

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KULA KİLİ KULLANARAK BAKIR ATIKLARININ TEMİZLENMESİ

121512

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümit Hüseyin KAYNAR

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

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA – 2002

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KULA KİLİ KULLANARAK BAKIR ATIKLARININ TEMİZLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümit Hüseyin KAYNAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şule AYCAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Meral ERAL

Prof. Dr. Nazmi TOPÇU

Şule Ayca
Meral Eral
Nazmi Topcu

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

MANİSA - 2002

TEŐEKKÜR

Gün geçtikçe kirlenen yeryüzünde, önemli kirleticiler sınıfında yer alan ağır metallerden bakır (II)'nin giderilmesini amaçlayan, çevre ve insan sağlığı için büyük fayda sağlayacağına inandığımız bu çalışmanın, seçiminde ve yürütülmesinde; hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. şule AYCAN' a, çalışmalarımız süresince manevi desteğini hep yanımızda hissettiğimiz Doç. Dr. Nihat AYCAN'a, SEM fotoğraflarının çekimini sağlayan TPAO- SEM laboratuvarı görevlisi Abdullah ÖNER' e, Tezin düzenlenmesi sırasında yardımcı olan Arş. Gör. Özgül HAKLI ve Arş. Gör. Süleyman KOÇAK' a teőekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca hep yanımda olan ve beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım...

Ümit Hüseyin KAYNAR



İÇİNDEKİLER	I
SEMBOL LİSTESİ	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. KULA VOLKANİK CÜRUFU HAKKINDA GENEL BİLGİ	3
2.1. Kula Volkanitlerinin Çeşitleri	4
2.1.1. Burgaz Volkanitleri	6
2.1.2. Elekçitepe Volkanitleri	6
2.1.3. Divlittepe Volkanitleri	7
2.2. Kula Volkanitlerinin Petrolojisi	8
2.3. Kimyasal Bileşimi	16
2.4. Kula Volkanitinin Kullanım Alanları	17
3. ESER ELEMENT ANALİZLERİ	19
3.1. Bilim ve Teknolojide İnorganik Eser Analizlerin Önemi	19
3.2. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı	19
3.3. Eser Element Analizinde Ayırma	20
3.4. Eser Element Zenginleştirme Metotları	22
3.5. Zenginleştirme Yöntemleri	23
3.6. Kula Kili Üzerinde Zenginleştirme	23
3.6.1 Batch (çalkalama) Metodu	24
3.6.2. Kolon Metodu	24
4. BAKIR BİLEŞİKLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ	25
4.1. Bakır	25
4.2. Bakırın tarihçesi ve Özellikleri	27
4.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	28
4.2.2 Bakırın Alaşımları	29
4.2.3 Bakırın Bileşikleri	30
4.3. Sularda ve Topraktaki Bakır Kirliliği	32
4.4. Bakırın Canlı Yapısına Etkisi	33
4.4.1. Bakırın Doğal Besin Kaynakları	35
4.4.2. Bakırın Tedavide Kullanılması	35
5. ADSORPSİYON	36
5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Ayırt Edilmesi	38
5.2. Adsorpsiyon termodinamiği	39
5.3. Adsorplanan Madde	39
5.4. Adsorpsiyon İzotermi	41
5.5. Adsorpsiyon Denklemleri	42

5.5.1. Langmuir Denklemi	42
5.5.2. Freundlich Adsorpsiyon Denklemi	43
5.5.3. Brunauer- Emmett- Teller (BET) Denklemi	43
5.5.4. Dubinin- Radushkevich- Kagener (DRK) Denklemi	44
5.5.5. De Boer- Lippen (BL) Denklemi	45
6. GÖZENEKLİ KATILARIN YÜZEY ALANI ve ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ	46
6.1. Düşük Enerjili Elektron Difraksiyonu (LEED)	48
6.2. Yüzeylerden Elektron Emisyonu	48
6.3. Scanning Tunneling Microscopy (STM)	50
6.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)	50
6.4.1. SEM 'de Numune Hazırlama	51
6.4.2. SEM 'de Örnek İnceleme	51
6.5. Yüzey Reaksiyonlar Teorisi	53
6.6. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	54
6.6.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon	54
6.6.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon	55
6.7. Kil Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu	56
6.8. Katyon ve Anyonların Değiştirilmesi	58
6.9. Adsorpsiyonun Uygulamaları	59
7. UV-SPEKTROSKOPİSİ	61
7.1. Fotometrenin Kuralları (Lambert-Beer yasası)	61
7.2. Lambert-Beer yasasından sapmalar	61
7.3. Spektrofotometre Cihazının Kısımları	62
7.3.1. Işın Kaynağı	62
7.3.2. Dedektör	64
7.3.3. Monokromatör	64
7.3.4. Optik Ağlar	65
7.3.5. Silit Aralığı	65
7.3.6. Filtreler	65
7.3.7. Örnek Kapları	66
7.4. Elektronik Geçişler	67
7.4.1. Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler	68
7.5. UV Spektrofotometreleri	68
7.5.1. Tek ışın Demetli Spektrofotometreler	68
7.5.2. Çift Işın Demetli Spektrofotometreler	69
7.6. Kalitatif Analiz	70
7.7. Kantitatif Analiz	70
7.7.1. Maddeyi Safılaştırmak	70
7.7.2. pH Ayarlama ve Uygun Çözücü Seçmek	70
7.7.3. Sıcaklığı Ayarlamak	70
7.7.4. Analitik Dalga Boyunu Seçmek	71
7.8. Analitik Uygulamaları	71
8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	72
8.1. Tarihsel Gelişimi	72
8.2. Enstrümantasyon	73
8.2.1. Işık Kaynakları	73

8.2.1.1. Buhar Boşalım Lambaları	73
8.2.1.2. Oyuk Katot Lambaları	74
8.2.1.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	74
8.2.1.4. Sürekli Işık Kaynakları	74
8.2.2. Atomlaştırıcılar	74
8.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	75
8.2.2.2. Grafit Fırın Atomlaştırıcılar	75
8.2.2.3. Hidrür Tekniği	76
8.2.3. Dalga Boyu Seçiciler	76
8.2.4. Işın Dedektörleri ve Okuma Sistemleri	76
8.2.5. Absorpsiyon Ölçümü	76
8.3. Girişimler	77
8.3.1. Alevli AAS'de Girişimler	77
8.3.1.1. Kimyasal girişimler	77
8.3.1.2. İyonlaşma girişimleri	79
8.3.1.3. Fiziksel girişimler	79
8.3.1.4. Spektral girişimler	80
8.3.2. Grafit Fırın Tipi Atomlaştırıcılardaki Girişimler	80
8.3.2.1. Fiziksel girişimler	80
8.3.2.2. Kimyasal girişimler	82
9. GEDİZ NEHRİNDEKİ KİMYASAL KİRLİLİK ETMENLERİ	84
9.1. Sulardaki Kirlilik Etmenleri	86
9.2. Gediz'deki Kirlilik Etmenleri	86
9.2.1 Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik	86
9.2.2. Tarımsal Kaynaklı Kirlilik	90
9.2.3. Evsel Kanalizasyon Ve Doğal Kaynaklı Kirlilik	92
10. DENEYSEL BÖLÜM	94
10.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	94
10.2. Kullanılan Cihazlar	94
10.3. Kullanılan Materyalin Hazırlanması	97
10.4. Kullanılan Yöntemler	97
10.4.1. Batch yöntemi	97
10.4.2. Kolon Yöntemi	99
11.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	100
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	128

SEMBOL LİSTESİ

A : Özgül yüzey alanı

Ads : Adsorpsiyon

g : gram

Km : Kilometre

λ : Dalga boyu

L : Litre

M⁺ : Pozitif yüklü metal

μ_0 : Kimyasal potansiyel

m³ : metreküp

mg/g: Bir gram adsorbanın adsorpladığı mg madde miktarı

mL : Mililitre

mV : Mili volt

n : Alınip verilen elektron sayısı

°C : Sıcaklık derecesi

ppm : Milyonda bir

Zn : Çinko

% : Yüzde

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Kula volkanik Bölgesinin haritası	5
Şekil 2.2 : Kula Volkanizmalarının Demirköprü Barajı Yakınlarından Görüntüsü.....	5
Şekil 2.3 : Demirköprü Barajı Yakınlarında Bulunan İlkel İnsanlara Ait Ayak İzi.....	9
Şekil 2.4 : Kula Alkali Bazaltik Curufun Volkano Sedimenter Sütun Kesiti.....	10
Şekil 2.5 : Kula Volkanitlerinin SiO ₂ ve Alkalen (Na ₂ O-K ₂ O) İçerikleri.....	12
Şekil 2.6 : Kula Volkanitlerinin Ritmann İndisleri ve Nitelikleri.....	12
Şekil 2.7 : Kula Volkanitlerin SiO ₂ ve MgO İçerdiklerine Göre Aramaki Diyagramları.....	13
Şekil 2.8 : Kula Volkanitlerinin FeO/Fe ₂ O ₃ ve SiO ₂ içerikleri.....	13
Şekil 2.9 : Kula Volkanitlerinin FeO + Fe ₂ O ₃ ve SiO ₂ içerikleri.....	14
Şekil 2.10 : Bazaltların (Na ₂ O-K ₂ O) ve Na ₂ O/K ₂ O İçeriklerine Göre Miyashiro Diyagramları.....	14
Şekil 2.11 : Kula Volkanitlerinin Church Sınıflandırmaları.....	15
Şekil 2.12 : Volkanitlerin H de la Roche Diyagramları.....	15
Şekil 2.13 : Kula alkali Bazaltlarının Irvine ve Baragar Sınıflandırmaları	16
Şekil 5.1 : Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon İzotermi.....	36
Şekil 5.2 : Çok Tabakalı Adsorpsiyon.....	37
Şekil 5.3 : Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyonların Potansiyel Enerjileri.....	37
Şekil 5.4 : (a) Asetilenin Sıvı Çözeltilisinin (b) Poröz Silis Camı Üzerinde Adsorp. Mad. IR Spektrumları.....	38
Şekil 5.5 : Adsorpsiyon İzotermilerinin 6 Karakteristik Tipi.....	41
Şekil 5.6 : Freundlich İzotermiminin Grafikselleştirilmesi.....	43
Şekil 5.7 : DRK İzotermiminin Grafikselleştirilmesi.....	44
Şekil 6.1 : a-) Kararlı Bantlardan Çıkan Elektronların Enerjilerinin Ultraviyole Fotoelektron Spekt. Görünümü, b-) Kararlı Çekirdek Yüzeylerinden Çıkan Elektronların Enerjilerinin X-ray Fotoelektron Spektroskopisinde Görünümü	49
Şekil 6.2 : Uyarılan elektronun iç emisyonu.....	50
Şekil 6.3 : Yüksek Enerjili Elektronların Madde ile Etkileşimi ve ürünleri.....	52
Şekil 6.4 : SEM Cihazının Şematik Gösterimi.....	53
Şekil 6.5 : Yüzey Değişimi ile Potansiyel Enerjinin Değişimi.....	54
Şekil 6.6 : a-) Basit doğru adsorpsiyon, b-) Bariyerli adsorpsiyon.....	55
Şekil.7.1 : Belirli Bir Dalga Boyu A-C Bağlantısı.....	62
Şekil.7.2 : Bir Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri.....	62

Şekil 7.3 : D ₂ , W, H ₂ Ve Xe Lambalarının Yayınladıkları Işımanın Spektrumları.....	63
Şekil 7.4 : Pirizmalı Bir Monokromatör.....	64
Şekil 7.5 : Bir Slitin Kesiti.....	65
Şekil 7.6 : Farklı Türdeki Filtrelerin Geçirgenlikleri.....	66
Şekil 7.7 : Dalga Boyu Modülasyonu Yöntemiyle Girişim Filtresinin Işık Yolundaki Konumu ..	66
Şekil 7.8 : Molekülsele Elektronik Enerji Düzeyleri Ve Geçişleri.....	67
Şekil 7.9 : Tek Işık Yollu Spektrofometrenin Şematik Yapısı.....	68
Şekil 7.10 : Çift Işık Yollu Spektrofometrenin Şematik Gösterimi.....	69
Şekil 7.11 : Çift Dalga Boylu Absorpsiyon Spektrofometresi.....	69
Şekil 8.1 : AAS Cihazının Şematik Gösterimi.....	73
Şekil 9.1 : Gediz Havzası Haritası.....	85
Şekil 10.1 : İşlemsiz Kula Kilinin 50 X Büyütmeli SEM Görüntüleri.....	95
Şekil 10.2 : İşlemsiz Kula Kili gözeneklerinin 500 X Büyütmeli SEM Görüntüleri.....	96
Şekil 10.3 : İşlemsiz Kula Kilinin EDS Spektrum Pikleri.....	97
Şekil 10.4 : Cu(II) İçin UV-Spektrofometresi'nde Analiz İçin Max Absorbans Veri Grafiği.....	98
Şekil 10.5 : UV-Spektr.'de Cu(II) için Abs-Kons.Grafiği.....	98
Şekil 11.1 : 300 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.....	100
Şekil 11.2 : 400 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.....	101
Şekil 11.3 : 500 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.....	101
Şekil 11.4 : 600 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.....	102
Şekil 11.5 : Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonun da kullanılan 200 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.....	103
Şekil 11.6 : Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 400 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.....	103
Şekil 11.7 : Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 600 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.....	104
Şekil 11.8 : Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 800 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.....	104
Şekil 11.9 : 200 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.....	105
Şekil 11.10 : 300 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.....	106
Şekil 11.11 : 400 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.....	106
Şekil 11.12 : 500 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.....	107
Şekil 11.13 : 600 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.....	107
Şekil 11.14 : Laboratuvar Koşullarında Oluşturulan Farklı Kalsine Sıcaklıklarındaki	

UV-Spektr. Olarak Zamana Bağlı %Adsorpsiyon Verileri.....	108
Şekil 11.15 : 200 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Ph- % Adsorpsiyon Değişimi.....	108
Şekil 11.16 : 300 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Ph- % Adsorpsiyon Değişimi.....	109
Şekil 11.17 : 400 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Ph- % Adsorpsiyon Değişimi.....	109
Şekil 11.18 : 500 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Ph- % Adsorpsiyon Değişimi.....	110
Şekil 11.19 : 600 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Ph- % Adsorpsiyon Değişimi.....	110
Şekil 11.20 : 200 °C'deki Farklı Meşlerdeki Kilin Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu AAS Sonuçları...	113
Şekil 11.21 : 400 °C'deki Farklı Meşlerdeki Kilin Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu AAS Sonuçları...	113
Şekil 11.22 : 600 °C'deki Farklı Meşlerdeki Kilin Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu AAS Sonuçları...	114
Şekil 11.23 : 800 °C'deki Farklı Meşlerdeki Kilin Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu AAS Sonuçları...	114
Şekil 11.24 : Sanayi Atığından Alınan Numuneye Uygulanan Kolon Metodu Verileri.....	116
Şekil.11.25 : Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin, 50 X büyütme SEM görüntüleri.....	117
Şekil.11.26 : Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin, 500 X büyütme SEM görüntüleri.....	118
Şekil 11.27 : Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin EDS Spektrum Pikleri.....	119

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1 : Kula Volkanitinin Kimyasal Bileşimi.....	17
Tablo 4.1 : Dünyada Bakır Rezervlerinin Dağılımı.....	26
Tablo 4.2 : Dünya Bakır Rezervleri.....	26
Tablo 4.3 : Önemli Bakır Mineralleri ve %Cu Miktarları.....	28
Tablo 4.4 : Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	29
Tablo 4.5 : Bakırın Önemli Alaşımları.....	30
Tablo 4.6 : Bakır Bileşikleri ve Kullanma Alanları.....	31
Tablo 4.7 : Çeşitli Topraklarda Bulunabilecek Bakır Miktarları.....	32
Tablo 8.1 : Yanma Hızları ve Alev Sıcaklıkları.....	75
Tablo 8.2 : Bazı Elementlerin Serbest Bırakma ve Kompleks Reaktifleri.....	78
Tablo 9.1 : Manisa O.S.B. Sanayi Kuruluşlarının Atıklarının Nitelikleri.....	88
Tablo 9.2 : Gediz'deki Kirlilik Parametreleri.....	
Tablo 9.3 : Tarım İlaçlarında Bulunan Maddeler Ve Yarılanma Ömürleri.....	91
Tablo 9.4 : İzmir Körfezine Gelen Ağır Metal Yükleri.....	93
Tablo 10.1 : Analizler için kullanılan UV-Spektrofotometre, AAS ve SEM- EDS için aletsel parametreler.....	94
Tablo 11.1 : Laboratuvar Koşullarında Hazırlanan ve Batch Metodu Uygulanarak Farklı Kalsine Sıcaklığına Sahip Kula Kili ile Yapılan Deneylein pH-t (saat), pH-% Ads % Ads-t (saat) Verileri.....	100
Tablo 11.3. Sanayi'den Alınan 3 ppm Cu(II) İçeren Numunelerin Farklı Mesh ve Kalsine Sıcaklığına (200C-400 C) Sahip Kula Kilinin AAS'de ki % Adsorpsiyon Sonuçları...	111
Tablo 11.4. Sanayi'den Alınan 3 ppm Cu(II) İçeren Numunelerin Farklı Mesh ve Kalsine Sıcaklığına (600C-800 C) Sahip Kula Kilinin AAS'de ki % Adsorpsiyon Sonuçları...	112
Tablo 11.5. Bu kolonda farklı Kalsinasyon Sıcaklığına ve Büyüklüklerine Sahip Kula Volkanitinden Belirli Sabit bir Kolondan Farklı Akış Hızında Geçirilen 2,6 ppm Cu(II) Kirliliğinin Adsorpsiyon Verileri.....	115
Tablo 11.6. Farklı Kalsine Sıcaklıklarındaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.....	120

ÖZET

Bu Çalışmada bakır(II) iyonlarının doğal metaryallerden alkali bazaltik yapıdaki Kula Volkaniti tarafından adsorplanması incelenmiştir.

Deneylerde aktiveştirilmiş Kula Volkaniti kullanıldı. Öncelikle volkanit, bidistile su içerisinde bekletildi, 105 °C de etüvde kurutuldu ve çeşitli fraksiyonlarına ayrılarak farklı kalsine sıcaklıklar da (200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C) aktiveştirilerek Cu(II) iyonlarını adsorplayacağı optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon için en uygun pH belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyinde "Batch (çalkalama)" ve "Kolon" yöntemi uygulanmıştır. Her bir deney yönteminde öncelikle Laboratuvar koşullarında suni olarak 0.005 M Cu(II) çözeltisi hazırlandı ve daha sonra 3 ppm kirlilik içeren bir sanayi atığından alınan numuneler kullanılmıştır.

