgeme	Basit, düşük maliyet, organik ve inorganik yapılar yükseltgenebilir	As(V) uzaklaştırılmasında etkilidir.
	Kimyasal ile yükseltgeme	Basit, hızlı, az kalıntı	pH ve yükseltgenmenin hassas takibi
Koagulasyon filtrasyon	Alum koagulasyon	Uzun ömürlü, düşük yatırım maliyeti, basit işletim, geniş pH aralığında çalışma imkanı	Toksik atıklar, düşük verim, ön yükseltgenme gerekliliği
	Demir koagulasyon	Alüm koagulasyona göre daha verimli	Orta derecede verim, sedimentasyon ve filtrasyon gerekliliği
Sorbisyon ve iyon değiştirme	Kireçle yumuşatma	Ticari kimyasallar mevcut	pH ayarlaması
	Etkin alümina	Yaygın ticari ürünleri mevcut	Beş rejenerasyon adımı sonrasında yenisi ile değiştirilmeli
	Demir temelli tutucular	Ucuz, rejenerasyon gerektirmez, hem As(III) hem de As(V) uzaklaştırmasında etkilidir.	Standart değildir. Toksik atık oluşturabilir.
Membran	İyon değiştirici reçineler	Özel geliştirilen ürünlerle As seçimliliği yüksek	Yüksek yatırım maliyeti, rejenerasyon ihtiyacı
	Nanofiltrasyon	Yüksek uzaklaştırma verimi	Yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Ters ozmoz	Toksik atık oluşturmaz	Yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Elektrodiyaliz	As dışındaki kirlenmeleri uzaklaştırabilir	Toksik atık oluşturur

### 2.6.1 Arsenik(III) Giderimine Yönelik Yapılmış Çalışmalar

- Silika seramik kullanılarak batch sistem ile As (III) giderimi çalışılmıştır. Buna göre 25 °C de pH 7.5 da 3 saat içinde absorpsiyon kapasitesi 5,33 µg As (III) /g adsorban olarak verilmiştir (47).
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak içme sularındaki As (V) giderilmesi ile ilgili yapılan başka bir çalışmada düşük pH 'da (<7) 20-60 dk temas süresi içinde As(V) in %95 in üzerinde giderilebildiği ifade edilmektedir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak max As(V) in adsorbe edildiği pH 6 olduğu ve pH 6'daki As (V) adsorpsiyonunun ise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için sırasıyla 0.66 mg/g ve 0.17 mg/g olduğu belirtilmektedir (48).
- Yapılan diğer bir çalışmada sulu ortamdaki As(V) ve As(III) ün adsorpsiyonunu incelemek amacıyla portakal suyu üretimi sırasında ortaya çıkan portakal atığı kullanılmıştır. Atık önce Zr (IV) ile yüklenmiştir. Zr (IV) yüklü portakal atığının max adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve arsenik V ve III için sırasıyla 88 ve 130 mg/g olarak bulunmuştur (49).
- Sideritin adsorban olarak denendiği diğer bir çalışmada yeraltı sularındaki As (III) ve As (V) in giderimi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Buna göre kapasite As (V) ve As (III) için sırasıyla 0,520 ve 1,040 mg/g olarak bulunmuştur (50).

### 2.7 Arsenik Tayin 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 (51).

**Çizelge 2.4** Arsenik Tayin Yöntemleri ve En Küçük Saptama Sınırları

	Metod	Teknik	Seviye (µg/L)
Tek element	EPA 200.8 <sup>1</sup>	ICP-MS	1.4
	EPA 200.7 <sup>2</sup>	ICP-AES	8.0
	SM 3120B <sup>3</sup>	ICP-AES	50.0
	EPA 200.9 <sup>4</sup>	GF-AAS	0.5
	SM 313B <sup>5</sup>	GF-AAS	1.0
Çok element	ASTM D2972-93 Test Method C <sup>6</sup>	GF-AAS	5.0
	SM3114B <sup>7</sup>	HG-AAS	0.5
	ASTM D2972-93 Test Method B <sup>8</sup>	HG-AAS	1.0

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

#### 3.1 Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) eser düzeydeki 70 kadar metal ve yarı metalin nicel tayini için kullanılan, elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir yöntemdir.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, analit atomlarının (veya bazen  $Fe^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$  gibi element iyonlarının) bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Bu yüzden atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır (52).

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

#### 3.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Hat spektrumlarında her hat "monokromatik" ışın olarak düşünülebilir. Işığın dalga karakteri dolayısıyla spektrumdaki her hat kendi dalga boyu ( $\lambda$ ) cinsinden karakterize edilir. Işın absorpsiyonu veya emisyonu, atomdaki elektronun iki enerji seviyesi arasındaki bir geçişin sonucudur. En düşük enerji seviyesi, her atomda mevcut olan temel haldir. Daha yüksek enerjili seviyeler uyarılmış hale tekabül eder. Bir atom, ışığı sadece uyarılmış halde iken yayar. Atom daha düşük enerjili hale (ya da temel hale) dönerken ışık veya ışın şeklinde enerji açığa çıkar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel haldedir. Atomlar ancak uygun dalga boylu ışınla uyarıldıkları zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir (53).

Atomik ve moleküler absorpsiyonda, bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti ile absorpsiyon ortamının kalınlığı  $d$  ve absorplayan türün derişimi,  $c$ , arasındaki ilişki Lambert-Beer yasasıyla ifade edilir.

$$A = \log I_0/I = kcd$$

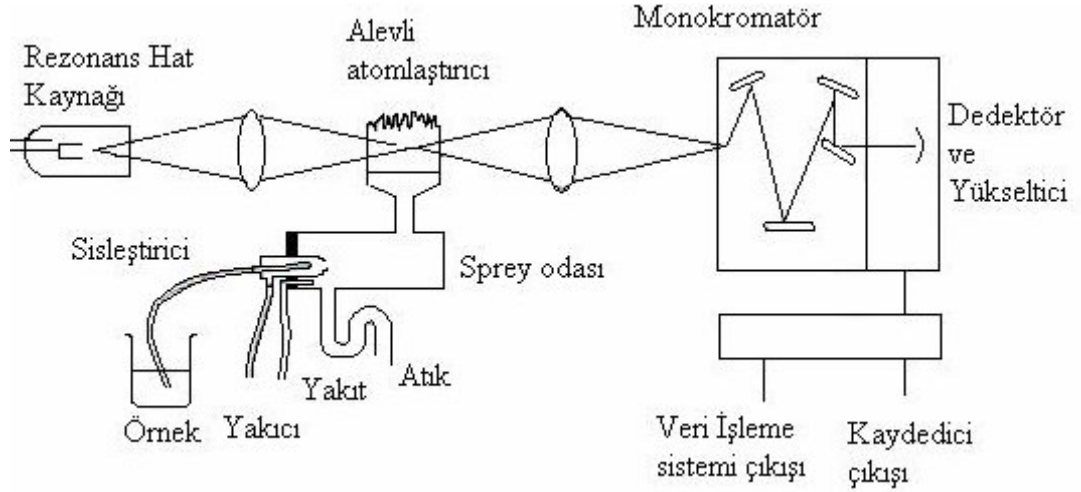
$I_0$ : Gelen ışığın şiddeti,

$I$ : Absorpsiyon ortamından çıkan ışın şiddeti,

$A$ : Absorbans,

$k$ : Orantı katsayısı (absorpsiyon katsayısı veya absorptivite)

Eşitlikten de görüleceği gibi absorpsiyon katsayısı,  $A$ , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorptör maddenin derişimi ile orantılıdır. Absorpsiyon katsayısı,  $k$ , absorptör maddenin türüne ve dalga boyuna bağılı bir sabittir. Bu temele dayalı çalışan atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri şekil 3.1'de bir gösterilmiştir. Bu bileşenler analit elementinin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı, örneğin atomlarına ayrıştığı bir atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve elektronik devrelerdir.



**Şekil 3.1** Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri

### 3.2.1 Işın Kaynakları

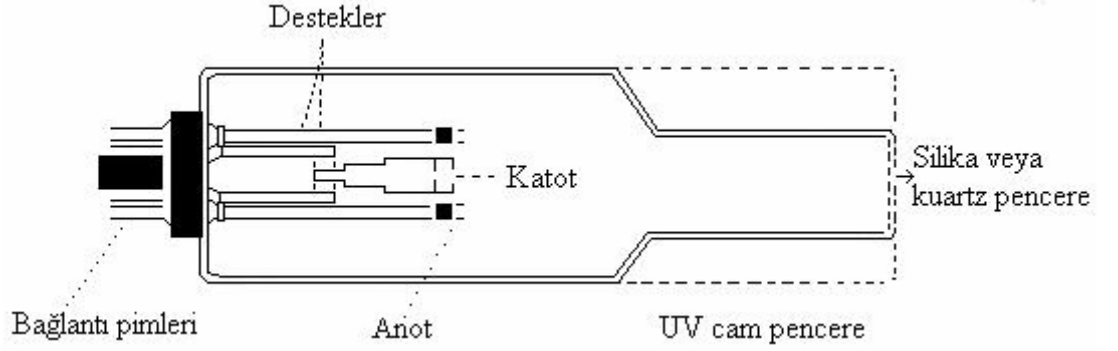
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır (55). AAS'de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS'de daha yaygın kullanılmaktadır.

Bir oyuk katot lambası, inert bir gazla (argon veya neon) doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 3.2). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan ya da analit ile kaplanmış metalden yapılır. Katodun çapı 3-5 mm'dir. Anot kalınca bir tel olup genellikle tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür alan ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığı zaman lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Bu



atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışımalarını yaparlar (54).

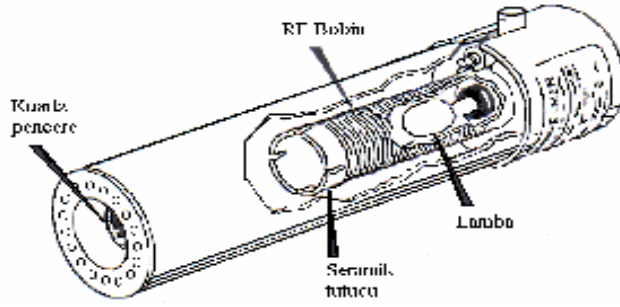


**Şekil 3.2** Oyuk katot lambasının yapısı

Oyuk katot lambalarında gereğinden yüksek akım kullanılmamalıdır. Yüksek akım gaz halinde çok fazla metal oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederek self-absorpsiyona yol açarak ışın şiddetini düşürürler.

Diğer yandan elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde ışık kaynağı olarak çok kullanılır. Çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük avantajı ışığın şiddetinin artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. 3-8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0.5-1 cm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadır. Birkaç yüz pascal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt'dan 200 watt'a kadar bir güç uygulanır.

EDL'ler vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle bu bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışımaya şiddeti oldukça önemlidir. EDL'ler As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha uzun ömürlü ve daha kararlıdır (55). Şekil 3.3'de elektrotsuz boşalım lambasının şekli verilmiştir.



**Şekil 3.3** Elektrotsuz boşalım lambası

Günümüzde çok elementli analize uygun atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmekte ve piyasaya çıkarılmaktadır. Bu aletlerde yeterli ışığa yapan sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektör kullanılan sürekli ışık kaynaklı AAS cihazları üzerine birçok çalışmalar mevcuttur (56).

### 3.2.2 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan analit ışınları bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışmadan dolayı oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, örnekteki iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine ve örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır (57).

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde analiz edilecek elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için kullanılan atomlaştırıcıların birkaçı kısaca aşağıda incelenmiştir.

En eski ve halen en yaygın kullanılan atomlaştırıcı olan alevli atomlaştırıcılar ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ve en iyi bilinen alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur. Ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter elementlerdir. Bu refrakter elementler için azot protoksit (N<sub>2</sub>O)/asetilen alevi kullanılır. AAS'de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Yanıcı ve yakıcı gazların akış hızları rotametre ile ölçülmektedir. Yakıcı gazın basıncı ise 2-3 atm civarındadır. Analizi yapılacak çözelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı gazların oluşturdukları basınç farkından yararlanarak plastik bir boru ile emdirilir ve sisleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarla karışarak alev başlığına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri

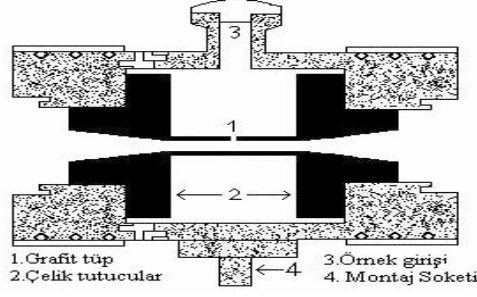
tanecikler sisleştiriciden dışarı atılır. Aleve çözeltilinin % 10-15'i ulaşır. Aleve ulaşan çözeltili ilk önce çözücüsünü kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Alev başlığında 0.1-1.0 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşmektedir. Alevin sıcaklığı ve atom buharının kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağımlıdır.