Adsorplanan Cu(II)'nin analizi laboratuvar koşullarında hazırlanan standart Cu(II) çözeltisi ile yapılmıştır. NH₃ ile Diamin kompleksi hazırlandı. Standart eğriler oluşturuldu. UV-Spektrofotometresin kullanılarak belirli miktarda alınan volkanit çözeltide, adsorplanmadan kalan Cu(II) miktarı belirlendi. Yüzde Adsorpsiyon eğrileri çizildi. Sanayiden alınan örnekler de ki bakır (II) miktarı, AAS'de standart grafiklerinden yüzde adsorpsiyon olarak belirlendi.

Alkali yapıdaki Volkanik kayacın adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. Max. adsorpsiyon için optimum sıcaklık ve tanecik büyüklüğü tespit edildi.

Kula volkanitinin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, doğada bol miktarda bulunması, elde edilebilirliğinin kolay olması nedeniyle arıtım için kullanılması önemini arttırmıştır. Umuyoruz ki Kula volkanitinin arıtım maddesi olarak kullanılabilir olması, endüstriyel kuruluşlar ve çevre için bir kazanç olacaktır.

ABSTRACT

In this study, adsorption of Cu (II) ions by Kula Volcanites that have alkali basalt from as a natural material have been investigated.

In experiment, activated the Kula Volcanites at various temperatures were used. At firstly, Volcanit samples were maintained in distilled water. And then this samples were dried in an oven at 105 °C . Optimum conditions for Cu (II) adsorption were determined by means of acticated samples at varius temperatures and fraction, a suitable pH valve has been determined for adsorption.

In adsorption experiments, Batch and Colon methods have been applied. In the each experiment methods, firstly 0.005 M Cu (II) solution was prepared under laboratory conditions. And then samples, obtained from an industrial waste that contains 3 ppm pollution has been used. The analysis of adsorbed Cu (II) has been caried out using standart Cu (I) solution which prepare under laboratory circumutances Diamine complexes were prepared by ammonia. After drawing standard curves at a definite amount of volcanite solution, amount of unadsorbed Cu (II) were determined by using UV-Spectrophotometry. Curves of percent of adsorption were dramed. Amounts of Cu(II) in samples obtained from industrial wastes were determined from AAS standart graphics as percent of adsorption.

Adsorption capacity of volcanite clay that have alkali structure, were determined. Optimum temperature and particle size were determined for maximum adsorption.

Importance of utilization of Kula volcanites has been increased for cleaning purpose dueto its features such as high adsorption capacity, large abundance and easily availability. We suppose that utillization of Kula volcanites as cleaning reagent will be an advantage for industrial establishment.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Su kirliliği, kaynakların kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ya da dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığına, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlar için kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıdır.

İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, suyu doğadan alırlar ve tekrar kullandıktan sonra tekrar doğaya iade ederler. Suyun doğadaki varlığı hidrolojik çevrimlerin bir fonksiyonudur. Buna göre sıcaklık sonucu denizden buharlaşan suların oluşturduğu bulutlar rüzgarlarla karalara taşınır ve buraya yağış olarak düşerler. Bunların bir kısmı yüzeysel, bir kısmı yer altı sularını oluştururlar. Daha sonra dünyanın topografik yapısı nedeniyle akışa geçerek tekrar deniz ve göllere ulaşırlar. Bu işlemler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "su kirliliği" olgusunu ortaya çıkarırlar. Artan nüfus ve gelişen endüstrileşme su kullanımını ve dolayısıyla su kirliliğini oluşturan önemli bir etken olarak ortaya çıkar.

Çevre sorunlarının oldukça büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, bu konu ile ilgili çalışmalar artmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların önemli bir kısmını gerek içme sularında ve gerekse bir çok atık sularda ağır metallerin giderilmesi oluşturmaktadır.

Çevre koruma ajansı (Environmental Protection Ajansı, EPA), 1982 'de ağır metaller, siyanür, fenol, benzen gibi 297 spesifik kimyasal bileşiği tehlikeli madde kategorisine almışken, bugün bu maddeler binlerle ifade edilebilecek sayılara ulaşmıştır. Endüstriyel üretim işlemlerinde ortaya çıkan atıksularda EPA'nın belirttiği bir çok toksik bileşik görülmektedir. Dünya sağlık örgütü WHO gibi bir çok kuruluş, alıcı ortam deşarj standartlarında sınırlamalar getirmiştir. Bu kirleticilerin başında da bakır gelmektedir (1,2).

Atıkların çoğu rastgele atılarak ciddi çevresel problemler oluşturmakta ve hala değerlendirme , kullanım ve geri kazanma teknolojilerini beklemektedir (3,4).

Yüzey sularının, kalite kriterlerinin araştırılmasında ağır ve toksik metallerin önemi büyüktür. Son yıllarda yapılan çalışmalar; suların ağır metal kirliliğinin arttığını, endüstrileşme ve yerleşimden olumsuz yönde etkilendiğini göstermektedir (5).

Her yıl dünyada milyarlarca ton çeşitli atıklar oluşmakta ve birikmektedir. Örneğin gelişmiş ülke sayılan İngiltere'de bir sene boyunca biriken sadece katı atık miktarı 163 milyon ton olmuştur. Günümüzde bir tek kimya sanayisinde 800'den fazla atık türü bilinmektedir. Bunlardan sadece 120 'si tekrar kullanılabilir ham madde sınıfına girebilmiştir (3).

Önemli kirleticilerin en başında gelen ağır metallerin kaynakları, motorlu araçlar, gübreler, tarım ilaçları, evsel ve endüstriyel atıklar, metal endüstrileri ve madenlerdir. Çoğu hallerde bu metaller,

toprak ve bitkilerde birikirler. Bu metaller bitkiler yoluyla ve diğler canlılara, insanlara ulaştığı taktirde, uzun vadeli kalıcı sorunlar yaratabilir (6).

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde kimyasal çöktürme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemle arıtılan atıksulardaki ağır metal iyon konsantrasyonları deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Son yıllarda su ve atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi alternatif yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (7,8).

İyon değıştirme prosesleri sıvı ve katı fazdaki iyonlar arasındaki reaksiyonları göz önüne almaktadır. Çözeltilerdeki mevcut iyonlar, iyon değıştirici tarafından adsorbe edilmektedir. İyon değıştirici reçineler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle atık sulardan ağır metaller, sülfat, fosfat ve siyanür gibi kirleticilerin düşük konsantrasyonlara kadar etkili bir şekilde gideriminden dolayı sıkça kullanılmaktadır (9). Ağır metaller, doğal ve atık sulardan oksit tipi mineraller ve benzeri karma adsorbanlar (kırmızı çamur, uçucu kül vb.) ile adsorplanarak giderilebilir (10). Bu nedenle son yıllarda ucuz alternatif adsorbanların araştırılmasına gidilmiştir (7).

Bu çalışmada, Alkali Bazaltik yapıdaki Kula volkaniti adsorban olarak, atıklardan eser element giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla yüzey alanı genişlemiş ve aktifleştirilmiş Kula Kili'nin bakır (II) iyonlarını adsorplaması çeşitli faktörler dikkate alınarak incelenmiştir.

2. KULA VOLKANİK CÜRUFU HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kula Volkanitleri;

Kula volkanitleri en genç volkanizma olup tamamen bazaltik lav akıntılarından oluşurlar. Özellikle, Kula (Manisa) ilçe merkezi çevresinde geniş bir alanda yayılmıştır. Kula ilçe merkezinden batıya doğru Demirköprü baraj gölüne kadar olan 30-35 km uzunlukta ve 10-15 km genişlikte bir alanda volkan konileri, aktüel volkan görünümündedirler (11). Son derece ilginç olan bu volkanizma Türkiye'nin Kuvaterner yaşlı genç volkanizmasının ender olarak görüldüğü alanlardan birisidir. Kula yöresi, Milattan önceki tarihsel zamanlarda bile araştırmacılar tarafından ilgi çekmektedir. Örneğin binlerce yıl önce bu yöreyi dolaşan ünlü Yunanlı tarihçi Strabon, bu bölgeye Katakekaumene (Yanık ülke) adını vermiştir (11). Daha sonra pek çok sayıda araştırmacı bu bölgeyi ziyaret etmiştir.

Kula ilçesi merkezinden başlayarak Demirköprü barajının batısına kadar uzanan bu volkanik alan, çoğu 600-700 m. yükseklikte bir yayla üzerine yerleşmiştir. Bu yayla kuzeyde Gediz nehri ve güneyde ise Alaşehir-Salihli grabeninin kuzey kısmı ile sınırlıdır. Bu alanda volkan konileri irili ufaklı bir şekilde dizilmektedirler. Volkan konileri, yaşları ve aşınma dereceleri bakımından farklılıklar gösterirler. Bu bazaltik tefra (piroklastikler) konilerinin en yeni evreye ilişkin olanları aktüel koni görünümünde olup, en eski evreye ilişkin olanları ise çoğu ayrılmış ve kraterleri belirsizleşmiştir. Özellikle yaşlı konilerde, kraterler daha iri olup, daha genç konilerde kraterler nispeten daha küçüktür. Konileri lav, lapilli, sünger taşı ve çeşitli irilikte volkan bombaları gibi piroklastikler oluşturmaktadır. Sayıları yetmiş'i bulan bu konilerin çevrelerinde çıkardıkları siyah lav akıntıları görülmektedir. Özellikle en genç 3. evreye ilişkin koniler, aktüel koni görünümündedir ve halk bunlara "Divlit" adını vermektedir (12). Lav akıntıları da evrelere göre bazı farklılıklar göstermektedir.

Bu volkan toplulukları görünmeyen faylara işaret ederler. Bu faylar, kristalon oluşumları Gediz çayına varmadan gözden kaybolurlar. Diğer yandan, fayların oluşumuna uygun mermerlerin bulunması, volkanizmayı doğuran önemli sebeplerden biridir. Püskürtmelerin eski alüvyonlarla olan ilişkileri ilgi çekicidir. Alaşehir çukurundaki fayların da hiçbir volkanik faaliyete sebebiyet vermedikleri ayrıca kayda değer bir olaydır (13).

Bu yöredeki volkanitlerin bir çok türleri vardır. Kula hattında şu volkan çeşitleri gözlenmektedir (13).

Güzer köy hattı	3 Volkan türü
Gediz çay hattı	2 Volkan türü
Kuzeybatı istiakmeti	2 Volkan türü
Toplam	<hr/> 59 Volkan vardır.

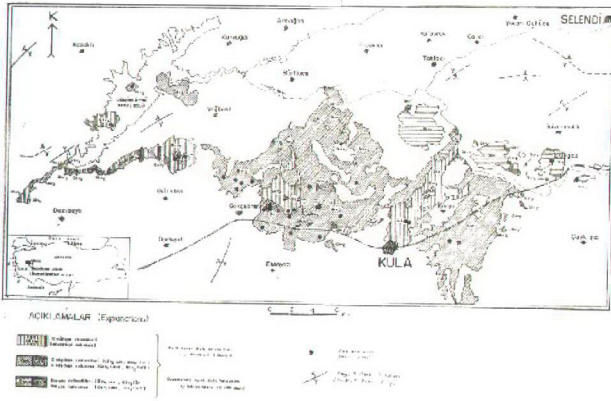
Adala ile Borlu arasında, Kuzeydoğu istikametinde ikinci bir hat olan "Bénye –Saraçlar" görülür. Gediz çayı vadisindeki sonuçlara ait iki volkan bu oluşum neticesinde oloumuştur.

Bu yöre ile ilgili bazı çalışmalar;

- Erinç (1970); Kula volkanitlerinde jeomorfolojik araştırmalar yapmış, volkan konilerinin yaş yapı ve aşınma dereceleri bakımından birbirinden farklı gruplar meydana getirdiklerini; eski kraterlerde çapların büyük, yeni kraterlerde daha küçük olduğunu ;volkan konilerinin yapısının piroklastik olup lapilli , sünger taşı, volkan bombası gibi unsurlardan meydana geldiklerini, tüm sahada 68 adet koni bulunduğunu saptamıştır. Araştırmacı son evre lavların yaklaşık 10 binyıl önce oluştuğunu da öne sürmüştür (11).
- Çelik (1972) Kula çevresindeki bazaltik curufları inceleyerek bunların ekonomik olduğunu ve çimento sanayiinde, biriket imalinde, kiremit imalinde duvar arası dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini ve sadece Demirköprü barajı yakınlarında 30 000 ton rezerv olduğunu öne sürmüştür. Araştırmacı, aynı bölgede bazaltik litik tüfler üzerinde ilk insanlara ait ayak izleri olduğunu belirterek, ayak izlerinin dünyada dördüncü buluntu olması yönünden çok ilginç olduğunu öne sürmüştür (12).
- Dinçel ve Ota (1975); Kula yöresinde kuvaterner volkanitlerinin bazı ince kesitleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda bunları Coombs-Wilkinson sınıflandırmasına göre hornblendli olivin ojit trakiandezit olarak adlandırmışlardır (13).
- Ercan (1979); Batı Anadolu, Trakya ve Ege adalarındaki Senozoik volkanizmasını incelemiş ve Kula volkanitlerinde yaptığı petrokimyasal çalışmalar sonucu bunların alkali olivin bazalt olduklarını, bir kısmının Sadik alkali, bir kısmının da Potassik alkali lavlar olduklarını ve sadik olanların alkali bazalt, Hawaiiit ve Mujearit; potas-sik olanlarında traki bazalt olarak adlandırılması gerektiğini öne sürmüştür (14).
- Borsi ve diğerleri (1972), Batı Anadolu'daki genç volkanitlerde jeokronolojik ve petrografik çalışmalar yapmış Kula bölgesindeki en yaşlı volkanizmanın 1,1 milyon yıl yaşta olduklarını saptıyarak, lavların Nefelinli Hawaiiit ve nefelinli trakiandezit olarak adlanabileceklerini öne sürmüştür (18).

2.1. Kula Volkanitlerinin Çeşitleri;

Kula volkanitleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucu bu volkanitlerin 3 ayrı evrede etkin oldukları saptanmıştır. Bunlar "Burgaz volkanitleri, Elekçitepe volkanitleri ve Divlit tepe volkanitleri" olarak adlandırılmıştır. Ancak Petrografik açıdan her üç evrenin lavları da bir farklılık göstermezler. Sahadaki jeomorfolojik özellikleri farklı olup, bu özelliklerle birbirlerinden ayrılmıştır. Şekil 2.1'de bölgenin haritası ve Şekil 2.2'de Demirköprü Barajı çevresindeki volkan tepelerinin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.1: Kula volkanik Bölgesinin haritası



Şekil 2.2: Kula Volkanizmalarının Demirköprü Barajı Yakınlarından Görüntüsü

2.1.1-*Burgaz volkanitleri;*

Kula volkanitlerinin oluşmasında etken olan ilk evre volkanizma faaliyeti ürünleri olup lavları 1.1 milyon yıl öne oluştukları kabul edilir (15). Birinci evre bazalt lav ve curuf yayılmaları ile ikinci devre volkan kayaları arasında aşınma dönemi yaşanmış ve yöre röliyefli bir yapı kazanmıştır.

Demirköprü baraj gölü yakınlarında Akçaköy-Ocaklar köyleri arasında bir bazalt platosu vardır. Koni ve krater yeri aşınmadan dolayı saptanamamıştır. Tamamen 20-30m kalınlıkta bir lav akıntısı şeklinde olup bazı özellikleri ile 2. evreye bazaltik lavlarına da benzerlik göstermektedir (12).

Birinci evreye ilişkin en büyük plato ve alanda İbrahimağa köyü kuzeyinde Tavşantepe ve Bağ tepe lavlarının oluşturduğu platodur ve geniş bir alana yayılan lavlar en çok 60 m kalınlığa kadar ulaşmaktadır. Karakoca mahallesi yakınlarında bu volkanizmaya ilişkin tüfler göze çarparlar. Bu bölgedeki bazaltlar tipik altigen yüzlü soğuma yüzeyleri ile karakterize edilirler. Burgaz volkanitlerine ilişkin bazaltik lavların petrografik açıdan diğer iki evre lavları hiçbir ayrıcalığı olmadığından, tamamen benzerlik gösterdiğinden lavların petrografisi daha sonraki bir bölümde incelenecektir.

Lav akıntıları yer yer tüf ve aglomeralar ile bir arada görülür. Bazalt curufları ve aglomeralarda tane büyüklüğü farklıdır ve katman halindedir. Lav sıcaklığı ile pişmiş kesimlerde 2-3 m kalınlıkta bir kızıl pişme zonuna rastlanmaktadır. Lavların morfolojik görünüşleri plato şeklindedir. Burgaz volkanitleri yoğunluklarının ağır olması, kalınlıklarının düşük oluşu, bazalt curufu yığınları belirli sınırlar ile muhafaza edemeyişi nedenleri ile konu amacına cevap verecek nitelikte kabul edilmemiş ve numune alımına uygun bulunmamıştır.

2.1.2- *Elekçitepe volkaniti*

Kula volkanitlerinin ikinci evresinde oluşmuş lavlardan ve piroklastiklerden meydana gelmiştir. Birinci ve ikinci evre arasında oldukça fazla miktarda tersiyer çökelleri aşındığından röliyefte bir alçalma olmuş ve ikinci evre lavları daha alçak düzeylerde oluşmuşlardır. Olasılıkla 200 000-300 000 yıllık kabul edilir (12). Elekçi tepe volkanitlerini oluşturan volkan konileri ve kraterler daha az aşınmış ve daha iyi korunmuşlardır. İlk ve son volkanizma ürünlerinden farklı olarak BASE-SURGE varlığını bu evre volkanitleri içermektedir (19).

Base surge teriminin henüz anlamı bulunamamıştır. Bu nedenle şimdilik İngilizce karşılığını kullanmaktayız. Base surge depolanmaları, ender olarak bazı "maar" tipi volkanların yörelerinde görülen ve ilk bakışta akarsu ya da göl ortamında çökelmiş piroklastik depolanmalar izlenimini uyandıran oluşuklardır. Base Surge; yoğunluk akıntıları, sıg patlamalar buhar erüpsiyonlarının buhar- sıvı- katı ürünlerinin türbülen karışımı olarak oluşurlar. Depolanma akıntıları, yapılan incelemelere göre kriterlerde meydana gelmekte ve hızla yayılmaktadır. Bunlar kumulların eski hallerine benzer katman şekilleri yaparlar ve onlarca metrelik dalga boyuna sahip büyük ölçekli

ondülasyonlar sunarlar. Bu kalınca katmanlı sıralar yanal olarak sürekli zonlar veya düşük eğimli sinüzoidal dalgaya benzer ondülasyonlar içeren küçük dalga şekilleri gösteren katmanlama serileridir. Kalınca tabakalı volkanik detritikler olarak dalgalı şekillerle katmanlanma gösterirler. At nalı şekilli koniler volkanizmanın sık sık patlama faaliyetini sürdürdüğünün belirtisidir.

Birinci evre lavları altere olmuş, kırmızı ve açık pembe renkli olmasına rağmen, ikinci evredekiler sıkı dokulu ve gri-siyah renklidir. Elekçitepe volkanitleri 20 km boyunda bir alanda yayılmışlardır. Lav akıntıları ve bazalt cürufu yayılmaları büyük kütleler olarak göze çarpar.