AAS'de kullanılan diğer yaygın atomlaştırıcı elektrotermal atomlaştırıcılardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, daha iyi bir duyarlılık ve gözlenebilme sınırı elde etme gereksinimini karşılamak, daha küçük miktarda örneklerin kullanımını sağlamak ve alev tekniğinin sınırlamalarını gidermek için geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılar, spektrofotometrik ölçüm için gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan aygıtlardır. Grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler gibi çok farklı tarzlarda elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA) geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, su soğutmalı elektrotlar arasına yerleştirilmiş dirençle ısıtılan yaklaşık 25 mm uzunluğunda 5 mm iç çapa sahip grafit tüptür. Ticari cihazlarda bu tip atomlaştırıcılar en çok kullanılan atomlaştırıcılardır ve grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır (58).

### 3.2.2.1 Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar

Alevde oluşan analiz elementi atomlarının sayısı alev gazları ile seyrelidiğinden oldukça azdır. Bundan dolayı alevde yapılan analizler düşük derişimlerde yetersiz kalmaktadır. Örneğin, kan, serum gibi oldukça viskoz olan örnekler sisleştiriciyi tıkadıkları için bu örnekleri seyreltmek veya çözmek gerekir. Bu örneklerin konsantrasyonu azalmaktadır. Bu nedenle bazı araştırıcılar yeni atomlaştırıcılar bulmaya çalışmıştır. İlk kez L'vov (1961) tarafından geliştirilen grafit fırın 10 cm uzunluğunda 3 mm çapında iki ucu açık bir grafit borudan yapılmıştır. Bu tüpün duvarları difüzyon yoluyla olabilecek kayıpların önlenmesi için tantal ile kaplanmıştır.

1968'te üretilen Massmann tipi fırınlarda örnek elektrot yoktur. Bu fırınlarda tüp 5 cm uzunluğunda ve 6.5 mm çapında olup tüp boyutları daha sonra küçültülmüştür. şekil 3.4'de görüldüğü gibi tüp, grafit uçlu iki konik başlık arasına yerleştirilmiştir ve grafitin yanmasını önlemek için aletin tamamı inert atmosfer içeren soğutma sulu paslanmaz çelik bir ceket içine konmuştur. Işık kaynağı ceketeki kuartz pencereden geçer. Tüp grafit konilere bağlı düşük voltaj kaynağıyla elektriksel olarak ısıtılmıştır (59).



**Şekil 3.4** Massmann fırını

Massmann tipi fırınlarla aynı anda üretilen Woodriff (1968) fırını sıcaklık programı olmadan sabit bir sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Bu fırın Massmann fırınından çok daha geniş olup sıvı örnekler, inert bir gaz akışında sisleştirilerek fırına verilirken, katı örnekler de küçük grafit bir fırın içinde atomlaştırıcıya verilmiştir. West ve Williams (1969) ve Alder (1970) gibi diğer araştırmacılar ohmik ısıtmalı tungsten ve grafit filamanlar ve çubuklar geliştirmişler fakat zamanla bu aletler kullanılmamaya başlanmış ve şimdi ticari olarak kullanılan atomlaştırıcılar, orijinal Massmann grafit fırının değişik çeşitleridir.

Grafit tüp etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden  $N_2$ , Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. İç akım (akış) tüpün uçlarından girer ve tüpün orta kısmında bulunan ve örneğin tüpe konulduğu oyuktan çıkar; dış akış ise tüpün dış kısmını sarar. Grafit tüpün yuvasından uç kısımları tüpü dirençsel olarak ısıtmak için kullanılan, su soğutmalı iki tane çelik elektrot bulunur. Fırın atomik absorpsiyon spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilir ve bir ışık kaynağından gelen karakteristik ışık, kuarts pencereden ve daha sonra grafit tüpten geçer. Bu ışık monokromatör tarafından ayrılır ve sonra dedekte edilir ve kaydedilir. Genellikle 10-50  $\mu L$  arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine veya tüpün içindeki platforma verilir (55). Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Örneklerin analizinde uygulanan sıcaklık programları kurutma basamağı, kül etme (ön atomlaşma, piroliz) basamağı, atomlaşma basamağı ve temizleme basamağı olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır. Bu basamaklar aşağıda incelenmiştir.

**Kurutma Basamağı**, örnek çözeltisinin çözücüsünün buharlaştığı düşük sıcaklığa sahip bölgedir. Kurutma basamağında amaç; damlacığın suyunu, hızla kaynatıp örneğin etrafa saçılmadığı bir sıcaklıkta ve belirli sürede uzaklaştırmaktır. Kurutma sıcaklığı örneğin çözücüsünün kaynama noktasının altında olmalı ve kurutma süresi enjekte edilen örnek hacminin 1.5-2 katı olmalıdır.

**Kül Etme Basamağı**, grafit fırın sıcaklık programının en önemli basamağı sayılabilir. Bu basamağın sıcaklığı analit kaybına neden olmayacak, fakat matriks bileşenlerini uzaklaştıracak veya faydalı ya da zararsız bileşenlere dönüştürecek büyüklükte olmalıdır. Örneğin organik maddelerin yakılarak ortamdan uzaklaştırılması sağlanır ve atomlaşma basamağında duman

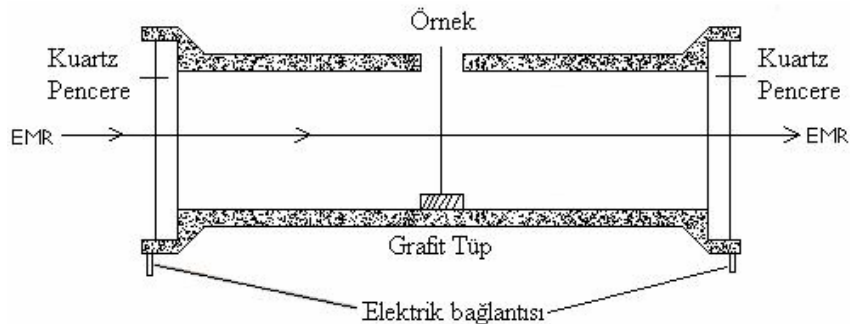
oluşumu engellenmiş olur. Her element ve her yeni matris için kül etme basamağının sıcaklığı farklı olacaktır. Kullanılan tipik sıcaklıklar yaklaşık 350-1200°C arasında değişir. Kül etme basamağının süresi yine örneğin bileşimine bağlı olarak uzun veya kısa, tek çıkışlı veya basamaklı olabilir.

**Atomlaşma Basamağı**, analitin atomik buhar haline geçtiği basamaktır. Analit atomlarının oluşumunu sağlamak için yüksek sıcaklık uygulanır. Bu sıcaklık elementten elemente değişmekte olup sıcaklık genellikle 2000-3000°C aralığındadır. Kolay atomlaşabilen elementler için düşük sıcaklıklar kullanmak ve atomlaşma zamanı olarak da mümkün olan en kısa süreyi seçmek grafit tüplerin ömrü açısından çok önemlidir. Düşük atomlaşma sıcaklığı grafit fırının ömrünü uzatmaktadır. Fakat yüksek sıcaklık ise atomun ayrışma oranını arttırmaktadır. Atomlaşma için her elementin kendine özgü uygun bir sıcaklık seçilmelidir.

Analitin ışın absorpsiyonu absorbans olarak atomlaşma basamağı süresince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir ve bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla dar gaussian bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için kullanılan absorbans değeri olarak, hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir (59).

**Temizleme Basamağı**, son basamak olan bu basamakta sıcaklık en üst seviyesine çıkarılıp tüp içinde kalmış olan tüm maddeler ortamdan uzaklaştırılır. Fırını tekrar kullanmak için uygulanan programdan sonra 20-30 sn beklenmelidir (9).

Fırınların yapımında en çok kullanılan malzeme grafitir. Ticari olarak grafit tüplü fırınlar üretilmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunur. Kaynaktan gelen ışın, tüpün içinden geçer. Şekil 3.5'de grafit tüplü bir fırın görülmektedir. Grafit tüplü fırınlar, örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için genellikle pirolitik olarak grafitle kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır.



**Şekil 3.5** Grafit tüplü fırının basit şeması

Grafit atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan sorunlar zemin absorpsiyonu ve tayin elementinin içinde bulunduğu matriksten (kimyasal ve fiziksel çevre) kaynaklanan girişim etkileridir. Birçok durumda matriks etkileri sabit sıcaklıkta çalışan bir fırın kullanılarak azaltılabilir veya yok edilebilir. Fırını sabit sıcaklıkta tutmak için birçok yaklaşımlar kullanılmıştır. Örnek bir karbon veya tungsten çubuk üzerine yerleştirilip, kurutulduktan sonra fırın dışında piroliz edilebilir. Piroliz edilen örnek, sabit atomlaşma sıcaklığında tutulan bir fırına yerleştirilir. Bu işleme daha basit bir alternatif platformlu fırın kullanımudur. Platformlu fırın, konvensiyonel tüplü fırınla hemen hemen aynı yapıdadır. Ek olarak fırının içine küçük grafit bir platform yerleştirilmiştir (53).

**Platform Kullanımı ve STPF:** Massmann fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek tüpün soğuk duvarlarına (çeperlerine) enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Örnek buharlaşmadan sonra denge halindeki bir ortamda olmadığından kimyasal girişimler oluşmaktadır. Oluşan atomların % 60'ının tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı belirlenmiştir. Yine buna ek olarak tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500°C ile 800°C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına (çeperlerine) verilmesi yerine, tüpün içine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler. Grafit tüp atomlaşma basamağına hızlı bir şekilde ısıtıldığında platform, fırının duvarından gelen ısıyla ısıtıldığı için fırın duvarlarına nazaran çok daha yavaş ısınır. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığı sabit sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek sıcaklığın değişmediği bir ortamda atomlaştığı için girişimlerde azalma olur (55).

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized temperature platform fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik hızlı ısıtma, pik yüksekliği yerine integre edilmiş pik alanı okuma, pirolitik grafit platform ve pirolitik kaplı tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir (55).

### 3.2.3 Monokromatörler

Monokromatörler, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzenedir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS'de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (55).

### 3.2.4 Dedektörler

Işığın elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar. AAS'de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır (53). Dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar "dinot" denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (54).

### 3.3 Girişimler

Element ya da bileşiklerin başka bir elementin sinyalini bozmasına girişim (interferans) denir. AAS'deki girişimler atomlaştırıcıya, örneğe, analite bağlı olarak değişiklikler gösterir. Örnek verilmesindeki değişiklikler, zemin sinyalleri ve hafıza (memory) etkisi fiziksel girişim etkilerini artırabilir. Tayin elementinin matriks bileşeni, tüp malzemesi veya inert gazla reaksiyona girmesi kimyasal girişimlere sebep olur.

#### 3.3.1 Fiziksel Girişimler

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü fiziksel girişimler olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Bu özellikler GFAAS'de mikropipetin tekrarlanabilirliğini bir dereceye kadar etkileyebilir ama esas etkileri, örnek çözeltisinin enjeksiyondan sonra küvet içinde yayılmasında ortaya çıkar ve bu etki pik alanı ölçümleri kullanılarak azaltılabilir (53).

Zemin absorpsiyonu ve saçılma etkileri GFAAS'de en ciddi girişim kaynaklarıdır. Bunlara ek olarak grafit küvetten kaynaklanan sürekli emisyon (özellikle görünür dalga boyu bölgesinde) taban çizgisini (baseline) değiştirebilir ve fotoçoğaltıcının sinyalini etkiler. Emisyon gürültüsü hem kesinliği hem de tayin sınırını daha kötü yapar. Eğer atomlaştırıcı uygun dalga boyunda örneksiz olarak çalıştırılırsa bu etki tayin edilebilmektedir. Hafıza (memory) etkileri, tamamlanmamış atomlaşma veya bunu takip eden yetersiz tüp temizliğinden dolayı oluşur. Bu etki daha sonraki analizlerde tayin elementinin sinyalindeki büyümeyle sonuçlanabilmektedir. Yüksek atomlaşma sıcaklığının uygulanması ve ardından temizleme basamağında maksimum sıcaklık uygulanması ile bu etki giderilebilir (59).

### 3.3.2 Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır (9). GFAAS'de kimyasal girişimler baslıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır (59).

Analit termal piroliz (atomlaşma öncesi programlar) sırasında iki sebeple ortadan kaybolabilir. Birincisi, örnekteki analitin kullanılan piroliz sıcaklığında buharlanan bir bileşik halinde bulunabilmesidir. İkincisi ise, analitin matriks bileşen veya çözücüyle uçucu bir hale dönüşebilmesidir. Termal piroliz/atomlaşma eğrilerinden termal piroliz sıcaklığının yüksek olup olmadığı hemen görülebilir ve verilen bir matriks için en iyi piroliz ve atomlaşma sıcaklıkları da görülür.

Genellikle metal halojenürler, oksitlerinden çok daha uçucudur. Bu yüzden, anorganik örnekler için örnek hazırlanmasında oksiasitler, halojen asitlere tercih edilir. Metal halojenürler, termal piroliz sırasında veya atomlaşma basamağının başlarında kaybolabilir ve atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan tüpten dışarı atılır.

Uçucu bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan girişimler, matriks modifikasyonu ile matriksin analitten daha uçucu hale getirilmesi veya analitin daha kararlı bileşiğine dönüştürülmesi ile giderilebilir. Eğer grafit tüpte atomlaşma sıcaklığında kolay parçalanmayan termal kararlı bileşikler varsa, analitin absorbanı azalır. GFAAS'lerde, birçok oksitler atomlaşma sıcaklığında indirgenir. Ancak, bazı elementler gaz atomlarının oluşması için gerekli olandan daha düşük sıcaklıkta karbürleri oluşturabilir.

Karbür oluşumu atomlaşma hızını yavaşlatarak veya atomlaşmayı tamamen önleyerek sinyali azaltır. Kararlı karbürler oluşturan elementler baryum, vanadyum, tungsten, molibden ve tantaldir. Bu metaller tayin edildiğinde fırın programında temizleme basamağı mutlaka kullanılmalıdır. Karbür oluşum miktarı ve kolaylığı grafit tüp yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu elementlerin tekrarlanabilir sonuçlarını elde etmek için tayinleri daima aynı şartlarda yapılmalıdır. Pirolitik grafit tüpler kullanılarak aynı koşulların devamı sağlanabilir. Tantal (veya tantal kaplı) ve tungsten tüpler kullanılarak karbür oluşumundan kaçınılabilir (59).

Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Eğer bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler şu şekilde yok edilebilir:



- Standart çözeltilere engelleyici iyonlardan eklenir veya örnek ve standart matriksi birbirine benzetilir,
- Girişim yapan anyon, örnek çözeltiliye aşırı miktarda eklenen başka bir katyona bağlanır,
- Tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunur.

Matriksden gelen girişimlerin önlenmesi için matriks düzenleyiciler kullanılmaktadır. Matriks düzenleyicilerin kullanımı arsenik tayininde 1975 yılında Ediger tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde buharlaşma ve gaz fazı girişimlerini yok etmek veya azaltmak amaçlanmaktadır. Bunun için örneğe, bir reaktifin (genellikle anorganik bir tuzun) aşırısı eklenir. Bu reaktif;

1. Örnekteki matriks bileşenlerinin uçuculuğunu arttırarak, bunların önatomlaşıma basamağı esnasında uzaklaşmasını, analitin buharlaşmadan kalmasını sağlar. Bu tür reaktiflere en genel örnek amonyum nitrattır. Yüksek oranda klorür içeren örneklere eklenir ve klorürü, uçucu amonyum klorür bileşiğine dönüştürerek ortamdan uzaklaşmasını sağlar.

2. Analiti ısısal olarak kararlı hale getirerek, daha yüksek önatomlaşıma sıcaklıklarının kullanımına izin verir. Palladyum tuzları, bu tür modifierların en bilinenidir. Önatomlaşıma sıcaklığının 1100-1200°C'ye kadar çıkartılmasına olanak verir ve matrikslerin uçarak uzaklaşmasını sağlar.

3. Analiti koruyarak daha yüksek sıcaklıklarda atomlaşmaya neden olurlar.(55).

### 3.3.3 İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorpsiyon değerinden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluşur (55).

İyonlaşma girişimleri iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Ancak atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için bu yöntem kesin bir çözüm değildir. İkinci yöntem ise,  $M \leftrightarrow M^- + e$  dengesini aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmak ve analizi yapılan metalin iyonlaşmasının önemli ölçüde engellenmesidir. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır (9).

### 3.3.4 Spektral Girişimler

Spektral girişimler, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması nedeniyle oluşur. Ayrıca analit hattına, monokromatör ayırıcılığından daha yakın hatta sahip elementler varlığında da ortaya çıkar. Bu olay GFAAS'de alevli AAS'ye oranla daha sık oluşur (53).

Grafit fırında, soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışık saçılmasına sebep olur. Işık saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan (veya buharlanan) moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına sebep olur.

### 3.4 Zemin Düzeltme

Zemin girişimi, spesifik olmayan absorpsiyondan ileri gelmektedir. Spesifik olmayan absorpsiyon, zemin absorpsiyonu ve ışık saçılmasından ileri gelir. Yani analite özgü absorpsiyon değildir. Daha çok elektrotermal atomlaştırıcılarda görülür. Işık saçılması, duman ve sis oluşumundan kaynaklanabildiği gibi tüp duvarlarından ortama gelebilecek küçük parçacıklar tarafından oluşabilir. Ayrıca matriksin atomlaşma basamağından önce tam olarak uzaklaştırılmaması sonucu oluşabilecek refrakter tanecikler de ışık saçılmasına yol açar. Alkali ve toprak alkali metallerin halojen tuzları da geniş bantlı moleküler absorpsiyona neden olur. Benzer geniş bantlı bazı molekül veya radikaller de verebilir. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansta artışa neden olduğu için, tayinlerin doğruluğunu bozar (60). Bunların toplamı zemin absorbanasını oluşturur.

Zemin absorpsiyonu, örnekle aynı yapıya sahip standartlar, matriks modifikasyonu veya eğer mümkünse girişimsiz dalga boyu kullanılarak azaltılabilir. Ancak gerçek zemin düzeltme, aletsel zemin düzeltme yöntemleriyle sağlanır. İlke olarak aletsel zemin düzeltme yöntemlerinde analit atomlarının net absorbanasını elde etmek için zemin absorbanası (analite ait olmayan ışın absorpsiyonu ile saçılan ışına ait ışın absorpsiyonları) ölçülür ve toplam absorbanstan (analite ait olmayan zemin absorbanası ve analit absorbanaları toplamı) çıkarılır (53).

#### 3.4.1 Çift Hat Yöntemi

Çift hat yönteminde ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayini için kullanılan dalga boyunda yapılır. Bu ölçüm analit absorbanası ile zemin sinyalinin oluşturduğu türlerin

absorbanslarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda absorpsiyon yapan aynı ve başka bir oyuk katot lamba ile yapılır. İkinci ölçüm sadece zemin absorpsiyonu verir (53).

#### 3.4.2 Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ısımaya yapabildiği bir ışın kaynağı yerleştirilir. Döteryum ark ve oyuk katot lambasının yaydığı ısın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışın kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir (53).

#### 3.4.3 Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme

Smith-Hieftje Yöntemi olarak da bilinen bu yöntem, yüksek akım uygulayarak katot lambadan yayılan ışığın self absorpsiyon ya da self reversaline dayanır. Yüksek akım uygulayarak büyük miktarda uyarılmış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlarından gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmış türlerin emisyon bandını belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur. Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırmak için programlanır ve daha sonra yaklaşık 300  $\mu$ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbans, yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan, zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir (55).

#### 3.4.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri

Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılr. Bu olaya "Zeeman etkisi" denir. İki çeşit Zeeman etki vardır:

- a) Normal Zeeman etki
- b) Anormal Zeeman etki

Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılr. Bu normal Zeeman etkisi olarak tanımlanır. Merkez bileşen  $p$ , orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyunda ve manyetik alana paraleldir. Diğer iki bileşen

$\sigma^+$  ve  $\sigma^-$  merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyu uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir.

Anormal Zeeman etkisinin mekanizması normal Zeeman etki ile tamamen aynıdır fakat bu etkide üçten fazla bileşen mevcuttur. Bu durumda  $\sigma$  ve  $\pi$  bileşenleri çok sayıda bileşene yarılr.

Işın kaynağına yeterince manyetik alan uygulanması  $\sigma$  bileşenlerini bir elektrotermal atomlaştırıcıya ya da alevli atomlaştırıcıya oluşmuş olan atomik buharın absorpsiyon profilinin dışına kaydırabilmektedir. Böylece rezonans hattın oluşan  $\pi$  bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken,  $\sigma$  bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile  $\pi$  ve  $\sigma$  bileşenlerini monokromatörden geçirir.  $\pi$  ve  $\sigma$  bileşenlerinin absorpsiyonlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir.

Başka bir Zeeman düzeltme metodunda manyetik alan, ısı kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı ya da alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplayamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ısı sırasıyla manyetik alana paralel ya da dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının  $\pi$  bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ısı atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri ile çakışmamaktadır ve  $\sigma$  bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamındaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki yönde polarizasyon için ayrı ayrı absorpsiyonların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Başka bir metot da atomlaştırıcıya kesikli manyetik alan uygulanmasıdır. Eğer fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanırsa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçümü için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alanın olmaması durumunda atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülür. Böylece atomik absorpsiyon hattının  $\sigma$  bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile  $\pi$  bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyondur. Diğer düzeltme yöntemlerinden farklı olarak atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler absorpsiyon hem de atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle; diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu metotta gözlenmez (53).

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ZEOLİT&KULA VOLKANİTİ VE ÖZELLİKLERİ

#### 4.1 Zeolit

Zeolit, kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır; 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından bulunmuştur. Zeolitler, milyonlarca yıl önce oluşan doğal minerallerdir. Volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral  $AlO_4$  ve  $SiO_4$ 'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadır. Yapıları bal peteği, kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

#### 4.1.2 Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Doğal zeolitlerin kullanımında; mineral tipi, kimyasal yapısı, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak katyon değişimi ve absorpsiyon kapasiteleri önemli özelliklerdir (64). Şekil 4.1'de zeolitlerin mineral yapısı görülmektedir. Çizelge 4.1'de ise zeolitlerin kimyasal bileşimi verilmiştir.

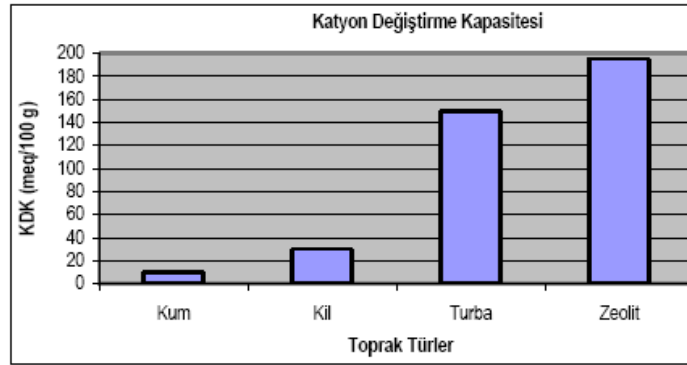


Şekil 4.1 Doğal Zeolit: Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler

Kimyasal Yapısı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71,29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

**Çizelge 4.1** Zeolitin Kimyasal Yapısı (61).

Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, bitki yetiştirme ortamı ve toprak düzenleyici olarak tarımcıların uzun zamandır ilgisini çeken ve doğada pek çok çeşidi olan zeolitin tarımda yalnız klinoptilolit [(Na<sub>3</sub>.K<sub>3</sub>)(Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>).24H<sub>2</sub>O] türü kullanılmaktadır (62). Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek absorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir. Ayrıca, klinoptilolitin yüksek bir amonyum absorpsiyon kapasitesine de sahip olduğu bilinmektedir (61,63). Gübre olarak toprağa verilen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'un suyla yıkanarak topraktan alınıp başka yerlere taşınması zeolit vasıtasıyla önlenerek toprakta kalması sağlanabilmektedir. Şekil 4.2'de bazı toprak türleri ve zeolitlerin katyon değişirme kapasiteleri görülmektedir.



**Şekil 4.2** Bazı Toprak Türleri ve Zeolitlerin Katyon Değişirme Kapasiteleri

#### 4.1.3 Doğal Zeolitlerin Su ve Çevre Uygulamaları

##### a) Endüstriyel Atık Suların Temizlenmesi

Zeolitlerin filtre yetenekleri sayesinde su sistemlerinde bulunan birçok kontaminantı çok yönlü ve çevreye dost bir şekilde yakalanabilirler. Doğal zeolitler bu işlemleri yüksek iyon değişim kapasiteleri, emilim-salma enerjileri ve modifikasyon kabiliyetleri sayesinde yapabilirler. Zeolit grubu minerallerin en önemli özelliklerinden biri farklı oranlarda kristal boşluğu içermeleri ve bu sayede atık sular içinde çözelti ortamında bulunan ve çevreye zarar veren elementleri (anyon ve katyon halinde) bünyelerine alabilmeleridir.

Zeolitin yüksek derecede gözenekli yapısı boyut olarak 4 mikrona kadar parçacıkları yakalar. Zeolitlerin katyonları ve bazı organik kontaminantları ve istenmeyen kokuları çekmesini

sağlayan doğal negatif yükü vardır. Zeolitler, iyon değişimi ile sıvı akışkanlardan ayrılabilen çeşitli metal katyonları yüksek bir seçicilikle yakalar. Doğal zeolitler içme suyu ve atık sulardan ağır metal katyonlarının (Pb, Cu, Cd, Zn, Co, Cr, Mn ve Fe; Pb, Cu ) yüksek bir seçicilikle ayrılmasını sağlar.

#### **İyon Değişimi Yoluyla Amonyak Giderimi:**

Canlı yaşamı için gerekli bir besin olmakla birlikte, su ortamında fazla miktarda bulunması ötrofikasyon başta olmak üzere önemli sorunlara yol açan azotun bir formu da amonyaktır. Avrupa Birliği'nin 1991 yılında yürürlüğe giren kentsel atık sularla ilgili direktifinde (91/676/EEC 1991) hassas bölgeler tanımlanmakta, bu çerçevede hassas bölgeler, ötrofikasyona duyarlılıkla belirlenmektedir. Bu direktif doğrultusunda azot standartlarına uyum sıkılaştırılmıştır.

Amonyak belediye atık suyunun işlenmesi konusunda temel bir problemdir. Zeolitlerin çok yüksek bir amonyak absorpsiyon kapasitesi vardır. Yapılan uygulamalarda belediye atık sularındaki amonyak seviyesinde ciddi düşüşler elde edilmiştir.