İnşaat sektörü açısından değerlendirilmesi amacıyla Gökçeören köyü ile Kenger köyü arasında yol kenarında yer alan Uşak paftasındaki Koca Tepe mevkiindeki büyük ocaktan numuneler alınmıştır. Sonuçta bu malzemenin hafif yapı malzemesi olarak kullanılması olumlu sonuçlar vermektedir (11).

Elekçitepe mevkiindeki ikiz kriterden çıkan lavlar çok geniş bir alanda yayılmış olup her yöndeki yayılma Dereköyüne, Gediz nehrine, Kula vadisine kadar ulaşmıştır. Sandal-Saraçlar – Kavacık köyleri dolaylarındaki yayılma Neojen çökelmelerini ve temel metamorfizmaları örtmüştür. Base surge oluşumları bu yörede gözlenmektedir (12).

2.1.3- Divlittepe volkanitleri;

Kula volkanitlerinin 3. ve en son evresini oluşturan Divlittepe volkanitlerine ilişkin volkan konileri, kraterler ve lav akıntıları tamamen aktüel görünümündedir. Vadi içerisinde eski alüvyon çökelleri üzerinde akarak km.'lerce yol katetmiştir. 2. evre volkanlarında görülen yuvarlanmış şekiller, önemsiz yükseklikler ve üzerlerinde bir bitki örtüsü sunacakları yerde, tam tersine sanki yeni meydana gelmiş gibi tazedirler ve sert, sivri şekillerinden dolayı halk arasında "Divlit" adı verilerek diğerlerinden ayırtılmışlardır (12).

Yaklaşık 60 km² lik alanı kaplayan bu volkanitler üzerinde yürümek çok güçtür. Koyu siyah renk hakimdir. Lavların yüzeyinde oluşan gaz kaybı çok çabuk olmuş olmalıdır. Gaz boşlukları ve kabartılarını (Hornitos) çeşitli boyutlarda bazen de lav tünellerini içlerinde bulundurlar. Son derece akıcı bazaltlardan oluşmuşlardır. Bu nedenle çok uzun mesafeler kat etmişler, lav şelaleleri oluşturarak vadileri aşmışlar, aktıkları bütün vadilerin bütün girintilerine sokulmuşlardır. Lavlar, çok akıcı olmalarına karşın sahada bloklu lav görünümündedirler.

Bölgenin en batısında Demirköprü baraj gölünün batı yakasında Çakallar mevkiinde Divlit tepe ve Küçük Divlit tepe adlı iki kraterden çıkan lavlar ilk üç bölgeden çıkan lavlardan daha az bir yer kaplar. Bu bölgede lav akıntılarının yüzeylerindeki kabartılar, bugün baraj gölünün yüzünde küçük adacıklar oluşturmaktadır. Her bir kraterden, başlangıçta piroklastikler püskürtülmüş ve volkanizma suskunluk evresine girmiştir. Bu esnada, piroklastikler yağın yağmurla çevredeki gyanların kırıntıları ile karışıp "larhar"lar şeklinde etkin olmuşlar ve rastlantı sonucu bu çamurlar

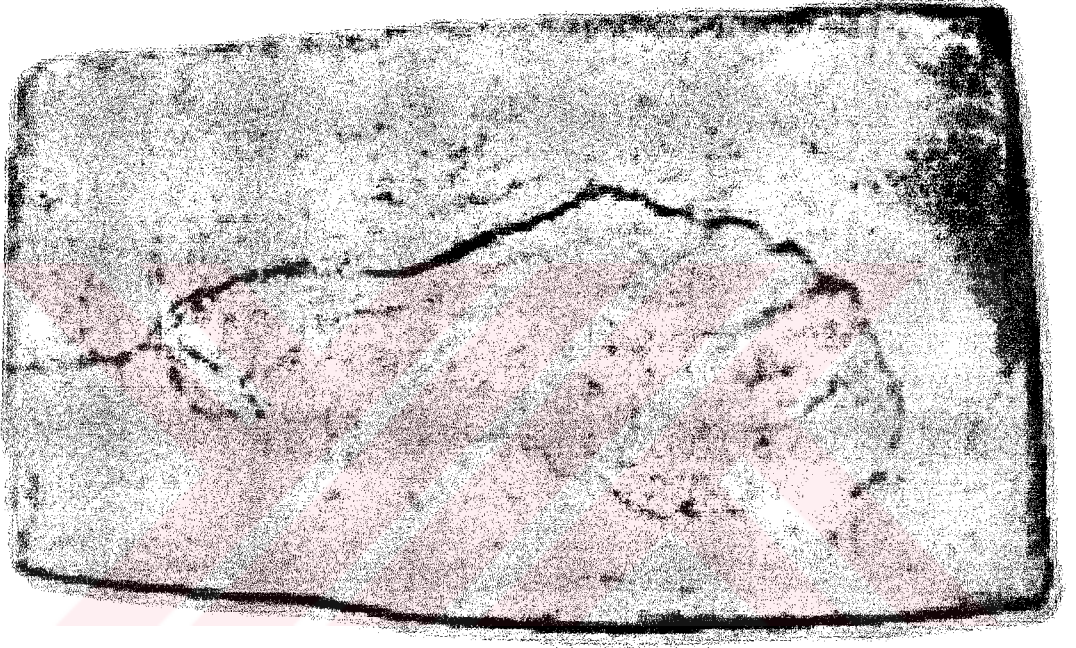
üzerinde o devirlerde yaşayan ilkel insanlar yürümüştür. Daha sonra kraterlerden gelen sıcak tüfler bu izlerin üzerinde akarak ve pişirerek zamanımıza değin korunmalarını sağlamıştır. İlk insan ayak izleri çok önemli olup 12 000 yıllıktırlar. Bu sonuca göre 3. evre volkanizmasının yaşının da 10 000-12 000 yıl olarak ortaya çıkmaktadır. Ayak izlerinin bulunduğu bu bölge pek çok araştırmacı tarafından ziyaret edilmiştir ve şu anda pekçok dünya müzesine götürüldüklerinden sahada izler kalmamıştır. Bu ayak izi Şekil 2.3 'de verilmektedir.

2.2. Kula Volkanitlerinin Petrolojisi

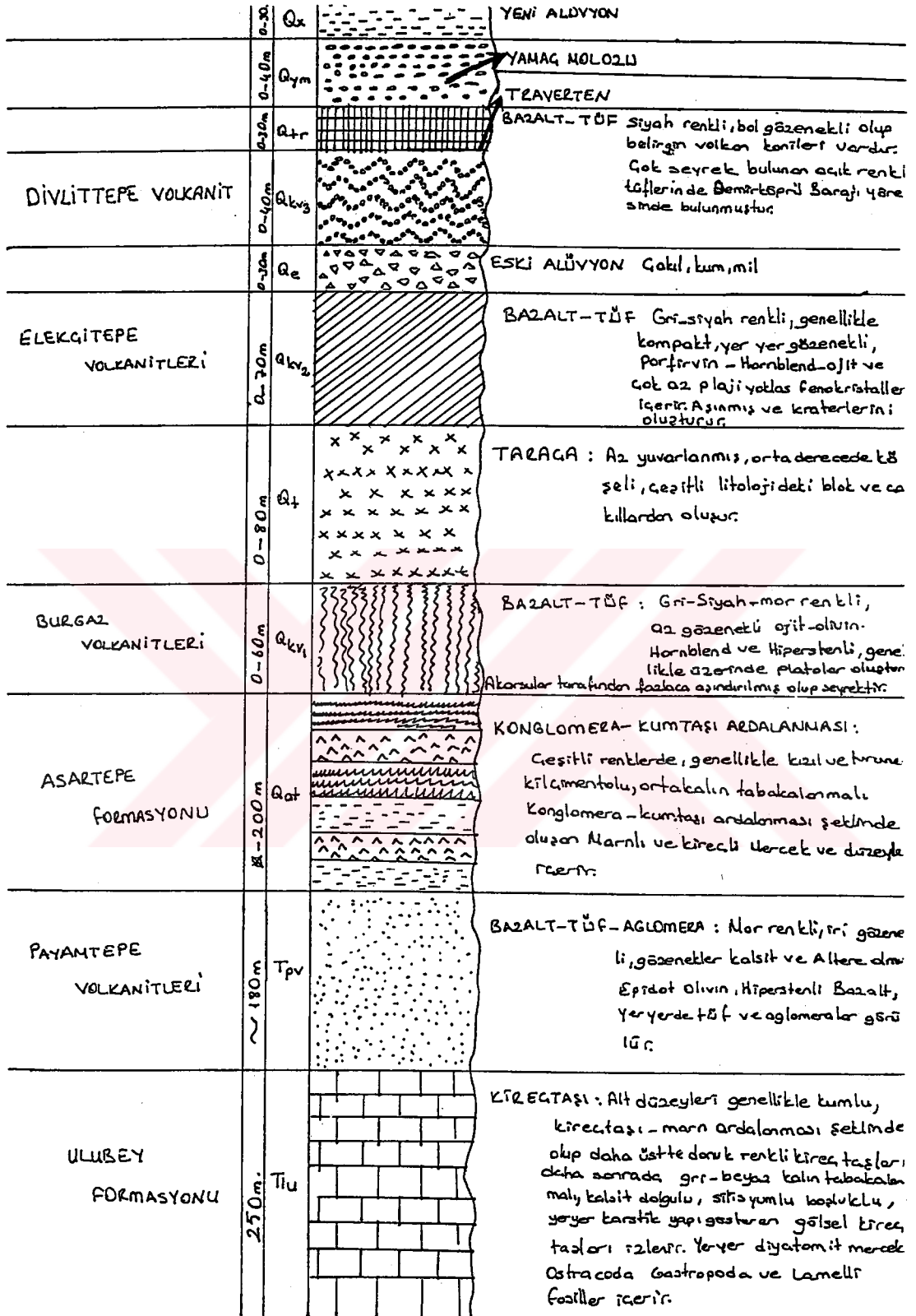
Petrolojik açıdan bu farklı yaşlardaki (1.1 milyon yıl; 200-300 000 yıl ve 12 000 yıl) her 3 evrenin de lavları arasında açık bir farklılık olmadığı saptanmıştır. Alınan fazla sayıdaki örneklerden yaptırılan ince kesitlerde yapılan çalışmalar sonucu her 3 evrenin bazaltlarının yer yer siyah, koyu gri, gri, kıvıllı renkli ve gözenekli oldukları, olivin,ojit horablend ve çok az da nefelin, lösit ve plajiyoklas fenokristalleri içerdikleri saptanmıştır. Hamur maddelerinde ise Plajiyoklas, ojit, olivin, ortoklas, volkanik cam ve opak minerallerin bulunduğu saptanmıştır.

Uzun yıllar önce Kula bazaltlarında petrolojik çalışmalar yapan Washington (19-20), Kula bazaltlarının özel bir önem taşıdığını saptayarak "Kulait" olarak isimlendirmiş ve Horblend, Nefelin, Yarı plajiyoklas ve Olivinli bazalt olduğunu belirtmiştir. Şekil 2.4.'de bu volkanitin sedimenter istifin sütun kesiti görülmektedir.

Ülkemizde, son yıllarda volkanitleri doğrudan konu alan çalışmalar başlatmış ve plaka tektoniği kuramının geliştirilmesi, özellikle Batı Anadolu'nun plaka tektoniği yönünden hayli ilginç olması, araştırmacıları volkanitlerde jeokimyasal araştırmalar yapmaya yöneltmiştir. Yapılan ve ileride yapılacak olan jeokimyasal çalışmalara katkıda bulunmak için Kula bazaltlarının her üç evresinden de toplam 19 örnek alınmış ve MTA Kimya laboratuvarların da ana element kimyasal analizleri yaptırılmıştır (12). Kimyasal analizlerde CO₂ klasik yöntemle, N₂O ve K₂O alev fotometresinde diğerleri X-Ray Floresans spektrometresiyle ölçülmüştür. Elde edilen kimyasal analiz sonuçları çeşitli parametrelerde grafiklere geçirilmiştir ve kimyasal yollardan volkanitlerin nitelikleri araştırılmıştır.



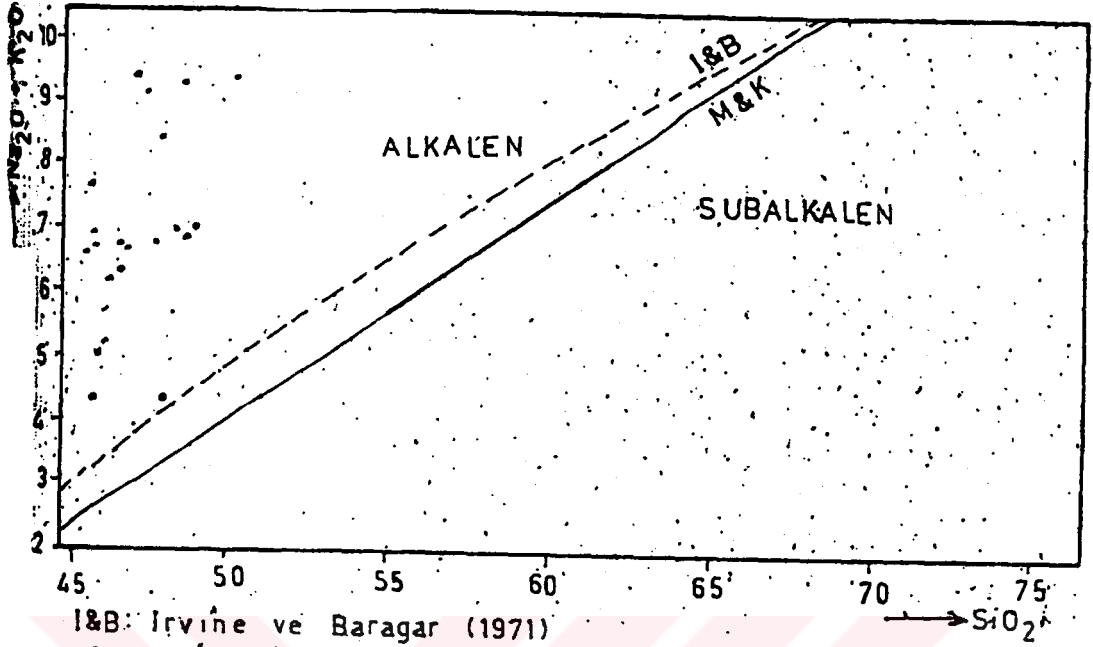
Şekil 2.3: Demirköprü Barajı Yakınlarında Bulunan İkel İnsanlara Ait Ayak İzi (15).



Şekil 2.4 ; Kula Alkali Bazaltik Curufun Volkano Sedimenter Sütun Kesiti.

Aşağıda Kula volkanitinin yapısını belirten diyagram ve indislerden bazıları verilmektedir (12).

- 1- Volkanitlerin SiO_2 ve alkali ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$) içeriklerine göre sınıflandırma yapıldığında (Şekil 2.5.) alkali nitelikli oldukları belirlenmiştir (22-23).
- 2- Bazaltların alkali nitelikli oldukları Rittmann diyagramlarında da ortaya çıkmakta olup Rittmann indislerinin 8-17 arasında olduğu (Şekil 2.6) hesaplanmıştır. Rittmann, bu indis; 4 değerinden küçük olduğunda kalselik, 4 değerinden büyük olduğunda ise alkalin nitelikli lavlar bulunduğunu saptamıştır. Bu durumda Kula volkanitleri 8-17 arasındaki Rittmann indisleri ile kuvvetli alkalin niteliktedirler (24-26).
- 3- Volkanitlerin SiO_2 ve MgO içeriklerine göre Aramaki diyagramları yapılmış ve Alkali trend ile uyumluluk sağladıkları görülmüştür. (Şekil.2.7) (27).
- 4- Kula Volkanitlerinin $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 içeriklerinin dünyadaki diğer bazı volkanik serilerle karşılaştırıldığında (Şekil.2.8- 2.9) daha çok Hawaii Alkali Trendi ile uyumluluk gösterdiği belirlenir (28).
- 5- Bazaltların ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$) ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ içeriklerine göre Miyashiro diyagramları (Şekil.2.10) yapılacak olursa Atlantik adalardaki volkanitler ve Asya kıtasındaki alkali volkanitler alanında yer aldıkları görülür (29).
- 6- Volkanitlerin Church sınıflamalarına göre petrografik açıdan "Bazalt" kesimine düştükleri saptanmaktadır. (Şekil.2.11) (30).
- 7- Kula Alkali Bazaltlarının, bizce kimyasal nitelikleri göz önüne alındığında en gelişmiş sınıflandırma olan Irvine ve Baragar sınıflandırmalarını yapabilmek için An-Ab-Or üçgen diyagramları yapılmıştır (Şekil.2.12) ve lavların bir kısmının sodik, bir kısmında Potassik oldukları saptanmıştır. Daha sonra, Irvine ve Baragara göre N.P.C (Normatif Plajiyoklas Bileşimi) ve N.C.I. (Normatif Rnk indisi) parametreleri göz önüne alındığından alkali sodik lavların Alkali Bazalt, Hawaiit ve Mujearit; alkali Potassik lavların da Trakibazalt olarak adlanacakları belirlenmektedir (32).
- 8- Volkanitlerin H de la Roche diyagramları da yapılmış ve lavların, kimyasal niteliklerine göre "Alkali Bazalt", "Tefrit" ve "Bazanit" olarak adlandırılacakları görülmüştür (Şekil.2.13) (31).