#### **Çöp Depolama Sahalarındaki Sızıntı Suyu Arıtımı:**

Katı atıkların arazide depolanması, diğer katı atık bertaraf yöntemlerinden daha pratik ve ekonomik bir yöntemdir. Ancak bu alanlarda oluşan çöp sızıntı suları önemli çevresel sorunlar yaratmaktadır. Sızıntı suları yüksek miktarda KOİ, BOİ ve amonyak içermektedir. Sızıntı sularının arıtımında yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasitesine sahip zeolit kullanımıyla KOİ, BOİ ve amonyak değerlerinde ciddi düşüşler elde edilir.

#### **Organik Kentsel Katı Atıkların Kompostlaştırılması:**

Kompostlaştırma, entegre katı atık yönetiminde önemli bir yöntemdir. Yöntem, oluşan katı atıkların geri kazanımını ve çevresel açıdan uygun bertarafını sağlamaktadır. Kompostlaştırma prosesinde temel sınırlamalardan birisi yüksek amonyak konsantrasyonudur. Amonyak oluşumu, sistemde anaerobik şartların geliştiğinin en büyük göstergesidir. Organik kentsel katı atıkların kompostlaştırılmasında, doğal zeolit, klinoptilolit, kullanılarak amonyak giderimi üzerine yapılan çalışmalarda Klinoptilolitin ortamdaki fazla azotu tuttuğu, nemi dengelediği ve amonyak konsantrasyonunu önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, proses sonunda organik katı atıklara %5 zeolit ilavesinin proses sonunda yaklaşık %75 oranında amonyak azotu giderimi sağladığı görülmektedir.

### **Arsenik Giderimi:**

Arsenik, bakır ve kurşun alaşımlarının sertleştirilmesi, boya pigment uygulamaları, cam, tekstil ve çeşitli sanayi dallarında kullanılmaktadır. ABD'nin Çevre Koruma Organizasyonu EPA arseniği birinci derecede kanserojen maddeler grubuna sokmuş ve sularda mücadele edilen miktarı 5 ppm'den daha aza indirmiştir. Zeolit arsenik iyonları içeren suyla temas ettirildiğinde, sudaki arsenik zeolit tarafından tutulur. Sudaki arsenik suyla yıkanamayacak bir biçimde tutulduğundan arsenik sulu atık fazı katı atığa dönüştürülmektedir.

Zeolit kullanılan endüstri atık sularına örnekler:

- organize sanayi bölgeleri arıtma tesisleri (örn: ağır metal, amonyak giderimi, çamur susuzlaştırma, KOİ ve BOİ değerlerinin düşürülmesi)
- elektrokaplama atık suları (örn: Cu, Fe ve krom giderimi)
- deri sanayi atık suları (örn: krom giderimi ve ağır metallerin giderimi)
- maden işleme atık suları (örn: Cu, Fe ve ağır metallerin giderimi)
- tekstil endüstrisi atık suları (örn: boyar maddelerin giderimi)
- katı atık sızıntı suyu arıtımı (örn: amonyak giderimi)
- akü endüstrisi atık suları (Pb giderimi ve ağır metallerin giderimi)
- boya endüstrisi atık suları
- cam endüstrisi atık suları

### **Zeolit Kullanımının Faydaları:**

- Sistem kapasitesindeki artış ilk yatırım maliyetini ve işletme maliyetlerini düşürür
- Daha iyi kalitede çıkış suyu alınması alıcı ortama daha iyi bir koruma sağlar
- Nutrient giderimi için daha az kimyasal madde dozlanacağından işletme maliyetleri düşer
- Çamur karakteristiğindeki iyileşme çamurun yeniden kullanım olanaklarını artırır
- Çamur susuzlaştırma daha iyi olduğundan çamur uzaklaştırma maliyetleri düşer
- Çamur susuzlaştırma için gereken polielektrolit ihtiyacının düşmesi kimyasal madde maliyetlerinde düşüş sağlar

### **b- Havuz ve Spa Filtre Malzemesi**

Doğal zeolitler, özellikle zeolitin klinoptilolit türü fiziksel ve kimyasal özellikleri itibariyle havuz ve Spa filtre malzemesi olarak ideal malzemelerdir.



- Kum filtreler 20-40 mikrona kadar filtrasyon yapabilirken Zeolitler 4 mikrona kadar partikülleri tutabilir.
- Zeolitler yüksek iyon değişimi kapasitesi sayesinde suda çözünmüş ter ve idrardan kaynaklanan amonyağı ve suda ki metal iyonlarını giderir.
- Ters yıkamayı yarı yarıya azaltır dolayısıyla bakım için kullanılan su miktarını %30 azalır.
- Zeolitler gözenekli yapısı itibariyle kum filtreden hafif olduğu için ağırlıkça daha az malzeme kullanılarak aynı hacim doldurulur.
- Aşırı klorlamadan kaynaklanan saçlarda ve giysilerde ağarmayı engeller.

### **c- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi**

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr90, Cs137, Co60, Ca45 gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Örn: zeolitin Çernobil felaketinde kullanımı

Çernobil felaketi süresince Hiroşima ve Nagazakiye düşen atom bombasının 30 misli radyoaktif etkisi görülmüştür. Felaketteki asıl radyoaktif izotoplar 137Cs, 134Cs, 90Sr ve 89Sr dür. Sovyetler birliğinin dağılmasından sonra Çernobil felaketinde zeolitlerin kullanım alanı gizlilik prensipleri yüzünden karanlıkta kalmıştır. Ukrayna, Ürdün ve Rusya'dan 500.000 ton zeolit klinoptilolit Çernobil'de kullanılmak üzere üretilmiştir. Büyük bir kısmı tarımsal alan olarak kullanılan bölgelerin koruma bariyeri inşasında kullanılmıştır. Dnieper nehrinden zehirin alınması aşamasında toza benzer mikron boyutunda klinoptilolit ve ara katmanlarda alüminyum sülfat kullanılarak radyoaktivite düşürülmüştür.

### **d- Baca Gazlarının Temizlenmesi**

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO<sub>2</sub> ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

### **e- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi:**

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm<sup>3</sup> ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

## **f- Oksijen Üretimi**

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekândaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorbama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir.

## **4.2 Kula Volkaniti**

Kula volkanitleri, Batı Anadolu'da Manisa il sınırı içinde, yaklaşık 30 - 35 km uzunlukta ve 10-15 km genişlikteki bir alanda, Kula ilçe merkezi çevresinde yüzlekler veren Kuvaterner yaşlı genç alkali bazaltik lav akıntıları ve tefralardır. Son derece ilginç olan bu volkanizma Türkiyenin Kuvaterner yaşlı genç volkanitlerinin ender olarak görüldüğü alanlardan biri olup, volkan konileri, kraterler, lav akıntıları ve tefra örtüsü şeklinde ve aktüel volkan görünümündedir. Kula yöresi milattan önceki tarihsel zamanlarda bile araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Örneğin, 2000 yıl kadar önce bu yöreyi dolaşan ünlü Yunanlı tarihçi Strabon, Kula bölgesine «Katakekaumene» (Yanık ülke) adını vermiş ve daha sonra pek çok sayıda araştırmacı bu bölgeyi ziyaret etmiştir.

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### DENEYSEL BÖLÜM

#### 5.1 Amaç

İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle limit düzeyinin üzerinde As içeren içme sularının kullanılabilmesi için sulardan arseniğin giderimi şarttır. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların arasında adsorbsiyon önemli yer tutar. Adsorbsiyon işlemlerinde maliyeti de düşürmek amacıyla doğal adsorbanlar sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Manisa-Gördes'te çıkarılan zeolit ve Kula volkaniti doğrudan ve bazı modifikasyonlar yapılarak As(III) gideriminde denenmiş ve adsorbsiyon performansına etki eden parametreler optimize edilmiştir.

#### 5.2 Metod

Adsorbsiyon işlemleri kesikli (Batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır.

Adsorbsiyon sonrası çözeltide kalan As(III) derişimi AAS ile  $N_2O$ /asetilen alevinde ölçülmüştür.

#### 5.3 Kullanılan Cihazlar

Ölçümler için Varian marka 220 FS model Atomik Adsorbsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Çözelti pH' leri HANNA Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. Kurutma işlemleri için Nüve EN 400 marka etüv kullanılmıştır. Karıştırma işlemleri için LABART marka SH-5 model ısıtıcı/karıştırıcı kullanılmıştır. Adsorban materyalin kurutulması işlemlerinde NÜVE marka EN 400 model etüvden yararlanılmıştır.

#### 5.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Stok As(III) çözeltisi  $As_2O_3$ 'den hazırlanmıştır. As(III) standartlarının hazırlanması sırasında NaOH ve HCl de kullanılmıştır. pH çalışmaları için  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONa_3H_2O$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $Na_2CO_3$  ve  $NaHCO_3$  kullanılmıştır. Tüm reaktifler Merck marka ve analitik saflıkta olup, çözeltiler bidistile su ile hazırlanmıştır.

Adsorban olarak 355  $\mu m$  boyutundaki Kula volkaniti ve 100  $\mu m$  boyutundaki zeolit doğrudan ve bazı modifikasyon işlemlerine tabi tutularak kullanılmıştır.

## 5.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

### 5.5.1 Stok As(III) Çözeltisi

1000 mg/L stok As(III) çözeltisinin hazırlanması için  $0.66 \pm 0.02$  g  $As_2O_3$  tartılır çözüne kadar %10'luk NaOH ilave edildikten sonra der. HCl çözeltisi ile asitlendirilip 500 mL'lik balon jöjeye alınır ve üzeri saf su ile tamamlanır.

### 5.5.2 Ara Stok As(III) Çözeltisi

100 mg/L ara stok As(III) çözeltisi, 1000 mg/L stok As(III) çözeltisinden hazırlanmıştır.

### 5.5.3 Standart As(III) Çözeltisi

30, 40, 50 ve 60 mg/L standart As(III) çözeltileri 100 mg/L ara stok As(III) çözeltisinden çıkılarak hazırlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan standart As(III) çözeltileri ilgili tampon çözeltilerle, diğer çalışmalarda kullanılan standart As(III) çözeltileri ise saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

## 5.5.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

### 5.5.4.1. $CH_3COOH / CH_3COO^-$ Tamponu

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde teorik olarak pH' si 4 olan asetat tamponu hazırlamak için 166 mL 0,1 M sodyum asetat trihidrat ( $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ ) + 834 mL 0,1 M asetik asit ( $CH_3COOH$ ) alınarak karıştırılır. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilerek, pH, asetik asit veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri yardımıyla 4'e ayarlanır.

- 0,1 M asetik asit ( $CH_3COOH$ ) çözeltisinin hazırlanması;  
%99,5' lik  $CH_3COOH$  çözeltisinden 5,75 mL alınarak 1 L'lik balon jöjede üzeri saf su ile tamamlanır.

- 0,1 M sodyum asetat trihidrat ( $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ ) çözeltisinin hazırlanması;  
13,608 g  $\pm 0,02$  g  $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$  bir miktar saf suda ile çözüldükten sonra 1 L'lik balon jöjeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanır.

#### 5.5.4.2 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ tamponu

pH' si 7 olan  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  tamponu hazırlamak için 100 mL 1M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisi 1M NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sırasında çözelti pH'si pH-metre ile kontrol edilerek 7'ye ayarlanır. Hazırlanan bu çözeltiden 100 mL alınır ve 1L'lik balon jode üzeri saf su ile tamamlanarak (10 kat seyreltilerek) iyonik şiddeti 0.1M ve pH'si 7 olan  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  tamponu hazırlanmış olur.

- 1 M potasyum dihidrojenfosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) çözeltisinin hazırlanması;  
13,60 ± 0,02 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bir miktar saf suda çözüldükten sonra 100 mL'lik balon jodeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanır.
- 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin hazırlanması;  
4,00 ± 0,02 g NaOH bir miktar saf suda çözüldükten sonra 100 mL'lik balon jodeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanır.

#### 5.5.4.3. $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ tamponu

İyonik şiddeti 0,1 M olacak şekilde pH' si 9 olan  $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$  tamponu hazırlamak için 100 mL 0,1 M sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) + 900 mL 0.1 M sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) alınır. Hazırlanan tamponun pH'si pH-metre ile kontrol edilir.

- 0,1 M sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) çözeltisinin hazırlanması;  
1,06 ± 0,02 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bir miktar saf suda çözüldükten sonra 100 mL'lik balon jodeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanır.
- 0,1 M sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) çözeltisinin hazırlanması;  
8,40 g ± 0,02 g  $\text{NaHCO}_3$  bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'lik balon jodeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanır.

## 5.6 Deneysel Kısım

### 5.6.1 Adsorbanların Hazırlanması

Arsenik giderimi ile ilgili literatürler taranarak uygun adsorbanlar belirlendi. Arsenik gideriminde kullanılacak olan adsorbanlar ( Kula volkaniti ve zeolit) temin edildi. Adsorbanlar önce öğütüldü sonra boyutlarına göre ayrıldı.

Adsorbanlar (355 µm boyutundaki Kula volkaniti ve 100 µm boyutundaki zeolit) yıkandı ve kurutuldu. Kurutulmuş adsorbanlardan 50'şer g tartım alındı ve daha sonra her biri 5'e bölündü. Birinci bölüm doğrudan kullanılmak üzere ayrıldı. Diğerleri aşağıdaki modifikasyon işlemlerine tabi tutuldu.

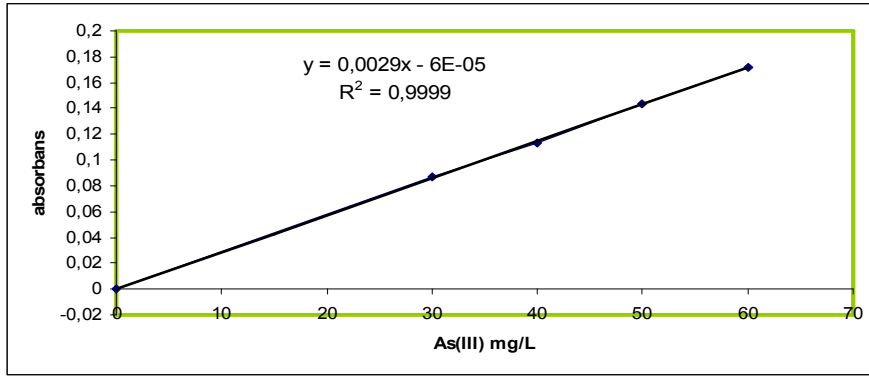
- 25 mL 0,5 M FeCl<sub>3</sub> ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 25 mL 0,5 M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 25 mL 0,5 M FeCl<sub>3</sub> + 25 mL 0,2 M NaOH ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.
- 25 mL 0,5 M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 25 mL 0,2 M NaOH ile 12 saat süreyle karıştırıldıktan sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

Bu modifikasyon işlemlerinden sonra elde edilen adsorbanlar adsorbsiyon işlemlerinde kullanıldı.

### 5.6.2 Deneyin Yapılışı

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 100 mL'lik beherlere, hazırlanan adsorbanların her birinden 0,25 ± 0,02 g alınıp üzerine 25 mL hacimde 50 mg/L'lik standart As(III) çözeltileri eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak adsorbsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyon performansına etki eden temas süresi, pH, As(III) çözeltisi derisimi ve sıcaklık gibi parametreler denenmiştir. Çözelti adsorbandan ayrıldıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan As(III) derişimi AAS ile N<sub>2</sub>O/asetilen alevinde ölçülmüştür. Tüm denemeler iki paralel numune ile yapılmış olup ortalamalar kullanılmıştır. Şekil 5.1'de N<sub>2</sub>O/Asetilen alevinde arsenik tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği görülmektedir.



**Şekil 5.1** As(III) Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Optimal ölçüm koşulları altında arsenik tayini için kalibrasyon grafiği 30-60 µg/mL As(III) derişim aralığında çizilmiştir.

## 5.7 Sonuçlar

### 5.7.1 As(III) Adsorbsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Kula volkaniti ve zeolitteki % As(III) adsorpsiyonunun maksimum olduğu değerler optimum çalışma koşullarını vermektedir. % adsorpsiyon aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorbsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$C_i$  : başlangıçtaki As(III) miktarı (mg)

$C_e$  : çözeltide kalan As(III) miktarı (mg)

### 5.7.2 As(III) Adsorbsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Adsorbsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresini belirlemek amacıyla  $0.25 \pm 0.02$  g adsorban (doğrudan ve modifiye edilerek hazırlanmış 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkaniti ve 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolit) üzerine 50 mg/L 25 mL As(III) çözeltisi eklendikten sonra manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olarak 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 12 ve 24 saat süreler boyunca pH 10,6'da, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Her bir örnek için iki paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

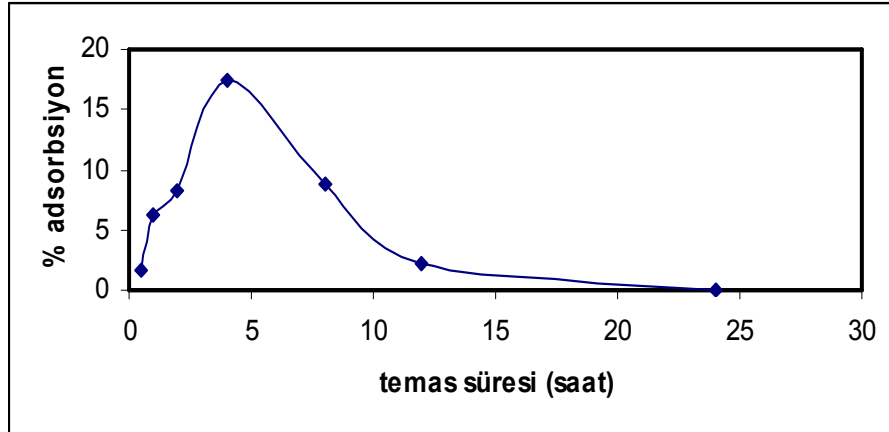
Karıştırma sonrası çözeltiler dekantasyon ile adsorban materyalinden ayrılmış olup karıştırma işlemi sonrası çözeltilerde adsorblanmadan kalan As(III) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüştür. Tüm adsorbanlara aynı işlem uygulandıktan alınan ölçümler sonucunda her bir adsorban için optimum temas süresi belirlenmiştir.

Yalnız saf su ile yıkanmış 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.1'de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 5.2'de görölmektedir.



**Çizelge 5.1** Yalnız saf su ile yıkanmış 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin (0.25 ± 0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL) ( ± %0.88)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,230	0,020	1,6
1	1,171	0,079	6,32
2	1,146	0,104	8,32
4	1,033	0,217	17,36
8	1,140	0,110	8,8
12	1,215	0,035	2,18
24	1,261	-	-

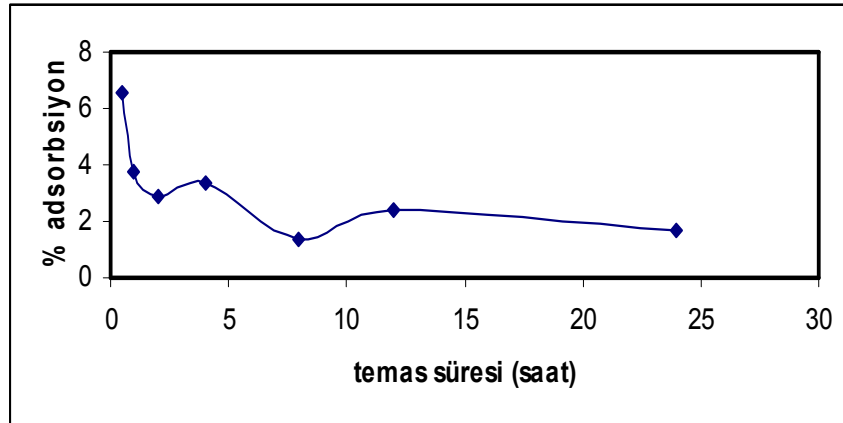


**Şekil 5.2** Yalnız saf su ile yıkanmış 355 µm boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.2'de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 5.3'de görülmektedir.

**Çizelge 5.2** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin ( $0.25 \pm 0.02$  g) As(III) iyonlarını ( $1,25$  mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,168	0,082	6,56
1	1,203	0,047	3,76
2	1,214	0,036	2,88
4	1,208	0,042	3,36
8	1,233	0,017	1,36
12	1,220	0,030	2,40
24	1,229	0,021	1,68

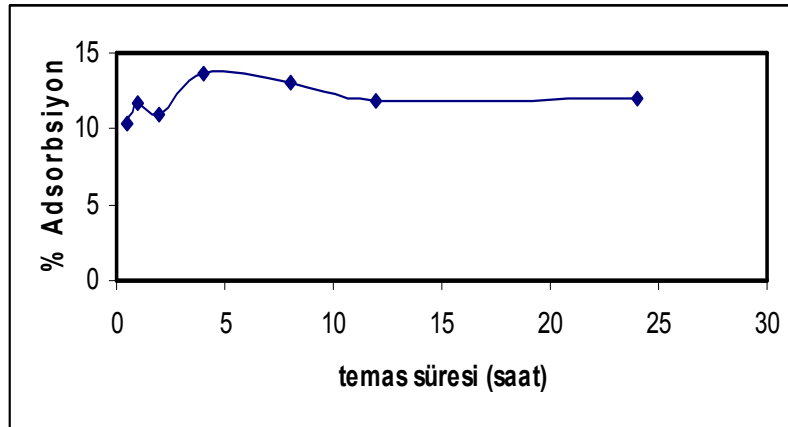


**Şekil 5.3** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.3'de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 5.4'de görülmektedir.

**Çizelge 5.3** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin (0.25  $\pm$  0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,120	0,130	10,4
1	1,103	0,147	11,76
2	1,114	0,136	10,88
4	1,079	0,171	13,68
8	1,086	0,164	13,12
12	1,101	0,149	11,92
24	1,100	0,150	12,00



**Şekil 5.4** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 355  $\mu\text{m}$  boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği

Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  ile işlem görmüş 355  $\mu$ m boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.4'de görülmektedir.

**Çizelge5.4** Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  ile işlem görmüş 355  $\mu$ m boyutundaki Kula volkanitinin (0.25  $\pm$  0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL) ( $\pm$ %1.62)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,246	0,004	0,32
1	1,223	0,027	2,16
2	1,251	*	*
4	1,270	*	*
8	1,279	*	*
12	1,268	*	*
24	1,283	*	*

\* adsorbsiyon gözlenmemiştir.

Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  + NaOH ile işlem görmüş 355  $\mu$ m boyutundaki Kula volkanitinin As(III) iyonlarını adsorblama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge5.5'de görülmektedir.

**Çizelge 5.5** Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  + NaOH ile işlem görmüş 355  $\mu$ m boyutundaki Kula volkanitinin (0.25  $\pm$  0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL) ( $\pm$ %1.04)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,261	*	*
1	1,265	*	*
2	1,269	*	*
4	1,262	*	*
8	1,262	*	*
12	1,261	*	*
24	1,263	*	*

\* adsorbsiyon gözlenmemiştir.

Yalnız saf su ile yıkanmış 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.6'da görülmektedir.

**Çizelge 5.6** Yalnız saf su ile yıkanmış 100 µm boyutundaki zeolitin (0.25 ± 0.02 g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

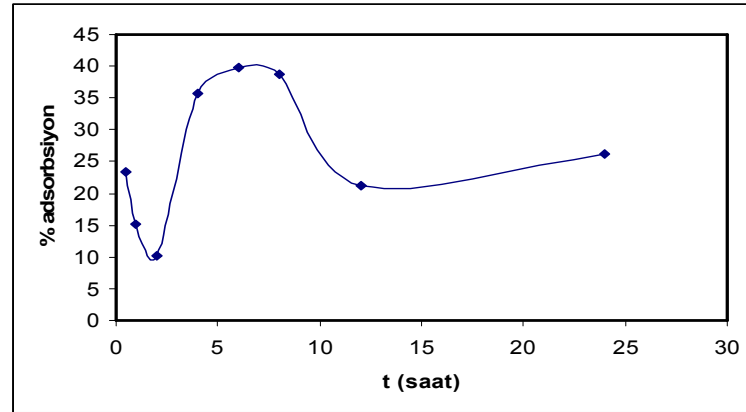
Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL) ( ± %1.76)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,253	*	*
1	1,291	*	*

\* adsorbsiyon gözlenmemiştir.

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.7'de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 5.5'de görülmektedir.

**Çizelge 5.7** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin ( $0.25 \pm 0.02\text{g}$ ) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	0,959	0,291	23,28
1	1,060	0,190	15,20
2	1,122	0,030	10,24
4	0,766	0,484	38,72
6	0,731	0,519	41,52
8	0,736	0,514	41,12
12	1,047	0,203	16,24
24	0,924	0,326	26,12

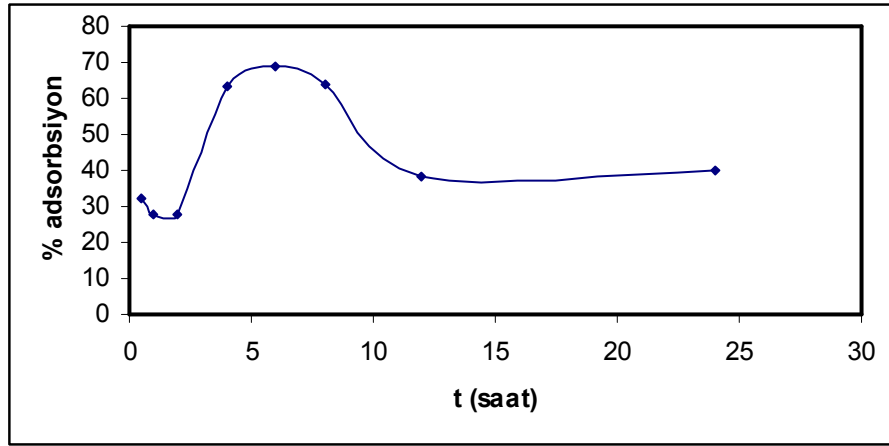


**Şekil 5.5** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.8'de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 5.6'da görülmektedir.

**Çizelge 5.8** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin ( $0.25 \pm 0.02$  g) As(III) iyonlarını ( $1.25$  mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	0,850	0,400	32
1	0,900	0,350	28
2	0,900	0,350	28
4	0,456	0,794	63,52
6	0,412	0,838	67,04
8	0,475	0,775	62,02
12	0,770	0,480	38,4
24	0,750	0,500	40



**Şekil 5.6** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının zamanla değişim grafiği

Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  ile işlem görmüş 100  $\mu m$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.9'da görülmektedir.