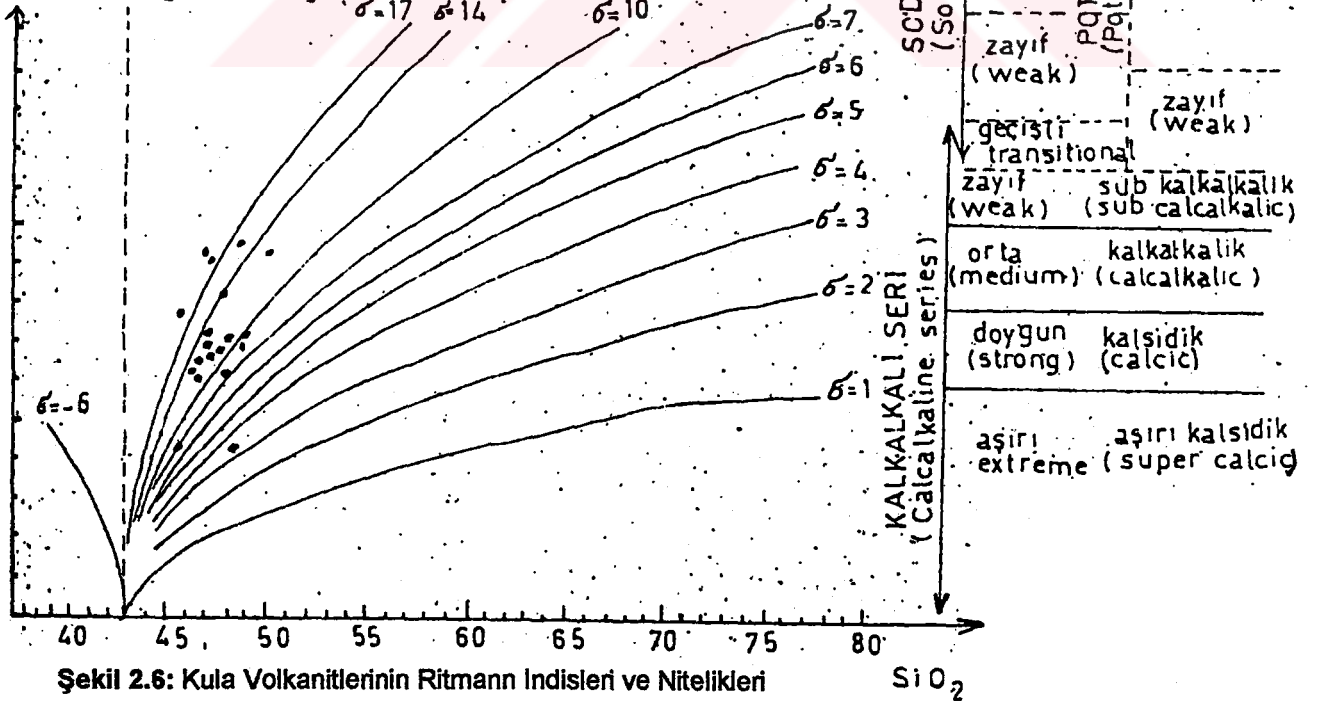


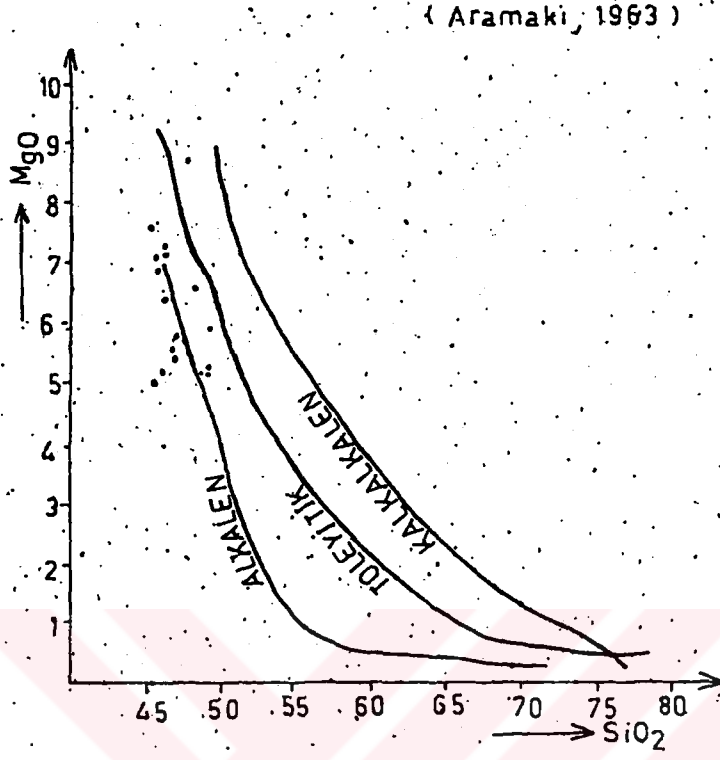
I&B: Irvine ve Baragar (1971)

M&K: Macdonald ve Katsura (1964)

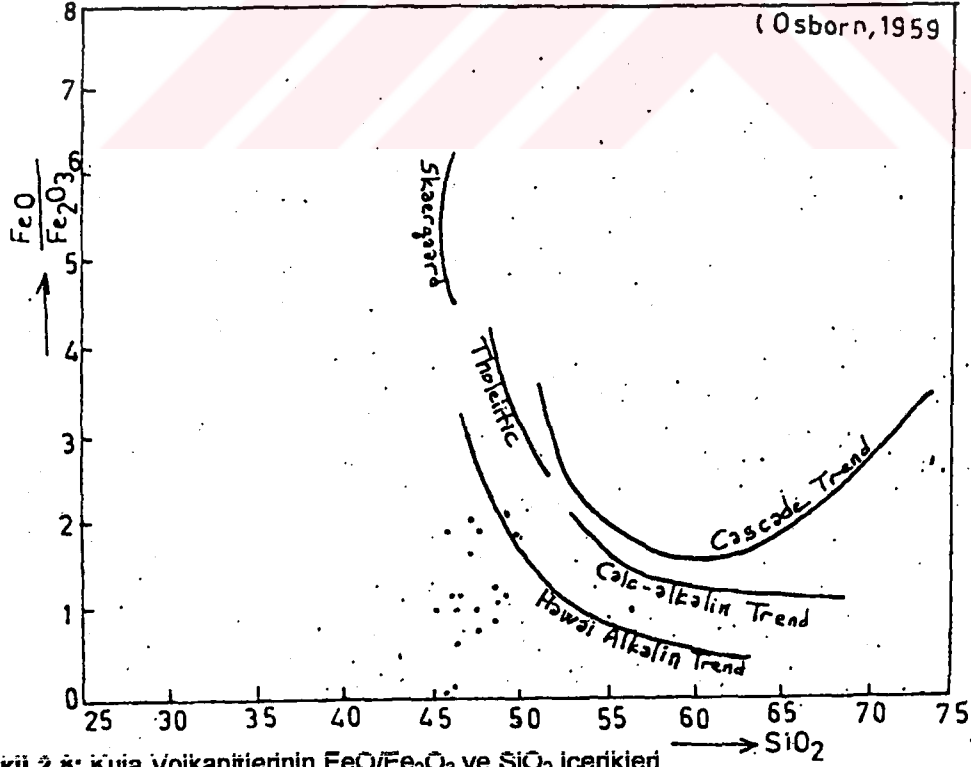
Şekil 2.5: Kula Volkanitlerinin SiO₂ ve Alkalen (Na₂O-K₂O) İçerikleri

$$\sigma = \frac{(Na_2O + K_2O)^2}{SiO_2 - 43} = \text{Rittmann serisi indisi}$$



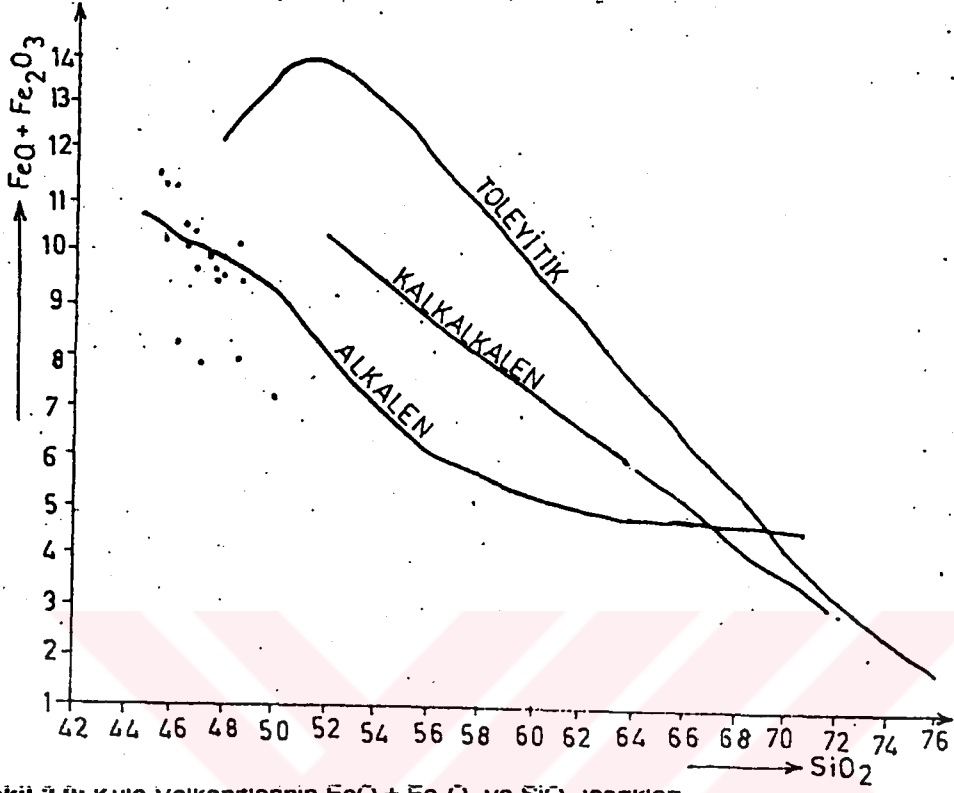
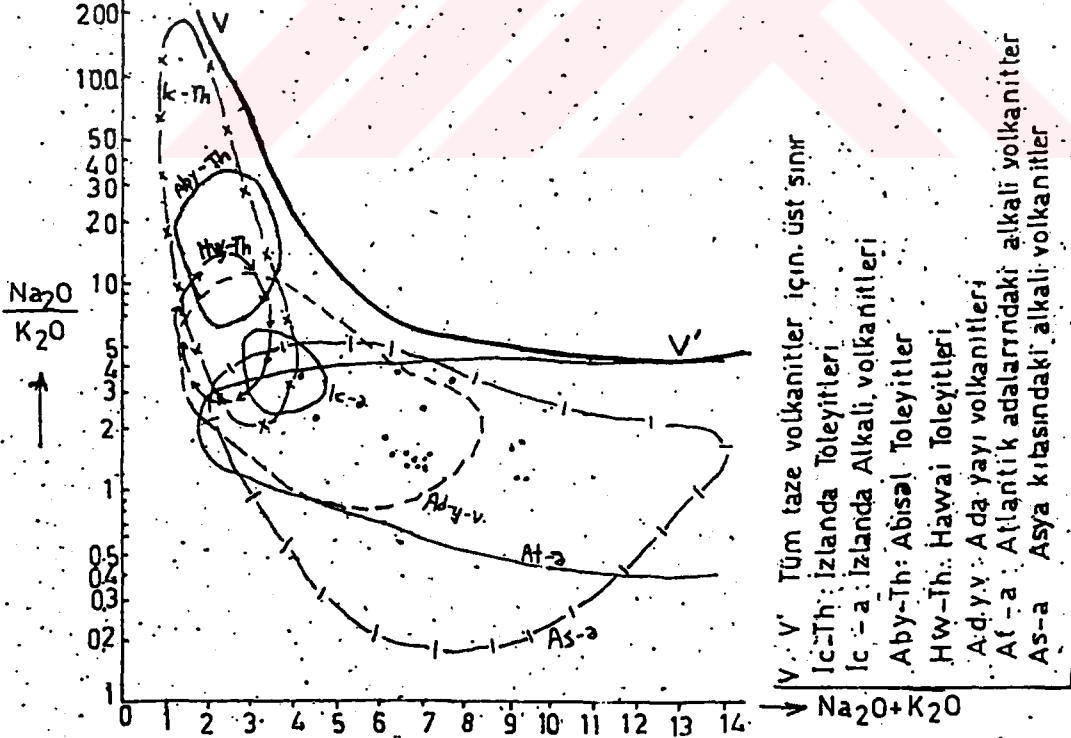


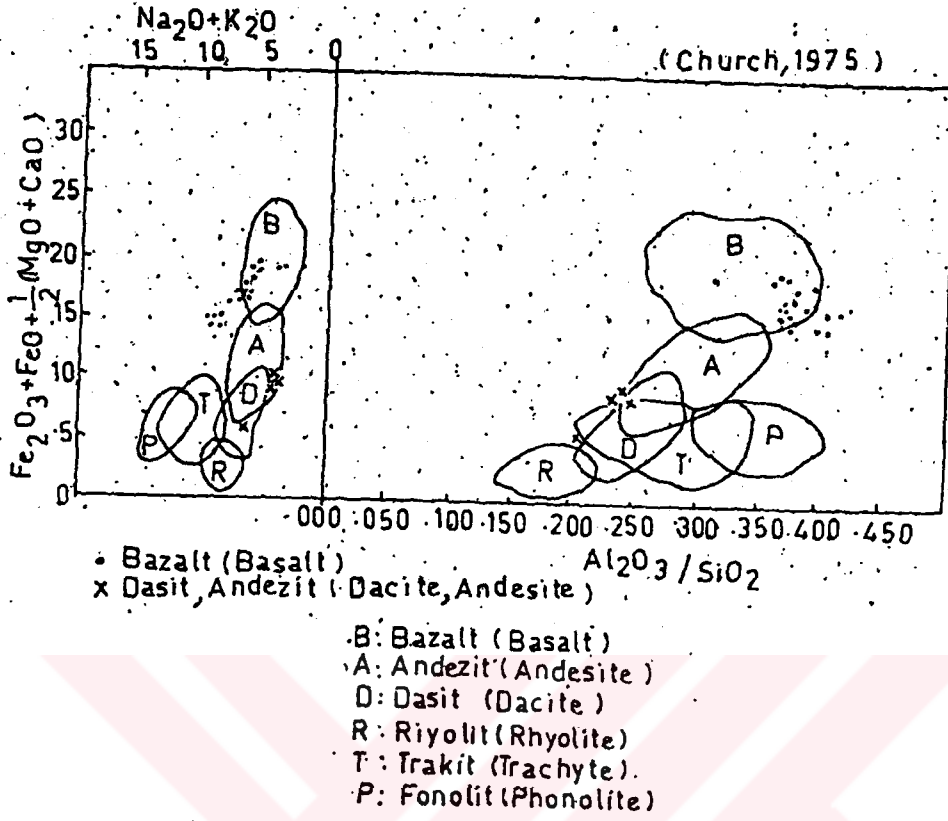
Şekil 2.7: Kula Volkanitlerin SiO₂ ve MgO İçerdiklerine Göre Aramaki Diyagramları



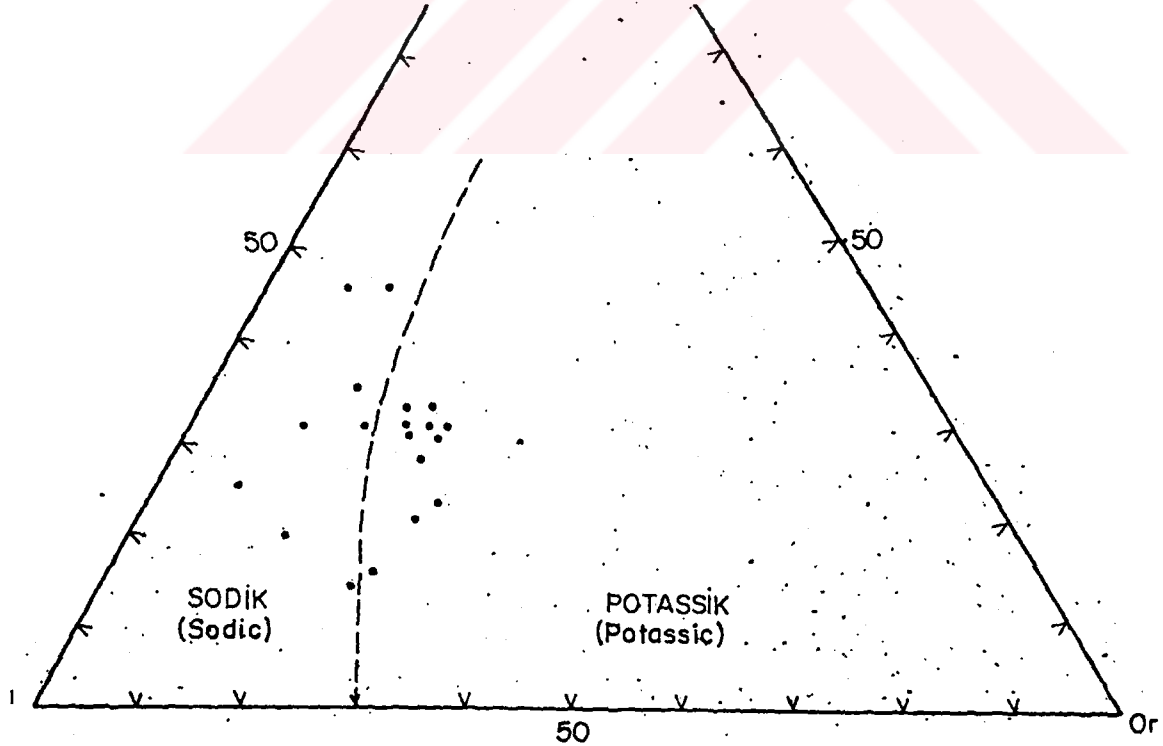
Şekil 2.8: Kula Volkanitlerinin FeO/Fe₂O₃ ve SiO₂ İçerikleri

(Aramaki, 1963)

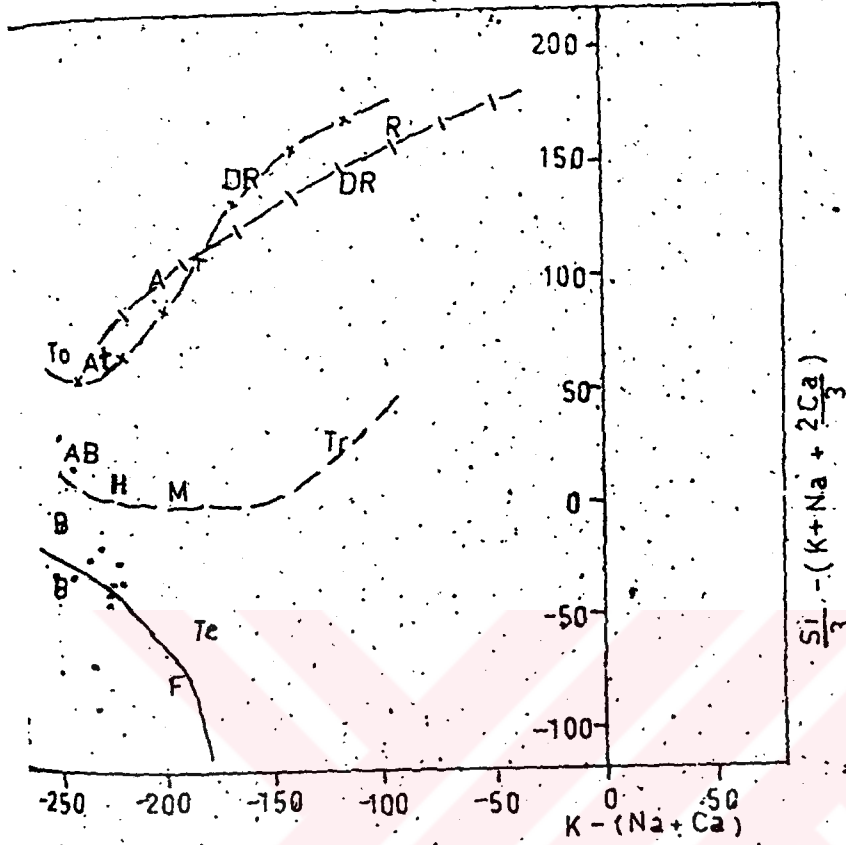
Şekil 2.9: Kula volkanitinin $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 içereniŞekil 2.10: Bazaltların $(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ içeriklerine göre Miyashiro Diyagramları



Şekil 2.11: Kula Volkanitlerinin Church Sınıflandırmaları.



Şekil 2.12: Kula alkali Bazaltlarının Irvine ve Baragar Sınıflandırmaları



F: Fonolit (Phonolite)

Te: Tefrit (Tephrite)

B: Basanit (Basanite)

AB: Alkali Bazalt (Alkalın Bazalt)

H: Hawaiiit (Hawaiite)

M: Mujearit (Mugearite)

Tr: Trakit (Trachyte)

To: Toleyitik (Tholeiite)

At: Andezit Toleyit (Tholeiitic Andesite)

DR: Dasit, Riyodasit (Dacite Rhyodacite)

A: Andezit (Andesite)

R: Riyolit (Rhyolite)

Şekil 2.13: Volkanitlerin H de la Roche Diyagramları

2.3. Kula Volkanitinin Kimyasal bileşimi ;

Kula volkanitleri üzerine bir çok kimyasal yapı analizleri yapılmıştır. Kuvaterner yaşlı Kula volkanitleri manto kökenli ve rift türü karakterize ederler. Bu taşlar Alkali Bazaltik lavlarla temsil edilmekte olup yapılan radyometrik yaş tayininde 1,7 milyon-25000 yıl arasında değerler elde edilmiştir (33-34). Kula volkanitleri, diğer tüm volkanitlerin kabuksal kökenli olmalarına karşın "Manto" kökenlidirler.

Buradaki alınan numunelerdeki yapısal analizleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Kula Volkanitlerinin Kimyasal Bileşimi (12-13).

	<u>Kula-I</u>	<u>Kula-II</u>
SiO ₂ %	48,407	48,032
TiO ₂ %	1,823	1,796
Al ₂ O ₃ %	18,397	18,730
Fe ₂ O ₃ %	7,972	7,668
MnO	0,141	0,138
MgO	4,589	4,806
CaO	7,949	7,588
Na ₂ O	5,461	5,951
K ₂ O	3,450	3,755
P ₂ O ₅	0,730	0,781
H ₂ O	0,22	0,190
<i>Toplam;</i>	99,398	99,311

2.4. Kula Volkanitinin Kullanım Alanları:

Manisa ili sınırları içerisinde oldukça geniş yaygınlığa ve büyük rezerve sahip olan tamamen bazalt curufu yığınları bulunmaktadır. Dış görünüşü ile yanmış taş kömürü atığına benzemektedir. Gevrek görünüme sahip olan curuflar irili ufaklı parçalardan ibarettir. Bazalt curufları kolayca parçalanabilen özellik gösterirler. Biriketçiler tarafından ufak parçalara getirildikten sonra kompres makinaları ile kalıplandığı bilinmektedir. Zayıf darbeler ile parçalara ayrılan curuf biriket, toprak yol, bataklık kurutucu, stabilize, çimento imali gibi işlerde kullanıldığını aydınlatan yöre ocaklarını halen muhafaza edilmektedir. Malzemeler büyük bir rezerve sahip olup ulaşım ve her mevsim işletme şartlarına müsaittir. Açık ve dozer işletmeciliğine uygundur (11).

İncelenen Kula volkanitlerinin yapı sektörü için elverişli olacağı düşünülmektedir. Teknolojik açıdan analizlerin yapıldığı malzeme (Bazalt curuf) bu volkanitlerden alınmış olup "inşaat sektöründe" tüketim hammaddesi olarak kullanılması uygun görülmüştür (11). Kula volkanitleri adı altında toplanan volkanizma ürünleri malzeme bazaltik lav akıntıları ve tafralardan oluşmaktadır. Kula'dan batıya doğru Demirköprü barajına kadar olan 30-35 km uzunlukta ve 10-15 km. genişlikte bir alan kapsayan volkanitler sık sık volkan konileri içermektedir (11).

Bu yöreden alınan numuneler üzerinde yapılan deneyler sonucunda yapı malzemesi olarak kullanılması için şu sonuçlar çıkarılmıştır (11, 34).

- Hafif yapı malzemesi imalinde hafif "agrega" olarak kullanılmaya elverişlidir.
- Puzolanik aktivite deneyi sonucunda, eğilme ve baskı dayanım değerleri standart değerlerden düşük olduğundan numune porland çimentosu katkı maddesi olarak kullanılmaya elverişli değildir.
- Bazalt curufu numuneleriyle beton yapım çalışması deneylerinde; normal beton fazla dayanım isteyen durumlarda, özellikle yük taşıyan yapı elemanlarında kullanılan önemli bir yapı malzemesi olabilir, buna karşılık ağırdır. Hafif betonlar belli bir dayanım için yoğunluğunun az olması istenilen durumlarda tercih edilen malzemelerdir. Bu curuftan elde edilecek hafif betonların başlıca avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

a-) Birim ağırlıkları tuğladan daha azdır. Bu nedenle hafif betonların yapıda kullanılmasıyla yapı ölü yükleri azalmakta, taşıyıcı elemanların kesitlerinde küçülme meydana gelmekte ve böylece malzemeden tasarruf edilmektedir.

b-) Hafifliği nedeni ile daha büyük boyutlarda prefabrik yapı elemanları yapımı mümkün olduğundan ekonomik açıdan ve işçilikten tasarruf edilmektedir.

c-) Hafif betonlar normal beton ve tuğlaya göre çok daha iyi ısı yalıtım malzemesidir.

d-) Bazalt curuf hafif betonda kullanılırsa yanında yapı malzemesi olarak bazı sanayi atıkları (yüksek fırın curufu, kömür cürufu, uçucu kül ve bu tez çalışmasında yapılan sanayi atığının adsorpsiyon ile arıtılmasında kullanılabilen curuf vb.) kullanılabilir.

3. ESER ELEMENT ANALİZİ

İnorganik ve organik numunelerde konsantrasyonu 100 mg/g olan elementlerin analizi olarak tanımlanabilen eser element analizi, uygun analitiksel teknikler kullanılarak ng/g ve pg/g seviyelerinde bile doğru ve kesin olarak tayin edilebilir. Ancak eser elementlerin çok düşük konsantrasyonlarında çeşitli matriksler den dolayı zorluklar çıkabilir (36).

3.1. Bilim ve teknolojiye İnorganik eser analizlerin önemi

Eser elementler atmosfer, yeryüzü, nehir, göl, deniz meteor, toprak, kaya gibi maddelerle, jeokimyasal ve kozmokimyasal (evrenle ilgili) çalışmalar çerçevesinde elde edilen bilgilere dayanılarak analiz edilebilir.

Eser elementlerin rolü biyolojik sistemlerde çok karmaşıktır. Eser elementlerin bir çoğu toksiktir, aşırı miktarlarda bulduklarında canlılarda çeşitli hastalıklara neden olurlar. Bu yüzden eser elementler, çevre çalışmalarına ilaveten biyoloji, tarım ve tıp bilimlerinde, atmosfer, içme suları, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında sık sık analiz yapılabilir. İnorganik eser analizler fiziksel bilimler ve endüstride de çok önemlidir. Bir maddede eser miktarda bile safsızlığın bulunması kimyasal özelliklere olduğu kadar elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklere de önemli etki eder. Petrol ve maden cevheri gibi ham materyallerdeki safsızlıklar üretim prosesi esnasında ürün oranının azalması ve katalizörlerin zehirlenmesi gibi sorunlara neden olmaktadır.

Endüstriyel atık gazlar ve sulardaki bazı eser elementler çevresel kirlilik kaynaklarıdır. Yüksek saflıktaki maddeler, biyolojik ve çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin birbiriyle olan ilişkilerinin araştırılması, bir numunedeki bulunan eser elementlerin dağılımı ve kimyasal formları hakkındaki bilgileri de sık sık gerekmektedir.

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

3.2. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı

Tarihte ilk eser element analizinin 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir (38). Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı 10^{-5} 'in altındadır (39).

1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır (40). Teknolojinin gelişmesiyle eser element konsantrasyonu aralığı da değişmiştir. 1940' a kadar 10^{-1} - 10^{-2} eser konsantrasyonu olarak bilinirken, bu aralık 1950 yılında Rodden (41) tarafından 10^{-3} - 10^{-5} ve 1965'te Alimarin (42) tarafından 10^{-6} - 10^{-8} olarak verilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser (43) tarafından

1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (parts per billion) tanımları verilmiştir. Minczewski konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır (44).

$$\begin{array}{ll} \text{Eser} \rightarrow \%10^{-1}-10^{-3} & \text{Mikro eser} \rightarrow \%10^{-4}-10^{-6} \\ \text{Ultramikro eser} \rightarrow \%10^{-7}-10^{-9} & \text{Submikro eser} \rightarrow \%10^{-10}-10^{-12} \end{array}$$

Genellikle en yaygın eser element konsantrasyon aralığı $\%10^{-2}-10^{-6}$ dir. $\%10^{-6}$ 'nın altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir (39).

3.3. Eser Element Analizinde Ayırma ;

Ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılma katsayılarının farklı olmasına dayanır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilir. Genel olarak eser element çözeltilmelerinde ayırma yöntemlerinin üç tür uygulaması vardır.

- Ana bileşenler numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır. Burada *makro-mikro* ayırma gözlenir.
- Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden uzaklaşırken ana bileşenler çözeltide kalır. Burada *mikro-makro* ayırma gözlenir.
- Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır. Burada ise *mikro-mikro* ayırma gözlenmektedir.

İlk basamak uygulamasına fazla rastlanılmamaktadır. Çünkü bileşen ayrılırken beraberinde eser bileşenleri de sürükleyebilir. Bu nedenle diğer iki uygulama, özellikle ikinci uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılan bir yöntemdir. Örneğin; deniz suyunda eser elementlerin uygun çözeltilere ayrılması, sodyumklorür gibi bir ana bileşen varlığında bile mümkün olmaktadır. Bu eser elementlerin analizinde yaygın olarak Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmaktadır.

Analiz sırasında analize etkileyecek maddelerin tutulması "maskeleye" yöntemi ile engellenebilir. Maskeleye, bileşen ortadan kaldırılmadan uygun bir reaktif ilavesiyle ara bileşenin tesirinin yok edilmesidir. Bir maskeleyici, çözeltideki bir bileşen ile seçici olarak reaksiyona giren ve böylece bu bileşenin analizin bozulmasını önleyen bir kompleksleştiricidir. Maskeleyeyi anlayabilmek için, istenilen analitik reaksiyon gerçekleştiğinde çözeltideki kimyasal dengeyi anlamak gerekir. Cheng (45) ve Hulanicki (46) ortama maskeleyici ilave edildiğinde dengenin hesaplanması için bir yöntem önermişlerdir. Bu sayede maskeleye reaksiyonu hakkında önceden yararlı teorik bilgiler edinmek mümkün olmuştur.

Ayrıca eser element analizlerinde kontaminasyon son derece önemlidir. Numunenin kirliliğini (tayin elementince kirlenmesi) veya tayin elementinin kaybı ihtimali nedeniyle, numunelere analiz öncesi uygulanacak her türlü işlem özenle yapılmalıdır. Çoğu örneklerde analiz edilecek

metal eser seviyede bulunduğundan küçük miktarlardaki kirliliğini bile bu eser bileşenlerin miktarına önemli ölçüde etki eder. Aynı şekilde adsorpsiyon, çökme gibi yollarla birkaç mikrogram element kaybı bile önemli ve ciddi yanlışlıklara neden olur. Deneylerde en önemli olan temizliktir. Temizliği çok iyi yapılmış olsa bile yine de potansiyel kirliliklere yol açar. Deneyde kullanılan kapların yapıldığı malzemenin seçimi de son derece önemlidir. Genellikle cam, kuartz, platin, polietilen, polipropilen ve teflon kullanılmaktadır. Robertson (55) yaptığı çalışmalarda en iyi eser element analizi için bu materyallerin azalan kullanılış sırasını şu şekilde vermiştir.

Teflon > polipropilen > polietilen > kuartz > platin > cam

Bu tür kirliliklerin analizinde, bu maddelerden yapılmış kapların birkaç gün destile suda bekletilerek bu suyun analizi ile anlaşılır. pH tayininde pH-metre kullanılıyorsa hidrojen elektrot, her ölçümde çok iyi temizlenmelidir. Ölçümler kısa zamanlarda yapılmalıdır. Gerekirse numune fazla miktarda ise içinden bir miktar alınır bu alınan kısımda ölçüm yapılarak sonuçlar kaydedilmelidir. Kayıpların en önemli sonuçlarından birisi tayin elementlerinin numune çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine adsorpsiyonudur (48-49). Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi karalı değildir ve hidrolize olurlar. Asidik çözeltilerde silisil asit çöker. Seyreltik çözeltideki çökelti genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asitlendirilse bile uzun süre karalı kalamazlar. Bu durum referans çözeltilerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltisinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir (50). Kalsiyum ve magnezyum için de benzer etkiler sunulmuştur (51). Kayıplar, seyreltik numuneleri hidroklorik asit veya nitrik asitle asitlendirerek, en azından birkaç saat için kontrol edilebilir. Stok standartlar yüksek konsantrasyonlarda (1000 mg/L gibi) olacak şekilde hazırlanmalıdır. Çalışma standartları, özellikle 1 mg/L'den daha seyreltik çözeltiler, günlük hazırlanmalıdır.

Adsorpsiyon, adsorbe eden yüzey alanı ile orantılı olduğundan, bu yüzeyin mümkün olduğunca küçük tutulması gerekir. Süzgeç kağıtları, çok büyük bir yüzey alanına sahip olduğundan, eser elementlerde adsorpsiyon kayıplarına ilaveten kirliliklerine de neden olabilir (55). Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler dahil, tayin elementince kontrol edilmelidir. Analitik saflıkta bile bazı reaktifler önemli ölçüde yabancı madde içermektedir. Özellikle tayin elementi de bu reaktiflerde çok az da olsa bulunabilir. Bu sonuçlar ise tayin sonuçlarının önemli ölçüde etkiler.

Eser elementlerin ekstraksiyonu yapılacaksa, şelatlayıcılar eser element bakımından kontrol edilmelidir. Şelat yapıcı reaktiflerin metallere karşı afinitesi yüksek olup, bunları temizlemek

zor olabilir. Bu etkenler dışında, laboratuvar ortamı ve çevredeki diğer toz potansiyeli de kirliliklere etkindir. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar hızla artar. Özellikle $\mu\text{g/L}$ seviyesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda sistematik hatalar çok önemlidir.

Inorganik eser analizlerinde, analitiksel kesin ve doğru sonuçların alınabilmesi, tayin edilecek eser elementin kayıplarının minimuma indirilmesine ve analitik proseslerle dış kaynaklardan gelebilecek olan kontaminasyonlara bağlıdır.

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

3.4. Eser Element Zenginleştirme Metotları

Birçok eser elementi analiz edilmeden önce, hem uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla ayırma (52-53) zenginleştirme (54) işlemleri uygulanır. Eser element analizinde ortamın etkisi söz konusu değilse ve eser elementlerin konsantrasyonları kullanılacak yöntemle göre yüksek bir değerde ise ortam analize uygundur. Eğer metal konsantrasyonu elementin tayin sınırınının 10 katından az ise zenginleştirme işlemi uygulanır. Zenginleştirme işlemi uygulandığında, numune kadar destile suya aynı zenginleştirme işlemi ve diğer prosedürler uygulanarak blank (kör) çalışması yapılmalıdır. Kör çalışmanın sonuçları analiz sonuçlarından çıkarılır.

Tayin edilecek maddenin bulunduğu ortama *matris* denir. Bir çok durumda, matris eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar. Bu ortamlarda kesin ve duyarlı sonuçlar alınamaz. Aynı zamanda eser element konsantrasyonu, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır. Eser analizlerde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine yakın olması gerekir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır;

- 1- Eser element konsantrasyonu artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 2- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilebilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
- 3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

- 4- Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Böylece doğruluk artar.
- 5- Bozucu etki gösteren matriks uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- 6- Seçimlilik artar.

3.5. Zenginleştirme Yöntemleri

Başlıca zenginleştirme yöntemleri şunlardır. ;

- Buharlaştırma
- Ekstraksiyon,
- Birlikte çökme
- Elektrolitik zenginleştirme
- İyon değiştirme'dir.

İyon değiştirme , suda çözünmeyen katı bir maddenin yapısında bulunan iyonları, temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir denge değiştirmesi olayına dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir.

3.6. Kula Kili Üzerinde Zenginleştirme;

Eser elementlerin Kula kili üzerine zenginleştirilmesi adsorpsiyon metodu ile mümkündür. Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına *adsorpsiyon* denir. Adsorpsiyon yöntemlerinde tutucu faz olarak farklı özelliklere sahip adsorbanlar kullanılmaktadır. Polar olmayan maddelerin adsorpsiyonunda adsorban olarak aktif karbon kullanılır. Yener ve arkadaşları (56), atıksulardaki fenol ve Klorofenollerin aktif karbona adsorpsiyonunu , Terzyk (57); paracetamol'ün aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunu, Considine vd. (58), 2-Methylisoborneol'ün aktif yüzeyli karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ayrıca El-Hendawy vd. (59), Jin-Wha Kim vd. (60) aktif karbon üzerine adsorpsiyon yapmışlardır. Polar maddelerin adsorpsiyonunda ise killer kullanılmaktadır. Ekinci ve arkadaşları (61), Sivrihisar sepiyolit kiline Cu, Co, Ni gibi eser elementlerin adsorpsiyonunu ve zenginleştirilmesini, Sabah vd (62), Sepiyolit türü doğal killeri üzerine anorganik iyonların adsorpsiyonunu, Başsarı (63); uranyumun Tokat bentonitine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aykıl vd (64-65), Aytaş (66) Zeolit X ve kreselgurh türü killeri uranyum adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aslani vd. (67), Toryum'un ipek ipliklerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Wang (68), Bakır II 'yi piritte, Khaodhiar (69) Cu, Cr ve As 'i çeşitli killere, Yoshizuka (70), Co (II) ve Ni (II)'yi Cyanex-272 tür reçinelere adsorpsiyonunu incelemiştir.

Abusafa vd.(71), Bigadiç kilinoptilolit ile dolgulu kolonda amonyum ve sezyum iyonlarının tutulmasını incelemiştir. Güray (72), kurşunun sudan kilinoptilolit ile tutulmasını incelemiştir.