**Çizelge 5.9** Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  ile işlem görmüş 100  $\mu m$  boyutundaki zeolitin ( $0.25 \pm 0.02$  g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına karıştırma (temas) süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,132	0,118	9,44
1	1,286	*	*

\* adsorbsiyon gözlenmemiştir.

Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu m$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına temas süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.10'da görülmektedir.

**Çizelge 5.10** Alüminyum Sülfat  $[Al_2(SO_4)_3]$  + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu m$  boyutundaki zeolitin ( $0.25 \pm 0.02$  g) As(III) iyonlarını (1,25 mg/25 mL) adsorblama performansına temas süresinin etkisi

Karıştırma süresi (saat)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL) ( $\pm \%2.6$ )	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
0,5	1,260	*	*
1	1,292	*	*

\* adsorbsiyon gözlenmemiştir.



### 5.7.3 As(III) Adsorbsiyonuna pH'in Etkisi

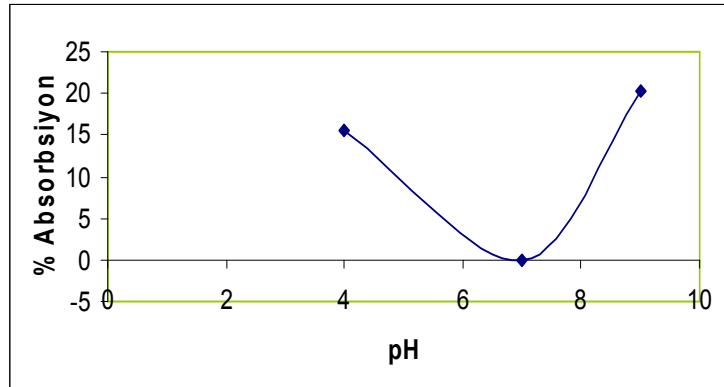
As(III) adsorbsiyonuna pH'in etkisini belirlemek için pH 4.0 - 7.0 ve 9.0'luk tampon ortamında ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) 50 mg/L As(III) standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan standarttan 25 mL alınarak  $0,25 \pm 0.02$  g adsorbanla belirlenen optimum süre (6 saat) boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olarak oda sıcaklığında karıştırılmış olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

Bu işlem demir(III) klorür ve demir(III) klorür + NaOH tutturulmuş zeolit adsorbanları için uygulandıktan sonra adsorblanmadan çözeltide kalan As(III) miktarı AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için iki paralel deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansına pH' in etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.11'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 5.7'de görülmektedir.

**Çizelge 5.11** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansına pH' in etkisi

pH	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
4,0	1,056	0,194	15,52
7,0	1,250	0	0
9,0	0,996	0,254	20,32

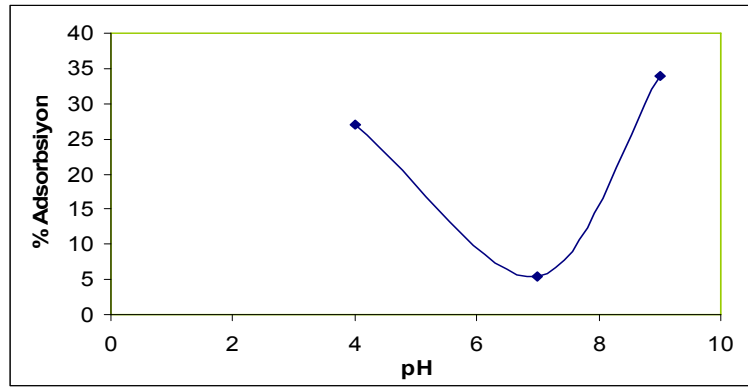


**Şekil 5.7** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansının pH' a bağlı değişim grafiği

Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansına pH' ın etkisine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 5.12'de verilmiş olup, bununla ilgili değişim ise Şekil 5.8'de görülmektedir

**Çizelge 5.12** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansına pH' ın etkisi

pH	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözültide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
4,0	0,911	0,339	27,12
7,0	1,182	0,068	5,46
9,0	0,826	0,424	33,92



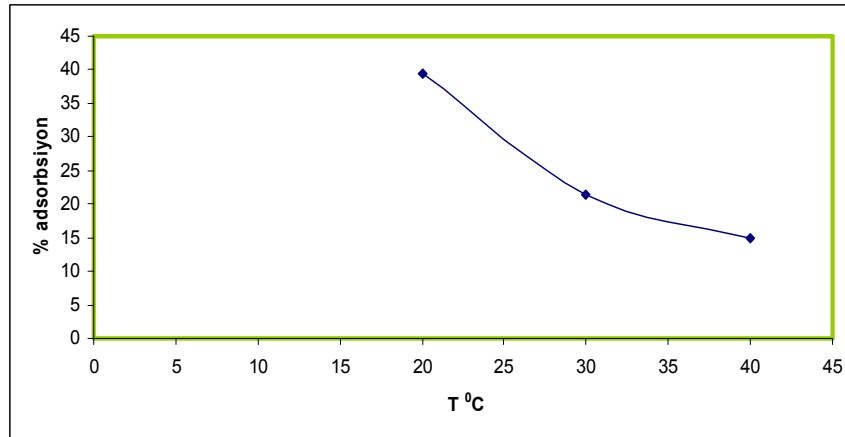
**Şekil 5.8** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını absorblama performansının pH' a bağlı değişim grafiği

#### 5.7.4 As(III) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi:

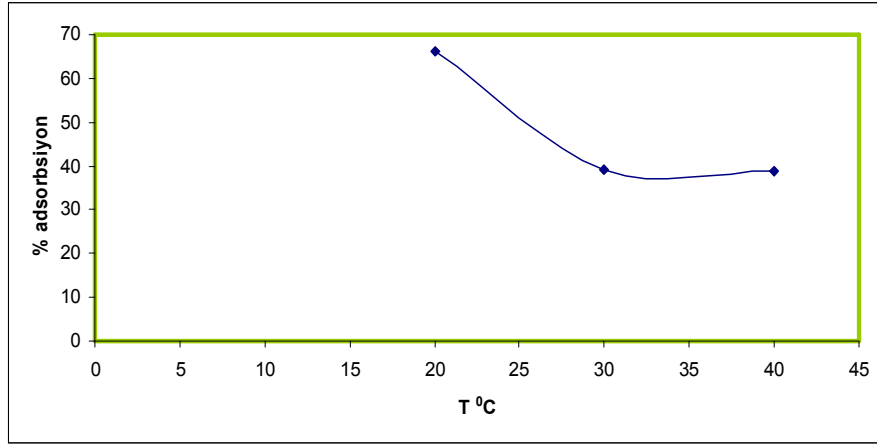
FeCl<sub>3</sub> ve FeCl<sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolit uygun sıcaklığın belirlenmesi amacıyla adsorban olarak denenmiştir. Bu amaçla 0.25 ± 0.02 g zeolit üzerine 50 mg/L 25 mL As(III) çözeltisi eklendikten sonra sırasıyla 20,30,40 °C' de daha önce belirlenen optimum karıştırma süresi olan 6 saatlik süre boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde 300 rpm' de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası çözeltiler sanrifüj ile adsorban materyalden ayrılmış ve N<sub>2</sub>O-Asetilen alevinde AAS ile ölçüm alınmıştır. Bulunan değerler Çizelge 5.13'de verilmiştir. FeCl<sub>3</sub> ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) Adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ait elde edilen grafik Şekil 5.9'da görülmektedir. FeCl<sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ait elde edilen grafik ise Şekil 5.10'da görülmektedir.

**Çizelge 5.13** As(III) Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

Sıcaklık (°C)	FeCl <sub>3</sub> ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolit		FeCl <sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolit	
	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g adsorban)	% Ads.	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g adsorban)	% Ads.
20	0,494	39,5	0,829	66,35
30	0,268	21,44	0,488	39,03
40	0,187	14,94	0,483	38,64



**Şekil 5.9** FeCl<sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği



**Şekil 5.10** FeCl<sub>3</sub> + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği

Adsorbsiyon üzerine sıcaklık etkisi oldukça önemlidir. Çünkü adsorbsiyon sırasında As(III)'ün zeolit yüzeyine bağlanmasından meydana gelen entalpi ısı oluşmakta ve bu bize yüzeye bağlanmanın türü ( fiziksel veya kimyasal) hakkında bilgi vermektedir. Şekil 5.9 ve 5.10'da FeCl<sub>3</sub> ve FeCl<sub>3</sub> + NaOH İle işlem görmüş zeolit üzerine maksimum As(III) adsorbsiyonunun 20 °C' de olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorbsiyonun azaldığını göstermektedir.

Zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı K<sub>d</sub> dağılma katsayısı aşağıdaki eşitlikle bulunmuştur.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

Burada:

C<sub>i</sub> : başlangıçtaki As(III) miktarı (mg)

C<sub>e</sub> : çözültide kalan As(III) miktarı (mg)

V: çözülti hacmi (mL)

m : adsorban miktarı (g) 'dır.

Zeolitin As(III) adsorpsiyonuna ait performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ), Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'de  $\Delta G$  yerine  $\Delta H - T\Delta S$  konularak eşitliğin her iki tarafı  $-RT$  'ye bölünürse aşağıdaki denklem elde edilir .

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (5.3)$$

$\ln K_d$  'ye karşı  $1/T$  grafiği çizilirse grafiğin eğiminden  $\Delta S$  ve  $\Delta H$  bulunabilir. Bulunan değerler  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  denkleminde yerine konursa buradan da  $\Delta G$  adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

$K_d$  : adsorpsiyon dağıma katsayısı (ml/g)

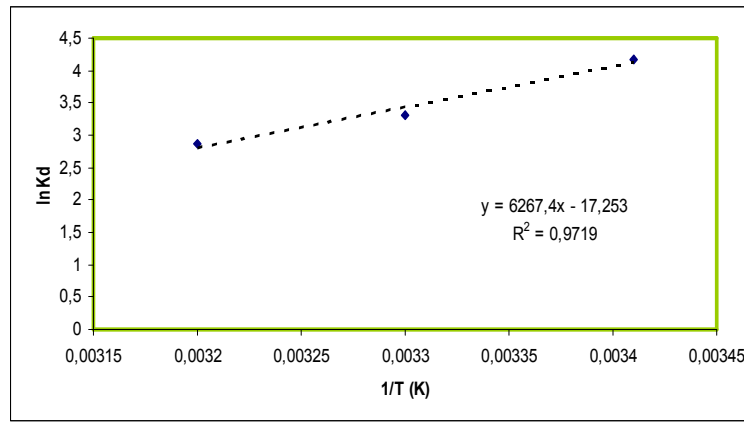
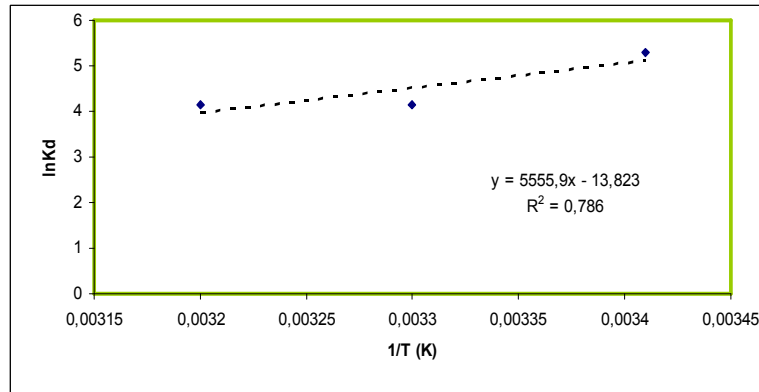
R: ideal gaz sabiti (8,314 J. mol/K )

T : sıcaklık (K)

$FeCl_3$  ve  $FeCl_3 + NaOH$  ile işlem görmüş 100  $\mu m$  boyutundaki zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı elde edilen  $K_d$  dağılma katsayısı verileri Çizelge 5.14'de verilmiş olup  $FeCl_3$  ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonunu için  $\ln K'$  ya karşı  $1/T$  grafiği Şekil 5.11'de  $FeCl_3 + NaOH$  ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonunu için  $\ln K'$  ya karşı  $1/T$  grafiği ise Şekil 5.12'de görölmektedir.