Kaynar (73), bakır (II)'yi kula volkanik kiline adsorpsiyonu incelemiştir. Kaynar (74), endüstriyel atıklardaki kirlilikleri Kula kili ile kolon yöntemi ile giderilmesi üzerine çalışmıştır. Koçak (75), Kurşun'un Kula volkanitine adsorpsiyonunu incelemiştir. Aycan, Kaynar vd. (76), doğal materyallerden Kula kili ile uçucu kül olan Soma Termik Santrali atıklarına bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Adsorpsiyon yöntemini uygularken iki metod uygulanır.

- Batch (Çalkalama) Metodu
- Kolon Metodu

3.6.1 Batch (çalkalama) Metodu:

Bu metotta belli miktar numune çözeltisine (uygun pH'ta) belli miktardaki alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti ilave edilerek karışım, belirli süre çalkalama işlemi uygulanır. Reaksiyon bittikten sonra adsorban süzülerek ayrılır ve çözeltideki kalan iyon miktarı analiz edilir. Böylece çözelti içindeki istenilen iyonun değişimi gözlenmiş olur.

3.6.2. Kolon Metodu:

Analitik uygulamalarda daima kolon metodu tercih edilmektedir. Adsorpsiyon kolon içindeki dolgu maddesinde gerçekleşir. Bu metotta, numune çözeltisi, uygun pH'ta dolgulu kolondan geçirilir. Adsorban tarafından tutulan iyonlar, çözeltiden ayrılmış olur. Çözelti stok çözelti ile karşılaştırılması ile adsorbe olan iyon ve miktarı bulunabilir. Bu metotta alıkonma, batch metoduna göre daha yavaştır. Ancak adsorban tanecik büyüklüğü azaltılırsa, akış süresi uzayacağından adsorpsiyon daha iyi verim vermektedir.

4. BAKIR BİLEŞİKLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

4.1. Bakır

İnsanoğlu tarafından ilk kullanılan metal olan bakır, tarih öncesinde olduğu gibi, günümüzde de önemini yitirmeyen maddelerden biridir. Bakırın insanlık tarihinde kullanılması çok eski çağlardan başlar. İnsanlar bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi 11 milyon tonun üzerine çıkan bakır, en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir (77).

Elektrik ve ısı iletkenliğinin çok yüksek olması, tel ve levha haline gelebilmesi, yumuşaklığı nedeniyle kolayca dövülüp şekillendirilebilmesi, aşınmaya karşı dayanıklılığı, parlaklığı ve güzel rengi, birçok metalle önemli alaşımlar yapabilmesi, soğuk hava makina ve teçhizatında ve dış kaplamalarda bakırın kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara ilaveten bakırın kaynak işlerinde, metalurjide ve bronz üretiminde önemli yeri olup; endüstride demir ve alüminyumdan sonra en çok tüketilen maddelerden birisidir. Bakıra olan devamlı talep artışı endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılıdır. Bakırın endüstrileşme ve makinalaşmadaki yeri artık tartışmasız kabul edilmiş olup, geçen 10 yılda Tayland'ın ihtiyacı dört kat ve Güney Kore'nin üç kat artmış Çin'deki talep patlama noktasına gelmiş durumdadır. Gelecekte de Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkelerinin bakıra olan taleplerinde önemli artışlar olacağı tahmin edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg'dır. Bu rakam az gelişmiş ülkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir (77).

Dünya görünür bakır cevheri rezervlerinin, Cu içeriği olarak 650 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin 2000 yılı yüzde dağılımı Tablo 4.1 ve ülkelere göre dağılımları da Tablo 4.2'de verilmiştir.

Dünya görünür bakır rezervlerinin halen 340 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. U.S. Geological Survey, dünya (görünür + muhtemel + mümkün) rezervlerini 1,6 milyar ton olarak tahmin etmektedir. Ayrıca okyanus diplerindeki manganez yumrularında da 690 milyon ton bakır potansiyeli bulunmaktadır. Dünya bakır rezervlerini porfiri, volkanogenik masif sülfür ve sedimanter bakır yatakları oluşturur.

Dünya'da bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olduğu (77) görülmele beraber, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelen madendir. Bu bakımdan günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, bakır yatağı bulma olasılığı yüksek olan Şili, Peru, Meksika ve Uzak Doğu Ülkeleri gibi ülkelerde büyük miktarda arama yatırımları yoğunlaşmıştır (77).

Bugün dünyada tüketilen bakırın yarısı elektrik endüstrisinde, %15'i inşaat, %15'i makine, %10'u otomobil, uçak, gemi endüstrisinde, %5'i ev eşyaları yapımında ve geri kalanı da tarım ve diğer endüstri dallarında kullanılmaktadır.

Tablo 4.1: Dünyada Bakır Rezervlerinin Dağılımı (78)

	% Pay
Sanayileşmiş Ülkeler	24
OECD	26
BDT ve Doğu Avrupa	16
Gelişmekte olan Ülkeler	34
Toplam	100

Tablo 4.2: Dünya Bakır Rezervleri (Cu içeriği) (Milyon Ton) (78).

ÜLKELER	REZERV	BAZ REZERV
A.B.D.	45	90
Avustralya	7	23
Kanada	10	23
Şili	88	160
Çin	18	37
Endonezya	19	25
Kazakistan	14	20
Meksika	15	27
Peru	19	40
Macaristan	20	36
Rusya	20	30
Zambiya	7	13
Diğer Ülkeler	50	105
DÜNYA TOPLAMI	340	650

4.2 Bakırın Tarihçesi ve Özellikleri

Bakır, insanlığın günümüz teknolojisine ilerlemesine büyük katkıda bulunmuştur. İlk insanlar, doğada saf buldukları bakır döverek sertleştirmişler ve dayanıklı kaplar, keskin uçlu aletler ve silah yapımında kullanmışlardır. En eski bakır eşyaların, MÖ. 4500 yıllarında yaşamış olan Keldanilere (Chaldean) ait olduğu anlaşılmıştır. Bakır izabe prosesinin de MÖ.3500 yılında Elam'da (Basra körfezi kuzeydoğusu) başladığı tahmin edilmektedir. Bakır Çin'de MÖ.2500 yılında kullanılmış ve MÖ. 2250'de bronz döküm yapılmıştır.

Türkiye'de bakır madenciliği ve metal bakır üretimi MÖ.2000 yıllarında Ergani'deki yatakların Asurlar tarafından işletilmesi ile başlamıştır. Osmanlı ise 1850'de madenlerin idaresini üzerine almıştır. 1915 yılında savaşlar nedeniyle duran üretim Cumhuriyet devrinde 1924 yılında Ergani'de üretime yeniden başlamıştır. Türkiye'deki ikinci bölge ise Murgul'dur. Buraları daha sonra 1935-1936 yıllarında işletmeleri Etibank'a geçmiştir. İlk blister bakır 1951 de üretilmiştir. Daha sonraları, Osmanlılar tarafından ilk olarak işletilen Küre ve Espiye'de günümüzde tekrar önem kazanmıştır. Ayrıca Çayeli, Siirt-Madenköy, Gümüşhane bölgeleri ile Doğu Karadeniz bölgesinin birçok yerinde eskiden üretim yapıldığını gösteren kalıntılara rastlanmaktadır. Bunların bazıları tekrar faaliyete geçmiştir.

Bakır doğada, büyük bir bölümü sülfür mineralleri, az bir bölümü oksit mineralleri ve pek azı da metal halinde bulunur. Bakır üretiminde önem kazanmış mineralleri; *kalkopirit, malahit, azorit, kalkosin, kovellin ve bornittir*. Çeşitli fiziksel şekillerde piyasaya sunulan bakır, elektroliz yolu ile elde edilen %99,9 - %99,95 saflıktaki elektrolitik bakırdır. %99 saflıktaki ham bakıra ise '*blister bakır*' adı verilir.

Günümüzde metal bakır, sülfürlü cevherlerden, konsantrasyon, izabe ve rafinasyon yöntemleriyle, oksit cevherlerinden ise sementasyon veya elektroliz yöntemlerini kullanarak liç çözümlerinden elde edilmektedir. Bakır için en geniş ticari sınıflama rafinasyon metoduyla ilgili-dir. Rafinasyondan sonra bakır, elektrolitik veya "fire refined" bakır diye sınıflandırılır. Elektrolitik bakır elektroliz yoluyla rafine edilip, yeniden eritilen ve ticari olarak dökümü yapılan bakırdır.

Metalin içerdiği oksijeni kontrol etmek için kullanılan metotlara göre, ticari bakır başlıca üç sınıfa ayrılır ; 1) Tough-pitch bakır (elektrolitik rafinasyon veya ateş tasfiye işlemlerinden sonra çeşitli dökümleri yapılan ve belli oranda oksijen içeren bakır), 2) Oksijenden serbest olan bakır 3) Deokside bakır.

Bakırın tabiatta bulunan en önemli mineralleri ve % bakır oranları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

TABLO 4.3: Önemli Bakır Mineralleri ve %Cu Miktarları (79).

Mineral Adı	Formülü	%Cu Miktarı
Aruzit	$2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	28,63
Bormit	Cu_5FeS_4	63,31
Bokantrit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,19
Kalkosit	Cu_2S	79,87
Kalkopirit	CuFeS_2 veya $\text{Cu}_2\text{SFe}_2\text{S}_3$	34,6
Krizokolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,18
Kovellit	CuS	66,49
Kuprit	Cu_2O	88,81
Erargit	Cu_3AsS_4 veya $3\text{Cu}_2\text{SAs}_5\text{S}_5$	48,41 - 27,07
Malahit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,46
Tetrahedrit	$\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_3$	39,41 (As alınarak 52,69)
Tennantit Serileri	$\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_3$	39,41 (Sb alınarak 46,65)

Bu minerallerdeki bakır çok defa diğer metallerle örneğin gümüşle yer değiştirdiğinden ve kükürt yerine arsenik, antimon, selen ve tellür de girdiğinden, mineralin bakır içeriği teorik formüllere karşılık gelmez. Bu mineraller içerisinde en önemli olanlar sülfür mineralleridir. Dünya bakır ihtiyacının %90'ı sülfürlü filizlerden üretilmektedir.

4.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır oldukça ağır bir metal olup, endüstride ortalama yoğunluğu 8,9 g/mL kabul edilir. Erime noktası yüksek K.N. ise 760 mmHg basıncında 2595 °C 'dir (Tablo 4.4). Bakır, dövülerek şekillenebilen, çekmeye karşı dayanıklı, manyetik duyarlılığı bulunmayan, çeşitli metallerle alaşım yapan, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip bir madendir. Bakır periyodik sistemin birinci yan gurubu (29,47,79 Atom No'lu elementleri) "Bakır Grubu Metalleri" diye adlandırılan elementlerden biridir. Bunlar bakır, gümüş ve altındır.

Bakır, doğal olarak kendine has belirgin rengi olan metallerden biridir. Çözeltilerden çökelen bakır tozu kahverengi, mavi ve parlak kırmızı, film derecesine inceltilmiş bakır yeşilimsi, erimiş bakır altın sarısı veya su yeşili renginde, bakır buharları ise yeşil renktedir

Tablo 4.4 ; Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri [78]

<i>-Kimyasal Özellikleri</i>		<i>-Fiziksel Özellikleri</i>	
Simgesi	Cu	Yoğunluğu	8,89
Atom No.	29	Sertlik der.	25-3
Atom Ağır.	63	Erime Nok.	1083 °C
Değerliği	I-II	Kaynama Nok	2300 °C
		Ergime ve Don.Nok.	43 Kcal/kg
		Kristal Şekli	Kübik
		Isı iletkenliği	0,938 Cal/mxs
		Spesifik direnci (20 °C'de)	0,0178 Ohm/mm ² m
		Elektrokim. Eşdeğerliği	0,3294 mg/A.S.

Bakır, saf su ve kuru havadan etkilenmez. Fakat nemli hava ile temas ederse yüzeyinden karbonat yeşili (bazik bakır) oluşur. Oksitlendiğinde siyahımtırak Cu₂O tabakası ile kaplanır. Her iki halde de hava geçirmeyen bu iki tabaka koruyucu bir rol oynayarak metalin aşınmasını önlemiş olur.

Bakır kimyasal olarak pek aktif değildir. Kükürt ve kükürtlü bileşimlere karşı dayanıklı değildir. Asitlerin çoğunda eriyerek bakır tuzlarını oluşturur. Çeşitli bileşiklerin yanında metallerle alaşım yapar. Bakır ve alaşımları kaynak ve lehimle birleştirebilirler. Ayrıca bakır, metal üzerine mekanik yolla kaplama yapılabilir.

4.2.2. Bakırın Alaşımları

Bakır ve alaşımlarını büyük ölçüde endüstriyel malzeme grubu oluşturur. Bunun nedeni, alaşımların korozyona dayanıklı olmaları, sıcakta ve soğukta iyi izlenebilmeleri, renklerinin güzel oluşu, iyi fiziksel özelliklere sahip olmaları ve elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek oluşudur.

Endüstriyel önemi en fazla olan alaşımlar pirinçler, kalay bronzları, alüminyum bronzları , nikel gümüşleri ve küpro-nikel alaşımlarıdır (Tablo 4.5). Bakır alaşımları, genel olarak, işlenebilir ve döküm alaşımları olmak üzere iki esas grupta incelenirler. Alaşımlar elementlerin beraberce eritilmesinden elde edilirler ve daha sonra istenilen şekiller verilir.

Safsızlık olarak bulunan elementler Ag, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Fe, Co, ve Ni'dir. Bunlardan bazıları amaçlı olarak da ilave edilirler. Oksijen de bu sınıfa dahildir. Deoksidan olarak katılan elementlerin başında P ve Si gelir. Li, Al, Mg, Ca, Ba, Sr ve B'da bu sınıfa dahildir. Fakat bunlar ticarete az kullanılır. Elementlerin bazıları çeşitli amaçlarla da ilave edilebilir. Örneğin; silisyum deoksidan olarak katıldığı gibi istenilen mekanik özellikleri taşıması içinde ilave edilebilir.

Tablo 4.5 ; Bakırın Önemli Alaşımları (79).

<i>Alaşımların Adı</i>	<i>% Bileşimi</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Kullanıldığı Yerler</i>
Pirinç	63 Cu, 37 Zn	Parlak sarı ve kolay işl.	Boru, Tel, Süs eşyası
Bronz (Tunç)	70-95 Cu, 5-30 Zn	Sert ve Kırılgan	Çan, Reflektör kapl.
Silisyum Tunçu	98 Cu, 2 Si	Tel Haline gelebilme	Telgraf Telleri
Mangonin	84 Cu, 12 Mn, 4 Ni	Elektriği az iletme	Direnç Telleri
Nikel Gümüşleri (Alman Gümüşü)	5-20 Zn, 10-30 Ni, 1-10 Pb, 0.6 Sn, 0.3 Fe, 0- 1.5 Si ve 0.25-1 Mn	Beyaz Renk	Süs ve ev eşyası yapımı

4.2.3. Bakırın Bileşikleri

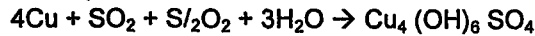
Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 oksidasyon basamaklarında bulunur. Bakır (I) bileşiklerine küpro bileşikler ve bakır (II) bileşiklerine küpri bileşikler de denir. Bakır (I) bileşikler, gümüş ve altın bileşikler ile benzerlik gösterirler ve bunlardan suda çözünenler, Cu^+ iyonunun Cu^{2+} ve metalik bakıra dönüşmesi sebebiyle kararlı değildirler.

Sabit bakır (I) bileşikler, ya suda çözünmeyen ve kovalent bağları içeren kristalize bileşikler ya da koordinasyon bileşiklerindedir. En önemlileri suda çözünmeyen halojenlerle, siyanür, oksit ve sülfürdür. Halojenlerle alkali halojenür çözeltilerinde kompleks oluşturarak çözünürler.

Bakır (II) tuzları, genel olarak suda çözünürler ve çözeltileri yeteri derecede seyreltik olmak şartı ile mavi-yeşil renktedirler. Bakır (II) sülfür bileşiği suda çözünmez. Bakır, bazik bakır halojenürler, karbonatlar, sülfatlar, fosfatlarda bulunur. Bu bakır (II) bileşikler bazik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda bir dereceye kadar oksijen ve hidroksit köprüleri oluşturarak polimerize olabilirler. Rutubetli havada bırakılan bakır metalinin rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik karbonattan $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ oluşan koruyucu bir tabaka ile kaplanır.



Havadaki kükürtdioksit bakır metali ile birleşerek $Cu_4(OH)_6SO_4$ olan bazik (yeşil renkli) bakır sülfatı oluşturur.



Bakır (II) oksit, redresörlerde alternatif akımı doğru akıma çevirmede kullanılır. Bakır II oksit aynı zamanda kimya laboratuvarlarında oksitleyici olarak kullanılır.

Bilinen pek çok bakır bileşiği içinde sadece birkaç tanesinin ticari önemi vardır ve endüstride özel olarak imal edilirler. Bunların en önemlileri olan ($CuSO_4$), susuz olduğu zaman

beyaz renkte ve normal ticari şekli pentahidrattır. Kimyasal bileşimi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olup, %26 oranında Cu içerir, mavi renklidir, halk arasında Göztaşı olarak bilinir. Göztaşı tarım alanında çok yaygın olarak kullanılır. Zirai mücadelede özellikle bağcılık ve meyvacılıkta fungusid (Alg öldürücü) olarak kullanılır. Bakır sülfat'ın önemli bir kullanma alanı da flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü mineralleri aktive etmesidir.

Bakır sülfat, her ne kadar tarımda ve hayvancılıkta; özellikle domuzlara uygulanan gelişimi hızlandırıcı bir diyetin içerisinde kullanılmaktaysa da insanlar için çok düşük dozlarda bile, son derece toksik bir kimyasaldır. Cilt, konjunktiva ve mukozalara temas ettirmemeye özen gösterilmelidir. Çözeltinin hazırlanması esnasında, eldiven, maske gibi koruyucular kullanılmalı ve içilmemelidir. Kan damlası, bakır sülfat çözeltisine damlatıldığında, bakır protein kılıfı ile çevrilir ve bu kılıf, damlanın dağılmasını engellerken, kanın spesifik yoğunluğunun da herhangi bir değişikliğe neden olmaz (81).

Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları Tablo 5.3. 'da verilmektedir.

Tablo 4.6. ; Bakır Bileşikleri ve Kullanma Alanları [80]

ADI	YAPISI	KULLANIM ALANLARI
Bakır Sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarımsal ilaçlama, flotasyonda aktivatör, boya imalinde, antiseptik olarak
Bazik kuprit Asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak
Bazik kuprik karb.	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Boya ve seramik, Tarımsal ilaçlama, hammad.
Bordo bulamacı	$3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarımsal mücadele
Kuproklorür	CuCl	Kimya sanayinde katalizör, Sabun ve Yağ'da yoğunlaştırıcı
Bakır siyanür	CuCN	Galvanoplasti, Katalizör, haşere ilacı
Kuprik Klorür	CuCl_2	Boya tesbit edici, altın ve gümüş tasfiyesi, civa üretimi, demire cila yapımında
Bakır nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Galvanoplastik, Katalizör, Haşere ilacı
Kupro Oksit	Cu_2O	Bakır tuzları üretimi, seramik, galvanoplastik, tarımsal mücadele, boyaların bozulmasına karşı.
Kuprik Oksit	CuO	Sun'i elyaf, seramik, katalizör

Yaygın olarak kullanılan bakır borularda içinden geçen sıcak su, toksik bir madde üretir. Boru iç yüzeyinden ayrılan metal parçalar; akciğer rahatsızlıklarına neden olmaktadır. Bakır boru tesisatında 10-12 saat bekleyen su, içme suyu özelliğini yitirmektedir (82). Günlük yaşantıda kullanılan bakır kaplar ise, ısıyı çok iyi ileten bir metal olması nedeniyle pişirme kabı olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. Saf bakır çok yumuşaktır. Bu nedenle diğer metallerle alaşım halinde kullanılır. Bakır çok çabuk lekelenir. Uzun süre açıkta bırakılırsa üzerinde siyahımsı yeşil bir renk

oluşur. Bu, bakır karbonattır. Bu tabaka ovularak giderilebilir. Ancak böyle bir kaptaki pişirilen yemeğin kusturucu etki yaptığı görülmüştür. İnsan organizması bir miktar bakırı metabolize edebilir. Ancak fazlası, özellikle çocuklarda zararlıdır. Hindistanda bebeklerde görülen sirozun nedeninin, kalaysız bakır kaplarda kaynatılan sütte kaynaklandığını bildiren araştırmalar vardır (83). Bakır kaplar bu nedenle kalaylanmaktadır. Kalayın zamanla dökülmesi bakır kapların kullanımını azaltmıştır. Bazı gözlem ve araştırmalar, gelişigüzel kalaylanan kaplardan yemek içerisine sağlık için zararlı kurşun gibi maddelerin karışabildiğini göstermiştir. Bu nedenle sokaklarda kalaylatılmış veya kalayları yer yer dökülmüş bakır kaplar yemek pişirme ve saklama için uygun değildir (83).

4.3. Sularda ve Toprakta Bulunan Bakır Kirliliği.

Nehirlerdeki bakır kirliliği günümüzde had safhadadır. Maksimum 200 µg/L olması gerekirken, örneğin Ege bölgesindeki sulama için kullanılan Gediz nehrinde bu değer 10-30 katı daha fazla bakır kirliliği gözlenmiştir. Bir çok endüstriyel fabrikalardan ve tarım sektöründe yanlış ilaçlama sonunda gelen bakır atıkları nehirlerimizi aşırı bir şekilde kirliletmektedir. Bu nehirlerden tüketilen canlılar ve bu sularla sulanan bitkilerin insanlarca tüketilmesi nedeni ile vücudumuza geçmesi mümkün olmaktadır. Bu nedenle Ağır metal sınıfının en çok bulunan üyesi bakırın, sanayi atıklarında tamamen artılarla nehirlere verilmesi gerekir. Ayrıca tarımda ise bilinçsiz ve aşırı ilaçlamadan kaçınılması gerekir (84).

Bitkide miktarı 1-25 ppm arasında değişir. Bazı enzimlerin yapı taşıdır. Eksikliğinde, yapraklarda grimsi renk kloroz ve solma şeklinde kendini belli eder. Meyve ağaçlarının uç kısmı kurur. Tahıllarda da yaprak uçları beyazlar ve kurur. Kireçli ve aşırı fosfor olan topraklarda bakırın yarayışlılığı azalır. Kumlu ve alkali topraklar da bakırca fakir olabilir. Toprakta bakır için kritik değer 0.2 ppm dir. Toprakta organik madde oranı arttıkça, bakır ve çinko gibi makro elementlerin kapsamı artar (Tablo 4.7). Bunun nedeni, organik madde içerisinde bulunan humik ve fulvik asitlerin şelatlama özelliğidir.

Tablo 4.7. : Çeşitli topraklarda bulunabilecek bakır miktarları (85).

Toprak Bölgesi	Min.	Max.	< 0.2	0.2-1.0	1-3	> 3ppm
Kumlu	0.31	23.88	0	49.35	49.76	3.89
Tınlı	0.31	46.49	0	21.03	68.80	10.17
Killi tınlı	0.33	30.12	0	9.00	73.14	17.86
Killi	0.72	6.97	0	3.25	70.78	25.97

4.4. Bakırın canlı yapısına etkisi;

Bakır biyolojik sistemler için gereklidir. İnsan vücudunda toplam 80 - 100 mg kadar bulunur. Bunun 1/3'ü kaslarda geri kalanı ise doku ve sıvılardadır. Bakırın +2 oksidasyon halinin bir çok proteinle kompleksi vardır. Memelilerde bunlara kuproproteinler de denir. Bu metalproteinler; oksidazlar, seruplazmin(feroksidaz), süperroksitdismutoz, sitokromoksidoz, diaminoksidaz ve triptotan-2,3 tioksigenazların önemli bir grubudur.

Yetişkinlerde bakırın %56'sı absorplanır (86). İntestinal mukoza ağızdan alınan bakırın tamamının emilmesine engel olur. Çoğu bakır tuzları suda çözünmez. Ama bakır tozuna dönüşerek okside olurken [87] plazmada bakır (II) formundadır. Demirin transferine bağlanmasında kullanılır. Plazma taşıyıcı olarak rol oynar. Plazmadaki bakırın küçük bir kısmı aminoasitlerle kompleks verir veya diğer bakır enzimleri ile birlikte bulunur (86). Safra, bakırın normal boşaltım yoludur.

Bakırın kan için gereken hemoglobin yapımı yanında başka işlevleri de vardır. Eksikliği ve fazlalığı bazı sorunlara yol açabilir. Ağız yolu ile alınan bakır, 15 dakika içerisinde mideden emilir. Karaciğere geldikten sonra seruplazmin yapısına girer ve vücuttaki bakırın % 90 ı bu halde bulunur. Bunun da çoğu karaciğer ve beyindedir. Yeni doğmuş bir bebeğin karaciğerinde çok yoğun olarak bulunurken 10 yaşına geldiğinde erişkinlerle aynı orana ulaşmaktadır. Yiyeceklerdeki C Vitamini, çinko ve manganez emilimi olumsuz etkilerken protein ve taze sebzeler olumlu etkiler. Fazlası çoğunlukla dışkı, az bir miktarda da idrar ile atılır.

Bakırın insan vücudunda çok az bulunmasına karşın önemli görevleri vardır.

- Kandaki hemoglobin yapımına etkilidir. Alyuvarlarda eritrocuprein halinde bulunur.
- Hücre solunumu ve enerji salınımı işlevlerini gerçekleştiren sitokrom sisteminin bir parçasıdır.
- C vitamini ile birlikte özellikle kemik ve bağ dokusunda kollojen yapımını sağlar.
- Dokuların iyileşmesine ve kemik yapısının sağlamlığına etkilidir.
- Başta SOD (sitoplazmik superoksid dismutaz) olmak üzere bir çok enzim için gereklidir.
- Oksijensiz serbest radikal metabolizmasına etkilidir. Bu yolla anti enflamatuvar etki denilen dokuların şişme ve kızarmasını giderici etki gösterir.
- Bazı amino asitlerin dönüşümüne etkilidir. Tirozinin deriye ve saçta renk veren melanine dönüşümünü sağlar.
- Fosfo lipidlerin yapımı için gerekli olup, sinirlerin myelin ile kaplanmasına katkı yapar.
- Tiroid hormonlarının T3 ün T4 haline dönüşümünü sağlar.
- Sinirlerdeki aktiviteler elektrik iletimine dayanır. Bakır da iyi bir iletken olarak bunu sağlar.
- Alerjik olaylarda rol alan histamin maddesinin kan düzeylerinin ayarlanmasına etkilidir. Bunu histamin metabolizmasını sağlayan histaminaz enzimine olan etkisi ile yapar.

Bakır Eksikliği;

Bakır metabolizmasının bozukluğuna neden olan Wilson Hastalığı denilen genetik bir hastalık vardır. Bu hastalıkta serum ve saçlarda bakır düzeyi düşerken karaciğer ve beyin de bakır depolanmaktadır. Nadir görülen Menke Hastalığında ise küçük çocuklarda barsaklardan emilimin bozulması ile bakır barsak duvarında birikmektedir. Her iki hastalık da tedavi edilmediği takdirde ölümcüldür.

- Kansızlık oluşur. Bakır eksikliği sık olarak demir eksikliği ile beraber görülür. Halsizlik, solukluk, ödem oluşur.
- Büyümede yavaşlama, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal, cilt sorunları meydana gelir.
- Fazla çinko alımı bakır eksikliğine yol açabilir. Bu durumda bakır eksikliği belirtileri çinko fazlalığı ile karışabilir.
- Azalan kandaki alyuvar aktivitesine bağlı olarak, dokuların oksijenlenme bozuklukları ortaya çıkar.
- Dokuların kendini tamir etmesi gecikir.
- Tiroid hormonlarının azalması sonucu hipotiroidik yakınmalar, kolesterol artışı, kalpte çarpıntı gibi sorunlar ortaya çıkar.
- Kemik yapısı etkilenir, sinirlerdeki iletiler yavaşlar.
- Farklı kan hücrelerinin ve sistemlerin bakır eksikliğinden etkilenmesi sonucu savunma sistemi zarar görür. Bu da enfeksiyonlara eğilim ve yakalanılan enfeksiyonların ağır seyretmesine yol açar.

Bakır Fazlalığı;

Bakırın fazlalığı sorunları, eksikliğine oranla daha sık ortaya çıkar. Özellikle düşük çinko düzeyleri ile birlikte bulunur. Bakırın fazla olduğu durumların bir neden mi yoksa sonuç mu olduğu bu gün için kesin değildir. Yani bu hastalıklara bakırın fazla olması mı neden olmaktadır yoksa bir şekilde bu hastalıklarda kandaki bakır oranı artmaktadır diyebilmek mümkün olmamaktadır. WHO (Dünya Sağlık Örgütü) bakırı toksik madde olarak kabul etmemektedir. Bakırın kanda fazla olarak bulunabildiği hastalıklar veya bakır fazlalığının yol açtığı sorunlar şunlardır.

- Ruhsal sorunlar; anksiyete, depresyon, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu, iştahsızlık, manik atak, şizofreni, sara, otizm gibi
- Eklem, adale ağrıları, yaşlılık sorunları, kekemelik, çocuklarda hiperaktivite,
- Kadınlarda adet öncesi sendromu, gebelik pre-eklampisi, doğum sonrası psikozu.

- Hafif düzeydeki fazlalık belirtileri olan kişiler yanlışlıkla hastalık hastası veya nörotik kişiler olarak kabul edilebilir. Huzursuzluk, halsizlik, adale eklem ve baş ağrılarının sebebi izah edilemediğinde bakır fazlalığını düşünmek gerekir.

Saçta bakır ölçümü her zaman güvenilir sonuç vermeyebilir. Şüphe edilen vakalarda 24 saatlik idrar ve kanda seroplazmin düzeyleri bakılmalıdır. İçme sularında, su saklama ve yemek pişirmek için bakır kapların kullanılması fazlalık belirtilerine kolaylıkla yol açabilir.

Bakır gereksinmesi;

Bebekler	0.5 - 1.0 mg / gün
Çocuklar	1 - 2 mg / gün
Erişkinler	2 - 3 mg / gün

şeklindedir.

4.4.1. Bakırın Doğal Besin Kaynakları

Besinler dışında bakır su boruları ve yemek kapları bakır kaynağı olarak işlev görebilirler. Besin maddelerinden tahıl (buğday), kuruyemiş (badem, fındık, ceviz), yeşil yapraklı sebzeler (bezelye, fasülye), kabuklu deniz mahsulleri, karaciğer bakır açısından kaynak olabilirler.

4.4.2. Bakırın Tedavide Kullanımı

İlaç olarak kullanımı pek önerilmez. Tedavi dozu ile toksik dozu arasındaki sınır çok yakındır. Yine de kansızlık, halsizlik, vitiligo denilen derinin renksiz olma durumunda (sam yeli), allerji, mide ülserleri gibi sorunlarda düşük dozlarda kullanılır. Çok yaygın olarak romatizmal ağrılarda bileklik olarak kullanılmıştır. Bir çok kişi işe yaradığını belirtmiş ise de tedavi olarak kabul edilmesi zor olmuştur. SOD enzimi ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu enzim bakır yanında manganez ve çinko da içermektedir.

5. ADSORPSİYON

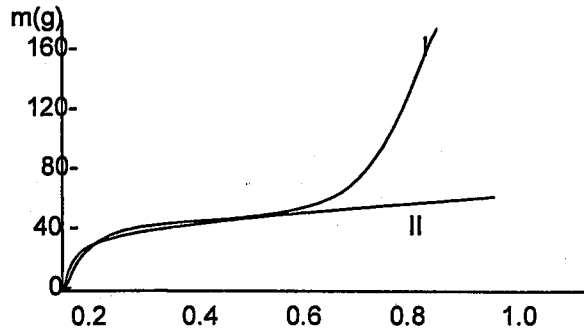
Maddenin adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak bir çok tekniğinin gelişmesi sağlanmıştır. Örneğin kromatografi de (ince tabaka, kağıt kromatografisi, gaz kromatografisinde) kullanılmış ve maddelerin kolaylıkla ayrılması sağlanmış, ayrıca çevresel olarak hava su ve topraktaki kirlilikleri önlemede çok etkili bir yol olarak bilim adamları kullanılmıştır. Öncelikle adsorpsi-yonda kullanılan terimleri tanıyalım.

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına *adsorpsiyon*, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına *desorpsiyon*, katiya *adsorplayıcı*, katı yüzeyinde tutunan maddelere ise *adsorplanan* adı verilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani *adsorpsiyon serbest entalpsi*; ΔG daima eksi işaretlidir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon entropi değişimi yani *adsorpsiyon entropisi* ΔS de daima eksi işaretlidir. ΔG ve ΔS 'nin daima eksi işaretli olması

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

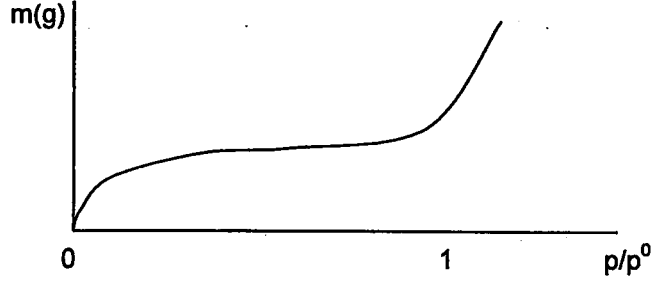
eşitliği uyarınca entalpi değişiminin yani *adsorpsiyon entalpsi* ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksi olması adsorpsiyon olayının ısı veren yani ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Buradaki adsorpsiyon ısı katının yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara *Fiziksel Adsorpsiyon*, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmelerle olan tutunmalara da *Kimyasal Adsorpsiyon* denir. Fiziksel adsorpsiyon sonunda adsorplanan tanecikler (atom, molekül) ile katı yüzey arasında zayıf olan Van der Waalls çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon da ise tanecikle yüzey arasında kimyasal bağ genellikle kovalent bağ oluşmaktadır (Şekil 5.1).



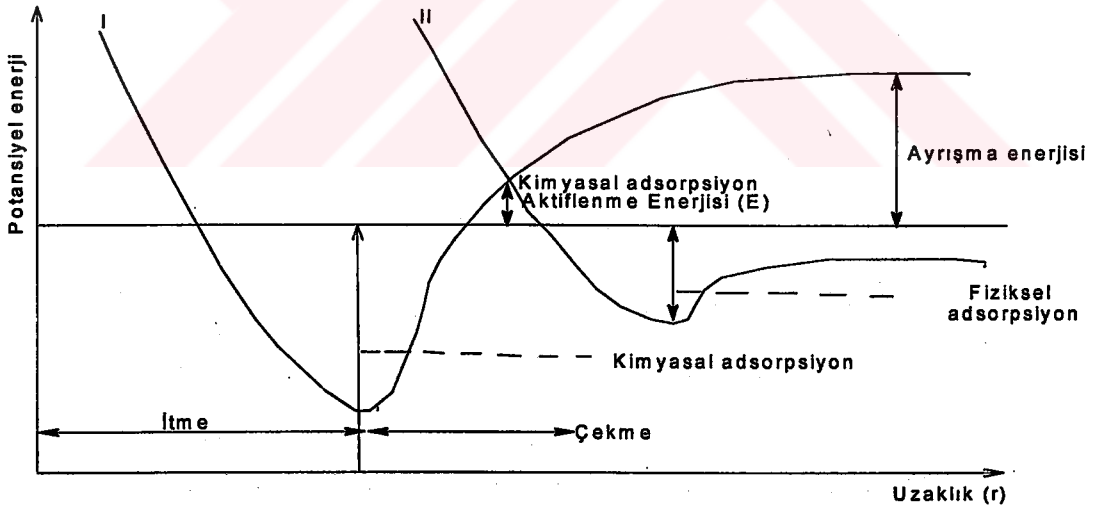
Şekil.5.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon İzotermi.. I nolu izoterm fiziksel bir adsorpsiyon olan N_2 un 77 K de silika jel üzerindeki adsorpsiyonunu, II nolu izoterm ise bir kimyasal adsorpsiyon örneği olan O_2 nin 150 K de kömür üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani *monomoleküler* olabildiği, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani *multimoleküler* olabilir. Diğer taraftanda çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürüyebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmez dir. Şekil.5.2 de çok tabakalı bir adsorpsiyon gösterilmektedir.



Şekil 5.2 Çok tabakalı adsorpsiyon, m gram olarak adsorplanan madde miktarı, p/p^0 bağılı basıncıdır (88).

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi nasıl olmakta sorusuna yanıt olarak Şekil 5.3 deki I ve II şematik gösterimi verilebilir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken, önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmakta bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır.



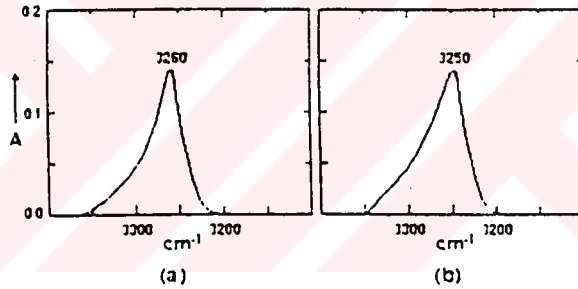
Şekil 5.3. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri.

Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller, yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil. I'de E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, II' de ise E_a kadar bir aktivasyon

enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. ΔH_k Kimyasal adsorpsiyon ısılarıdır. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile Kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 5.3-b de ki 1. nolu yolu izleyen kimyasal adsorpsiyon 2. nolu yolu da izleyerekte gerçekleşir bunun için A_2 molekülü $A_2 \rightarrow 2A$ ya ayrışmaktadır.