**Çizelge 5.14** Zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı  $K_d$  dağılıma katsayısı verileri

Sıcaklık ( T °C)	FeCl <sub>3</sub> ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonu			FeCl <sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonu		
	1/T (K)	$K_d$	lnK	1/T (K)	$K_d$	lnK
20	0,00341	65,34	4,18	0,00341	197,62	5,29
30	0,0033	27,29	3,3	0,0033	64,042	4,16
40	0,0032	17,59	2,87	0,0032	62,97	4,14

**Şekil 5.11** FeCl<sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunu için lnK' ya karşı 1/T grafiği**Şekil 5.12** FeCl<sub>3</sub> + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit Üzerine As(III) Adsorbsiyonunu için lnK' ya karşı 1/T grafiği

FeCl<sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit' in As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K<sub>1</sub> = 20 °C deki adsorpsiyon dağılım katsayısı (mL/g)

K<sub>2</sub> = 40 °C deki adsorpsiyon dağılım katsayısı (mL/g)

R = İdeal gaz sabiti (8,314 Jmol/K)

T<sub>1</sub> = Sıcaklık (K)

T<sub>2</sub> = Sıcaklık (K)

$$\ln \frac{65,34}{17,59} = - \frac{\Delta H}{8,314} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right)$$

$$\Delta H = - 50028,38 \text{ J mol}^{-1} = - 50,028 \text{ kJ mol}^{-1}$$

FeCl<sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit' in As(III) adsorpsiyon entropisi (ΔS) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\ln 65,34 = \frac{\Delta S}{8,314} - \frac{(-50028,38)}{8,314 \times 293}$$

$$\Delta S = - 135,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

FeCl<sub>3</sub> İle İşlem Görmüş Zeolit' in As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\Delta G = - 50745,32 - [ 293 \times (- 135,94) ]$$

$$\Delta G = - 10914,9 \text{ J mol}^{-1}$$

FeCl<sub>3</sub> + NaOH İle İşlem Görmüş Zeolit'in As(III) adsorpsiyon entalpisi (ΔH) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$K_1 = 20$  °C deki adsorpsiyon dağılıma katsayısı (mL/g)

$K_2 = 40$  °C deki adsorpsiyon dağılıma katsayısı (mL/g)

R = İdeal gaz sabiti (8,314 Jmol/K)

$T_1 =$  Sıcaklık (K)

$T_2 =$  Sıcaklık (K)

$$\ln \frac{197,62}{62,97} = - \frac{\Delta H}{8,314} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right)$$

$$\Delta H = - 43601,30 \text{ J mol}^{-1} = - 43,601 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  İle İşlem Görmüş Zeolit'in As(III) adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\ln 197,62 = \frac{\Delta S}{8,314} - \frac{(-43601,30)}{8,314 \times 293}$$

$$\Delta S = - 104,786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  İle İşlem Görmüş Zeolit'in As(III) adsorpsiyona ait Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G$ ) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\Delta G = -43652,19 - [ 293 \times (-104,786) ]$$

$$\Delta G = -12949,89 \text{ J mol}^{-1}$$



### 5.7.5 Adsorbsiyona As(III) Derişiminin Etkisi

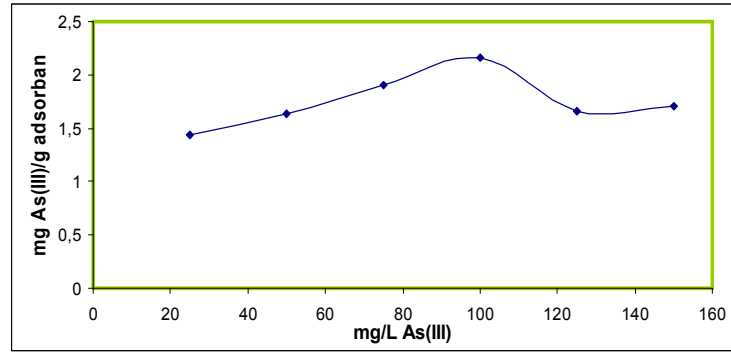
25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L As(III) çözeltileri kullanılarak derişimin adsorbsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki As(III) çözeltileri  $0,25 \pm 0,02$  g 100 µm boyutundaki zeolit ( $\text{FeCl}_3$  ile işlem görmüş) ve zeolit ( $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  ile işlem görmüş) ile ayrı ayrı belirlenen optimum süre boyunca (6 saat) karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı üzerinde, manyetik bar ile, karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlı olarak pH 10,6'da oda sıcaklığında ( $20,0 \pm 0,2$  °C) gerçekleştirilmiş olup karıştırma işlemi sonunda çözelti adsorbandan dekante edilerek ayrılmıştır.

Adsorblanmadan çözeltide kalan As(III) miktarı AAS ile ölçülmüştür. Her bir örnek için iki deney yapılmış olup hesaplamalarda ölçümlerin ortalamaları kullanılmıştır.

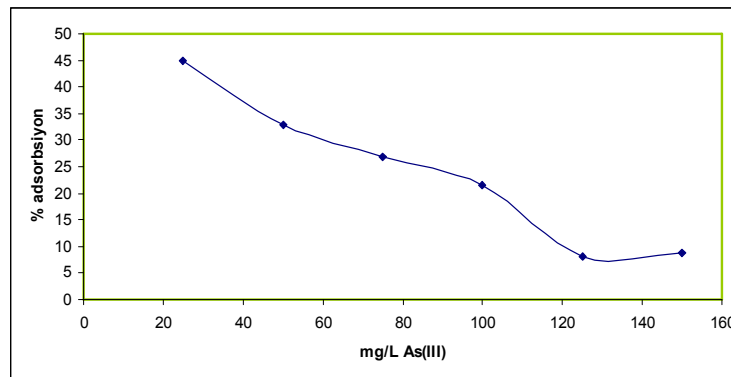
Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100 µm boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Çizelge 5.15'de verilmiş olup adsorblanan As(III) miktarına ait değişim Şekil 5.13'de, % As(III) adsorbsiyonuna ait değişim ise Şekil 5.14'de görülmektedir.

**Çizelge 5.15** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi

Derişim (mg/L)	Adsorbsiyon işleminin sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
25	0,345	0,280	44,8
50	0,840	0,410	32,8
75	1,372	0,503	26,8
100	1,960	0,540	21,6
125	2,785	0,340	8,0
150	3,415	0,335	8,9



**Şekil 5.13** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının As(III) derişimine bağlı değışim grafiği

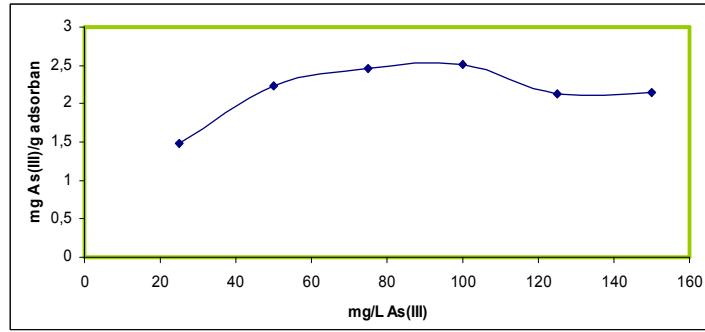


**Şekil 5.14** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını % adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi grafiği

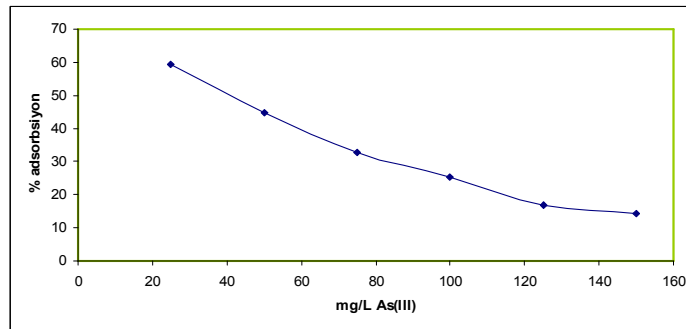
Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisine ilişkin bulunan değerler Çizelge 5.16'da verilmiş olup, adsorblanan As(III) miktarına ait değişim Şekil 5.15'de, % As(III) adsorbsiyonuna ait değişim ise 5.16'da görülmektedir.

**Çizelge 5.16** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi

Derişim (mg/L)	Adsorbsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan As(III) miktarı (mg/25 mL)	Adsorblanan As(III) miktarı (mg/0,25 g ads.)	% Adsorbsiyon değeri
25	0,255	0,370	59,20
50	0,690	0,560	44,80
75	1,260	0,615	32,80
100	1,870	0,630	25,20
125	2,595	0,530	16,96
150	3,215	0,535	14,26



**Şekil 5.15** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını adsorblama performansının As(III) derişimine bağlı değişim grafiği



**Şekil 5.16** Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) + NaOH ile işlem görmüş 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki zeolitin As(III) iyonlarını % adsorblama performansına As(III) derişiminin etkisi grafiği

### 5.7.6 Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Hesaplanması

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

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

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

Freundlich modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki 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 arttıkça, 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.

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

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

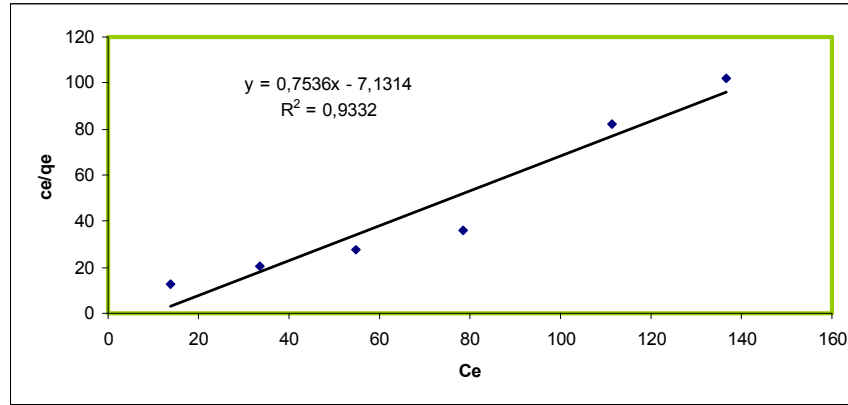
$FeCl_3$  ve  $FeCl_3 + NaOH$  ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilip sabit değerler hesaplanmıştır.

$FeCl_3$  ile işlem görmüş zeolit için elde edilen veriler Çizelge 5.17'de verilmiş olup  $FeCl_3$  ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorpsiyonu için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 5.15 ve 5.16'da görülmektedir.

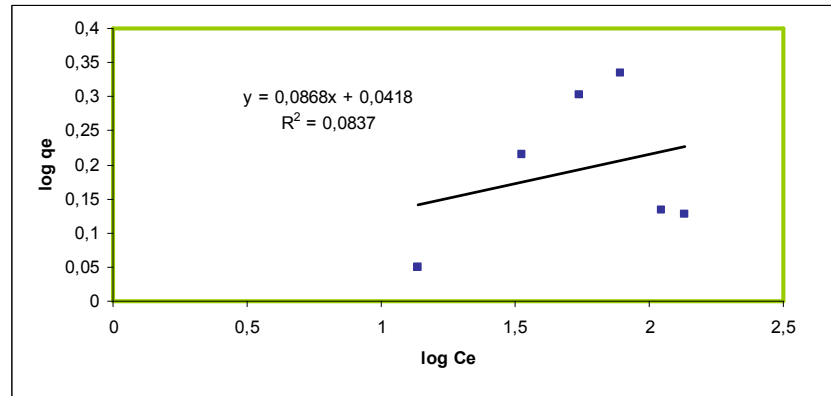
$FeCl_3 + NaOH$  ile işlem görmüş zeolit için elde edilen veriler ise Çizelge 5.18'de verilmiş olup buna ait çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 5.17 ve 5.18'de görülmektedir.

**Çizelge 5.17:** FeCl<sub>3</sub> ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

Derişim (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	log C <sub>e</sub>	log q <sub>e</sub>
25	13,8	1,12	12,32	1,14	0,049
50	33,6	1,64	20,49	1,526	0,215
75	54,9	2,01	27,31	1,74	0,303
100	78,4	2,16	36,3	1,894	0,334
125	111,4	1,36	81,91	2,046	0,133
150	136,6	1,34	101,94	2,135	0,127



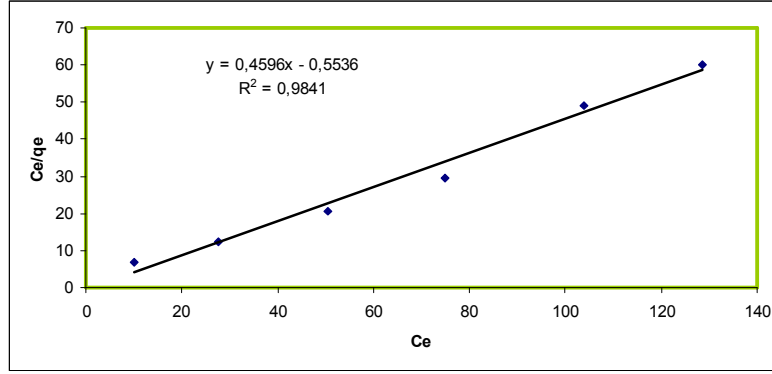
**Şekil 5.17** FeCl<sub>3</sub> ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun adsorbsiyonu için Langmuir Grafiği



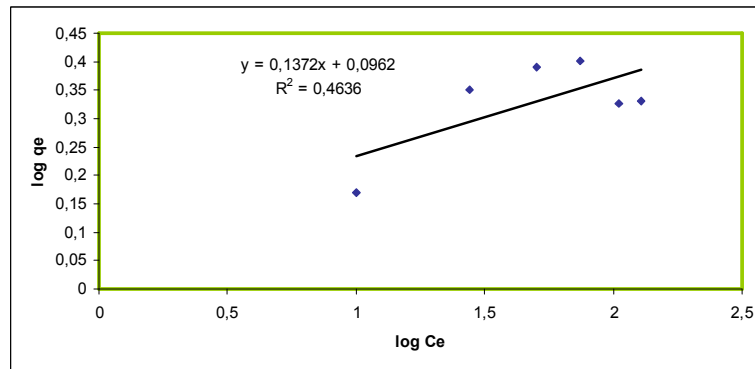
**Şekil 5.18** FeCl<sub>3</sub> ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun adsorbsiyonu için Freundlich Grafiği

**Çizelge 5.18** FeCl<sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) adsorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi verileri

Derişim (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe	log Ce	log qe
25	10,2	1,48	6,89	1	0,17
50	27,6	2,24	12,32	1,44	0,35
75	50,4	2,46	20,48	1,7	0,391
100	74,8	2,52	29,68	1,87	0,401
125	103,8	2,12	48,96	2,02	0,326
150	128,6	2,14	60,09	2,11	0,33



**Şekil 5.19** FeCl<sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş Zeolit Üzerine As(III) İyonunun Adsorbsiyonu İçin Langmuir Grafiği



**Şekil 5.20** FeCl<sub>3</sub> + NaOH ile işlem görmüş zeolit üzerine As(III) İyonunun Adsorbsiyonu İçin Freundlich Grafiği

## 5.8 Tartışma ve Sonuç

1. Doğrudan ve modifiye edilerek kullanılan Kula volkanitinde dikkate değer bir adsorbsiyon gözlenmemiştir.
2. Zeolitin doğrudan ve  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3+NaOH$  ile modifiye edildikten sonra adsorban olarak kullanılması durumunda da dikkate değer bir adsorbsiyon gözlenmemiştir.
3. Ancak  $FeCl_3$  ve  $FeCl_3+NaOH$  ile belirli süre karıştırıldıktan sonra adsorban olarak kullanılan zeolitin arseniği giderdiği belirlenmiştir.
4. Adsorbsiyon performansına zamanın etkisi incelendiğinde  $FeCl_3$  ve  $FeCl_3+NaOH$  ile işlem görmüş zeolit materyalleriyle yapılan çalışmalarda, maksimum adsorbsiyonun gözlendiği optimum karıştırma süresinin 6 saat olduğu tespit edilmiştir. (Çizelge 5.7 ve 5.8; Şekil 5.5 ve 5.6)
5.  $FeCl_3$  ve  $FeCl_3+NaOH$  ile muamele edildikten sonra zeolitin adsorplama performansında önemli bir artış meydana gelmiş ve bu materyaller ile gerçekleşen adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir ( Şekil 5.15 ve 5.17). Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorbsiyonu kabul eden ve belirli adsorbat derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini kabul eden teorik bir modeldir.
6. Katı materyallerin yüzeyine metal iyonları ve moleküllerin adsorbsiyonu önemli ölçüde pH'ye bağlıdır. Çünkü;
  - pH, adsorbanın yüzey elektrik yükünü etkiler. Bu durum, gerek iyonların gerekse moleküllerin elektrostatik adsorbsiyonu 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 çözültide oluşan  $HO^-$  ve  $OH_3^+$  iyonları adsorblanan türle yarışarak adsorbsiyon 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 adsorbsiyonu kompleks bir olay olup, performansı önemli ölçüde etkiler.

Bizim çalışmamızda pH=7.0 de gözlenen adsorbsiyondaki azalma, bu pH de tampon olarak kullanılan  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$  anyonlarının, yine bu pH de yüksüz  $H_3AsO_3$  ve anyonik  $H_2AsO_3^-$  yapılarında bulunan As(III) türlerinden daha seçimli olarak adsorblandığını düşündürmektedir. 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. Sıcaklık artışı ile adsorbsiyonun azaldığı görülmektedir (Şekil 5.9 ve 5.10). Bilindiği gibi adsorbsiyon genel olarak ısı veren bir olay olduğundan yüksek sıcaklıklarda azalması beklenen bir durumdur.

**8.**  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$  ile belirli süre karıştırıldıktan sonra adsorban olarak kullanılan zeolitin arseniği giderdiği belirlenmiştir. Buna göre 6 saatlik süre ve pH 10,6 'da adsorbsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.99 ve 3.43 mg As(III) /g adsorban olarak bulunmuştur. Sonuç olarak  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$  çözeltileriyle karıştırılarak modifiye edilmiş zeolitin belirlenen optimum şartlarda As(III) gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.



**KAYNAKLAR**

1. Yağmur F. , Hancı İ.H, Arsenik, Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 11(7), 250-251, 2002
2. World Health Organization, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva, 1996
3. Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997
4. <http://www.webelements.com/>
5. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Arsenic, Eylül 2000
6. World Health Organization, Arsenic. Environmental Health Criteria. 18. World Health Organization, Genova, 1-174, 1990
7. Tsuji JS. , Benson R. , Schoof RA. , Hook GC : Health effect levels for risk assessment of childhood exposure to arsenic. Regul Toxicol Pharmacol 39(2): 99-110, 2004
8. Türk Standartları Enstitüsü, UDK 662. 6:543, Ankara, 1984
9. Akdeniz, İ. , Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu (Türlemesi), Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 76 s., Elazığ, 2002.
10. Kashi, B. , Robert, P. H., Satish G. , A Treatment Process for Removal of Mixed Inorganic and Organic Arsenic Species from Groundwater, Environmental Progress, 18:4 (2001).
11. Krishna, M.V.B. , A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water, Journal of Hazardous Materials, B 84:229-240, 2001.
12. Hung, D. Q. , Nekrassova, O. and Compton, R. G., Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Water: A Review, Talanta, 64, 269-277, 2004
13. Simon, S. , Tran, H. , Pannier, F. and Potin-Gautier, M., Simultaneous determination of Twelve Inorganic and Organic Arsenic Compounds by Liquid Chromatography-Ultraviolet Irradiation-Hyride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1024, 105-113, 2004.
14. Carreo, P. E. and Tyson, J. F., Speciation of Organic and Inorganic Arsenic in Water by Flow Injection Hyride Generation Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with In-Atomizer Trapping and Successive Retention of As(v) and Tetrahydroborate(III) on an Anion Exchange Resin, Unpublished Data, University of Massachusset, Amherst, USA, 1998.
15. Mohan D. , Pittman C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, 2007
16. Kotrly, S. , Sucha L. , "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley&Sons, Tokyo, 1985.

17. Chou, H.S.J. , Rosa, C.T.D. ,Case studies-arsenic, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206, 381-386, 2003
18. Bissen, M. , Frimmel, F.H., Arsenic–A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1, 9-18, 2003.
19. U.S. EPA, Workshop on Managing Arsenic risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal, 2003
20. U.S. EPA, Design Manual: Removal of arsenic from drinking water by ion Exchange, 2003a
21. Henden, E. , Çelik, A. , The Analysis of Arsenic In Turkish Coals and Ashes by Photometric Methods and MECA in Metal Speciation in the Enviroment, Edited by J.C.A.Brockaert, Ş.Güçer, F.Adams, NATO ASI Series G:Ecological Sciences.Vol.23(1990) Page 461-467. Springer-Verlag Berlin
22. Matschullat, J., Arsenic in the geosphere-a review, *Science of the Total Environment*, 249, 297 -312, 2000.
23. Jain, A. , Raven, K.P., Loeppert, R.H., Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net oh-release stoichiometry, *Environmental Science and Technology*, 33 (8), 1179-1184, 1999.gg
24. Sadiq, M. , Locke, A., Spiers, G., Pearson, D.A.B., Geochemical behavior of arsenic in Kelly Lake, Ontario. *Water Air and Soil Poll.* 141, 299-312, 2002.
25. Doğan, M., Doğan,A.U., Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 119-129, 2007.
26. U.S. EPA, Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, 2002
27. Mandal, B.K., Suzuki, K.T., Arsenic round the world: A Review. *Talanta.* 58 (1), 201-235, 2002.
28. Moore, K. , Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration. Master of Applied Science in Civil Engineering, University of Waterloo, 2005.
29. Yücer, M.M., Ruhsatlı tarım ilaçları 2008, Hasat Yayıncılık, İstanbul, 355 s, 2008.
30. Roy, P. , Saha, A. , Metabolism and toxicity of arsenic: A Human Carcinogen. *Current Sci.* 82(1), 38-45, 2002.
31. Duker, A.A. , Carranza, E.J.M., Hale, M. , Arsenic geochemistry and health. *Env. Int.* 31, 631-641, 2005.
32. Yoshida, T. , Yamauchi, H. , Sun, G.F. , Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: Dose-Response Relationships in Review. *Toxicol. and App. Pharmacology* 2004; 198:243-252, 2004.
33. Abernathy, C. , United Nations Synthesis Reporton Arsenic In Drinking Water, Chapter 3: Exposure Andhealth Effects. World Health Organization, Genova, 2001.
34. Roy, P., Saha, A. , Metabolism and toxicity of arsenic: A Human Carcinogen. *Current Sci.* 82(1), 38-4, 2002.

35. Xia, Y. , Liu, J. ,An overview on chronic arsenism Via Drinking Water in PR China. Toxicology. 198, 25-29, 2004
36. Rahman, M.M. , Sengupta, M.K. , Ahamed, S., Chowdhury, U.K., Hossain, A., Das, B., Lodh, D., Saha, K.C., Pati, S., Kaies, I., Barua, A.K., Chakraborti, D. , The magnitude of arsenic contamination in groundwater and its health effects to the inhabitants of the jalangi-one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India. Sci. Total Env. 338, 189-200, 2005.
37. Brown KG. Arsenic, Drinking Water, and Health (A Report Prepared for ACHS). USA, 2002
38. Allan H. Smith, Peggy A. Lopipero, Michael N. Bates, Craig M. Steinmaus Arsenic Epidemiology
39. 4. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü. Ğnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 şubat 2005.
40. Campos V, Buchler PM. Trace elements removal from water using modified activated carbon. Environ Technol. 2008 Feb;29(2):123-30.
41. Chiou HY, Chiou ST, Hsu YH, Chou YL, Tseng CH, Wei ML, Chen CJ. Incidence of transitional cell carcinoma and arsenic in drinking water: a follow-up study of 8,102 residents in an arseniasisendemic area in northeastern Taiwan. Am J Epidemiol. 153: 411-8,2001
42. Tucker SB et al. Relationship between consumption of arsenic-contaminated well water and skin disorders in Huhhot, Inner Mongolia (A final report from the University of Texas). UBA,2001
43. Guo HR, Tseng YC. Arsenic in drinking water and bladder cancer: Comparison between studies based on cancer registry and death certificates. Environ Geochem Health. 2000; 22: 83-91,2000
44. Tseng WP. Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. Environ Health Perspect. 19: 109-19,1977.
45. Celik I, Gallicchio L, Boyd K, Lam TK, Matanoski G, Tao X, Shiels M, Hammond E, Chen L, Robinson KA, Caulfield LE, Herman JG, Guallar E, Alberg AJ. Arsenic in drinking water and lung cancer: A systematic review. Environ Res. 2008 May 27.
46. Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P. 2001. United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, chapter 6: safe water technology. World Health Organization, Genova.
47. Salim Md. , 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
48. Jeong Y. , Fan M. , Singh S. , Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents, [Chemical Engineering and Processing:Process Intensification](#) 46 (10): 1030-1039, 2007

49. Biswas B.K. , Inoue J. , Inoue K. , 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.
50. 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
51. EPA, Analytical Methods Support Dokument for Arsenic in Drinking Water, 815-R-00-010, 1999.
52. Skoog, D. A. , West, D. M. and Nieman, T. A. , *Enstrümantal Analiz İlkeleri* (1.Baskı), 849 s., Ankara, 1998
53. Lajunen, J. L. H. J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and mmission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-30, 1992.
54. Gündüz, T., *Instrümantal Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 323 s., 1990.
55. Özcan, M., *Grafit Fırınli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girisim Mekanizmalarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 63 s., İstanbul, 2001.
56. Harnly, J. M., The Future of Atomic Absorption Spectrometry: A Continium Source with A Charge Coupled Array Detectororabsorbances, *J. Anal. At.Spect.*, 14, 137-146, 1999.
57. Welz, B. , *Atomic Absorption Spectrometry*, Second Ed., VCH Verlagsgesselscheft, Weinheim, 19-349, 1985.
58. Jackson, W.K. , *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, Jhon Willey and Sons, New York, 1999.
59. İnce Tekgül, H. , *Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Çesitli İyon Karışımlarının Mangan Üzerine Girisim Etkileri*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 77 s. , İstanbul, 1998.
60. Saraçoğlu, S. , *Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginlestirilmesi ve AAS ile Tayini*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, 142 s. , Kayseri, 1997.
61. Altan, A., Altan, Ö., Alçiçek, A., Nalbant, M. ve Akbaş, Y., *Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I.*, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt. 35, No.1-2-3, s. 9-16, ISSN 1018-6651, İzmir, 1998a
62. Ünver, İ. , Ataman, Y. , Çanga, M.R. Ve Munsuz, N. , *Buffering Capacities Of Some Mineral And Organic Substrates*, *Acta Horticulture*, 238:83-97, 1989
63. Köksaldı, V. , *Gördes Ve Yenikent Zeolitlerinin Temel Tarımsal Özellikleri Ve Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanım Olanakları*, Yüksek Lisans Tezi, A. Ü. Fen Bil. Ens. Ziraat Fakültesi, Toprak Anabilim Dalı, Ankara, 1999.
64. Kocakuşak,S. ,Savaşçı, Ö.T. ,Ayok,T. ,2001: [www.Mam.Gov.Tr/Etkinlikler/Kitap](http://www.Mam.Gov.Tr/Etkinlikler/Kitap).