5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Ayırt Edilmesi

Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerin IR spektrumlarının incelenmesidir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltilerdeki IR spektrumu ile, katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR spektrumları karşılaştırılır. Spektrum'un dalga boyunda her hangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişim yoktur yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur. Şekil 5.4 de Asetilenin Çeşitli Yüzeylerde Adsorplanmış IR Spektrumlarıdır.



ŞEKİL 5.4 (a) Asetilenin sıvı çözeltilisinin, (b) Poröz silis camı üzerinde adsorplanmış maddenin IR spektrumları

Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmişse bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyonun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılır.

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanır, bazen bir katı çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da katının seçimi adsorpsiyon yaptığını belirtir. Bu seçicilik kimyada yeni analiz yöntemlerinin gelişmesini sağlamıştır. Kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanan bir analiz yöntemidir bu yöntem organik ve anorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. Bir başka kullanım alanı ise adsorban olarak aktif kömür kullanılan gaz maskeleri ile zehirli maddelerin tutulmasında kullanılır. Aktif kömür kullanıma sebebi, zehirli maddelerin havaya göre seçimi adsorplama kabiliyetinden dolayıdır.

5.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir gazın bir katı yüzeyinde adsorpsiyon dengesi,



Adsorpsiyon sırasında meydana gelen entalpi değişimi, serbest entalpi değişimi, entropi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon termodinamiği incelenebilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(P/P^0)$$

kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(P/P^0) \quad \ln(P/P^0) = (\mu_a - \mu^0) / RT = \Delta G^0 / RT$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(P/P^0) = -RT \ln K$$

yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında

$$K = 1 / (P/P^0)$$

ilişkisi vardır.

5.3. Adsorplanan Madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullarda indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. x/m oranı adsorplanan madde miktarı için kullanılır. Buradaki m deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullarda indirgenmiş hacmini göstermektedir. Bu madde miktarı birinden diğerine; N Molar kütle, v hacim, V molar hacim olmak üzere

$$N = m / M = v / V$$

eşitliğinden geçilebilir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da adsorplayıcının kütlesindeki azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Eğer adsorplanacak madde çözültide ise çözültinin derişimindeki azalmadan, gaz adsorpsiyonu ise gazın basıncındaki düşmeden ya da gazın hacminin azalmasından adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Genellikle bir gram katıda tutunan maddenin molar miktarını $n/\text{mol g}^{-1}$ ya da indirgenmiş hacmini $v/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ şeklinde adsorplanan madde miktarı olarak gösterilir.

Adsorpsiyonun büyüklüğü; sıcaklığa, adsorplanan maddenin yapısına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (gaz ise basıncına), adsorbanın yapısına ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorpsiyon da özellikle adsorbanın yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın mümkün olduğu kadar yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerin boyutu küçültülür. Deneylerde mesh elekler kullanılarak büyüklük belirlenir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişimine bağlıdır. Böylelikle adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere *adsorpsiyon izotermi* denir.

<u>Gaz fazından</u>	<u>çözültiden</u>	adsorplanan madde miktarı
$N/\text{molg}^{-1} = f(p)$	$n/\text{molg}^{-1} = f(P/P^0)$	
$N/\text{molg}^{-1} = f(C)$	$n/\text{molg}^{-1} = f(C/C^0)$	
		adsorpsiyon izotermi çizilir.

P : Denge basıncı

P^0 : Adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncı

P/P^0 : Bağlı denge basıncı 0 ile 1 arasında değişir.

C : Çözültiden adsorpsiyon sırasında denge derişimini

C^0 : Aynı çözültinin doyunluk derişimini gösterir.

Gaz adsorpsiyonunda yalnızca n-p izotermi çizilir , buhar adsorpsiyonunda n-p izotermi ile n - p/p⁰ izotermi çizilebilir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Böyle durumlarda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere *adsorpsiyon izobarı* denir. Deneysel verilerden yola çıkılarak; $n/\text{mol.g}^{-1} = f(t)$ adsorpsiyon izobarı kolaylıkla çizilebilir.

Adsorplanan ve adsorplayıcı yanında hacim de sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere *adsorpsiyon izokoru* denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına, *tek tabaka kapasitesi* denir ve genellikle n_m/molg^{-1} ya da $v_m/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır.

$$A = (v_m / 22400) L a_m = n_m L a_m$$

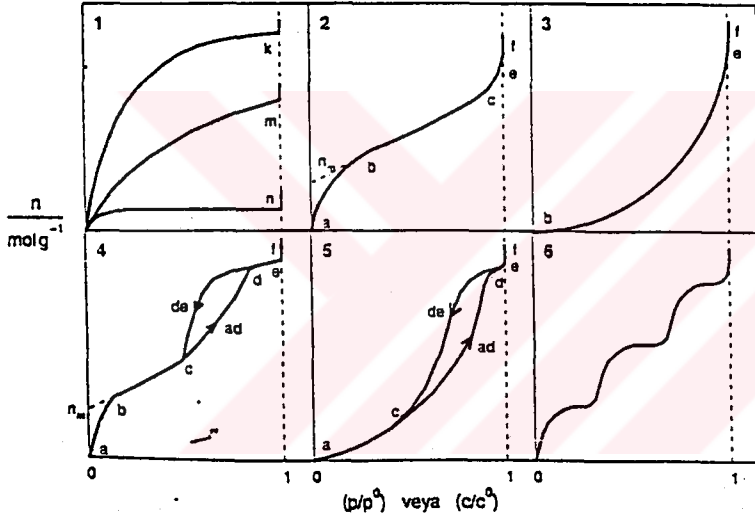
eşitliğinden bulunan değere *özgül yüzey alanı* denir.

Adsorplayıcı'nın örtülü yüzey kesri $\theta = n/n_m = v/v_m$ olarak tanımlanırsa çıplak yüzey kesri $(1 - \theta)$ olur. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta=1$ olacaktır. Adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı $t = (n/n_m) \varphi$ eşitliğinden bulunur.

N/n_m : çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı oranı, φ ise çarpışma çapıdır.

5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel yollardan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil.6.5'te şematik olarak çizilen 6 tip eğrisinden birine daha çok benzer. Şekil 5.5'deki P/P^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini gösterdiğini biraz önce belirtmiştik P^0 doymun buhar basıncını, c^0 ise doymun çözeltinin derişimini göstermektedir.



Şekil.5.5; Adsorpsiyon İzotermi'nin 6 Karakteristik Tipi (88).

P/P^0 yerine P denge basıncı, c/c^0 yerinde C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Yukarıdaki şekillerde $P/P^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. En tepe noktasında ise adsorpsiyon tamamlanmış olur. Bu izotermi sırasıyla incelenecektir.

a-) Tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır.

b-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanır.

c-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Bu eğriden n_m tek tabaka kapasitesini bulabiliriz.

d-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Şekildeki ad yolu ise desorpsiyonu gösterir ve farklı yolları seyrederek. İzotermin ad parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle makro ve mikrogözenekler buna uymaktadır.

e-) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermin ac parçası boyunca tek tabakalı yada çok tabakalı olarak kaplanır ve cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

f-) Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında, farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tiptedir.

5.5. Adsorpsiyon Denklemleri

5.5.1. Langmuir Denklemi

Yüzey Kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 da kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetmiştir. Langmuir denklemi genellikle tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için kullanılır. Adsorpsiyon hızındaki k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1-\theta)$ çıplak yüzey kesrini verir. Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır.

Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan K adsorpsiyon denge sabiti olmak üzere çıkarılabilir.

$$k_a(1-\theta)P = k_d\theta$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)$$

$$\theta = (k_p/(1+k_p)) = n/n_m$$

$$P/n = 1/K n_m + p/n_m$$

veya

$$(P/P^0)/n = 1/kp^0 n_m + (p/p^0)/n_m$$

$P/n-p$ ya da $c/n-c$ doğrusunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar sırayla $1/n_m$ ve $1/kn_m$ niceliklerinin ortak çözümünden k sabiti ve n_m tek tabaka kapasitesi bulunur. Tek tabaka kapasitesi kullanılarak adsorpsiyonun özgül yüzey alanına geçilebilir.

5.5.2. Freundlich adsorpsiyon denklemi

Bir maddenin katı yüzeyinde adsorbe olan miktarını ifade etmek amacıyla çıkarılmış bağıntılardan biridir. Freundlich izotermi, deneysel olarak bulunmuş olup, katı yüzeyinde adsorplanan madde miktarını çözeltideki madde konsantrasyonuna göre veren bir bağıntı olarak

$$m = k C^{1/n}$$

şeklinde ifade edilir. m ; 1 gram katı adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, c ise çözeltinin konsantrasyonunu gösterir k ve n birer sabittir. Adsorplanan madde gaz halinde ise bağıntı

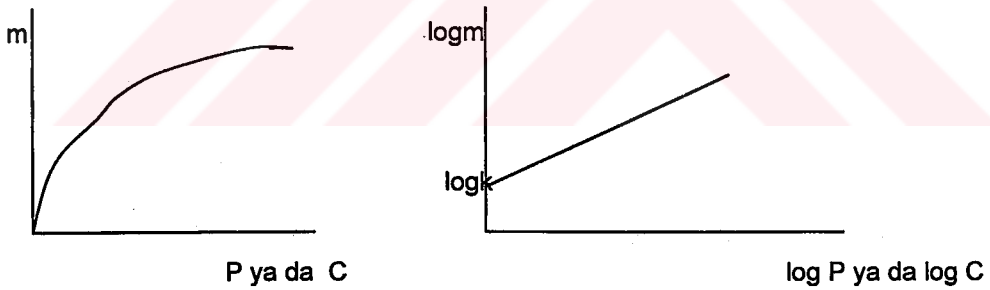
$$m = k P^{1/n}$$

şeklinde yazılır eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır

$$\log m = 1/n \log C + \log k$$

$$\log m = 1/n \log P + \log k$$

bağıntısı elde edilir. $\log m$ ile $\log C$ yada $\log P$ arasında grafik çizilerek k ve n sabitleri bulunur (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Freundlich İzotermi'nin Grafikselle Değerlendirilmesi (88).

5.5.3. Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiş denklemdir.

$$(P/P^0) / n(1 - P/P^0) = 1/n_m C + (C-1/n_m C) (P/P^0)$$

şeklinde yazılır.

(P/P^0) :Bağıl denge basıncı

P^0 : Adsorplanmış durumdaki denge basıncı

C/C^0 :Çözeltinin bağıl denge derişimi

n_m :Tek tabaka kapasitesi

Bu denklem grafiğe geçirildiğinde $0.05 < P/P^0 < 0.35$ aralığında doğru verdiği bulunmuştur.

Doğrunun eğiminden $(C-1)/n_m C$, eksenini kestiği noktadan $1/n_m C$ bulunur n_m ve c hesaplanır.

$$C \cong \exp [(q_1 - q_L) / RT]$$

q_1 : adsorpsiyon ısısı

q_L : yoğunlaşma ısısı

Net adsorpsiyon ısısı = $q = q_1 - q_L$

Adsorpsiyon gücü yüksekse adsorpsiyon ısısı (q_1) büyük olur. $1/n_m C$ de ki C çok büyük olduğunda $1/n_m C \rightarrow 0$ 'a giderse doğrunun orjinden geçtiği görülür.

5.5.4. Dubinin - Radushkevich - Kagner (DRK) deklemleri

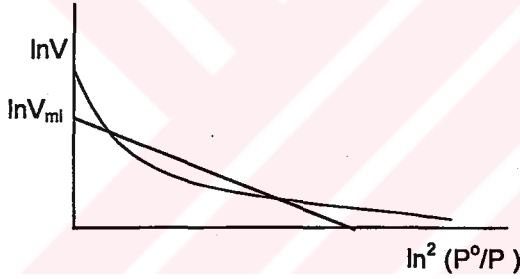
$$V = V_{mi} \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2) = V_{mi} \exp[(-k/\beta^2) R^2 T^2 \ln^2(P/P^0)]$$

denklemin logaritması alınarak,

$$\ln V = \ln V_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(P/P^0)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2(P/P^0)$$

eşitlikleri bulunur (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: DRK izoterminin grafiksel değerlendirilmesi.

Burada $B = kR^2$ adsorplacıya ait bir sabiti, β adsorplanan maddeye ait bir sabiti, $D = (B/\beta^2) T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa bağlı bir sabiti, V_{mi} ise özgül mikro gözenek hacmini gösterir.

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikro gözenekler sırayla dolmaktadır. Burada V_s adsorplayıcı sıvısının molar hacmi olmak üzere

$$n_m = V_{mi} / V_s$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilir. Ayrıca buradaki mikro gözenekli katıların yüzey alanı bulunmaktadır.

5.5.5. De Boer - Lippen (B L) Denklemi

İki boyutlu sık küresel istiflenmeyle oluşan bir azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0.354 nm ile 0430 nm arasında değişir. Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 K de ki adsorpsiyonun da, tabaka kalınlığı BL tarafından

$$t = 0.354 n / n_m = 0.354 v / v_m = 1.547 v / A = 10^3 v_s / A = 0.43 [-5 / \ln (P^0 / P)]^{1/3}$$

t: tabaka kalınlığını verir.

Buradaki sıvı azotun molar hacmi $v_s = 34065 \text{ cm}^3/\text{mol}$ olduğundan eşitliği geçerlidir.

$$n = v / 22400 = v_s / 34.65$$

6. GÖZENEKLİ KATILARIN YÜZEY ALANI VE ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

Genellikle katılar toz, granule ya da pelletlenerek şekillendirilmiş halde olabilir. Partikül büyüklüğü gözenekli yapıyı büyük ölçüde etkilemektedir. Bununla birlikte toz halindeki gözenekli katılardaki partikül boyutlarının bilinmesi gerekmektedir. Partiküllerin küçülmesi sırasında ortaya çıkan dış yüzey alanı artışı gözeneklerin iç yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalmaktadır.

Katılar içinde yüzeye bağıntısı olan yani *açık gözenekler* çoğunlukta olduğu halde, yüzeye bağlantısı olmayan yani *kapalı gözenekler* de bulunabilmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe az da olsa yüzey alanındaki artış bu kapalı gözeneklerden bir kısmının açılmasından da kaynaklanmaktadır. Çoğu katılarda makro-mezo ve mikro gözenekler birlikte bulunurlar. Bunların çoğunlukları da katıdan katıya değişmektedir. Mikro- ve mezo gözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküllerin birbirine kaynarak sinterleşmesinden dolayı önce mikro gözenekler sonra mezo gözenekler ortadan kaldırılabilir. Eğer yüksek basınç uygulanırsa daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler mezo- yada mikro gözenekler boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilir.

Asit ve bazlarla da işlenerek bir katı içindeki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir. Burada gözenek yüzeylerindeki özellikler çok önemlidir ve uygun asit ve bazlarla da gözenek boyutu büyütülebilir ve dolayısıyla da yüzey alanı daha geniş yapılar elde ederiz. Ayrıca katı tuz kullanarak aktif merkezler artırılabilir.

Bir katıya gazın adsorpsiyonu, bilinen miktardaki gazın bir bölmeye girmesine izin verilmesi ve daha sonra dengede olan gazın hacminin ve basıncının ölçülmesiyle tayin edilebilir. Eğer tek tabaka oluşursa, fraksiyonel yüzey hesabı, gazın hacminin tek bir tabakanın oluşması için gereken gazın absorpladığı hacme oranı olup, $\Theta = V/V_m$ ile gösterilir ve buradaki hacimler aynı sıcaklık ve basınç içindedir. Bu nedenle, eşitliği

$$V = V_m / (1 + 1/K_p)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer deneysel veriler herhangi bir eşitliğe uygun gösteriliyorsa, V_m ve K değeri, $1/V$ 'ye karşı $1/P$ 'nin grafiğinin kestiği nokta ve eğimden tayin edilebilir. Bununla beraber, genellikle yüksek basınçlarda Langinsrir eşitliğinden sapmalar vardır. Eğer gaz kritik noktanın altında adsorplamaya başlıyorsa, adsorbantın her bir gramının absorpladığı miktara karşı P/V_m 'in grafiği çizilir. Burada, deney sıcaklığındaki sıvı adsorbanın buhar basıncıdır. Şekil.24.4, gazın absorpladığı hacmin, bir tabaka oluşturmak için gerekli hacme V_m oranına karşı basıncın özelliklerle (P/P_o) grafiğini göstermektedir. Bu eğriler ayarlanabilir bir sabite sahip olan BET teorisi

kullanılarak hesaplanmıştır. Fakat bu eğriyi tartışmadan önce langmuir teorisinin varsayımlarını düşünmek zorundayız.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin türevinin 5 kesin varsayımı vardır.

- 1- Gaz idealdir.
- 2- Adsorplanan gaz tek bir tabaka ile sınırlanmıştır
- 3- Her bağlama bölgesinin ΔH 'ı aynıdır.
- 4- Adsorban moleküller arasında yanıl interaksiyonlar yoktur.
- 5- Adsorplanan gaz molekülleri yüzeyle ilk çapıştıkları durumda kalırlar.

Bununla beraber, ilk yaklaşım düşük basınçlarda iyi iken, basınç kritik basınca yaklaşırken uygun değildir. İkinci varsayım , tek tabaka üzerinde adsorpsiyon olduğu zaman başarılı değildir. Üçüncü varsayım geçerli değildir. Çünkü ΔH_{ads} farklı bağlanma bölgelerinde farklı değerlere sahiptir. Adsorpsiyonun entalpisinin adsorplanan miktarlarda artmasını gösteren deneysel sonuçlarla dördüncü varsayımın da yanlış olduğunu göstermiştir. Adsorplanan moleküller arasında yanıl atraksiyonlar bu etkiye sebep olur. Adsorplanan moleküllerin hareketli olabileceğini gösteren bir çok kanıt olması nedeni ile beşinci varsayım da yanlıştır. Bu problemlere rağmen, Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu içeren düşük basınçla reaksiyonlar için çok faydalıdır.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CX}{(1-X)[1+(C-1).X]} \quad X = P/P^*$$

Yüksek basınçlarda oluşan ve tek tabaka oluşumunun ötesinde fiziksel adsorpsiyonunda arttığı durumlara geri dönelim. Bu durum çok tabakalı adsorpsiyon olarak ifade edilir ve Brunaver, Emmett ve Teller (BET) bu durum için bir teori gösterdiler. Onlar yüzey proseslerinin uniform olduğunu , bir bölgedeki adsorpsiyonun Langmuir İzotermilerindeki gibi komşu bölgedeki adsorpsiyonu etkilemediğini ileri sürdüler. Ayrıca moleküllerin yüzey alanlarının 2.3.4.....n tabakalarının da adsorplanabileceğini, (n. Tabakanın ifadesi (n-1)'inci tabakanın ifadesine eşittir.) iddiada bulundular. İlk tabaka adsorpsiyon enerjisi E_n ve takip eden tabakanın adsorpsiyon enerjisi E ile gösterilip bu enerji aynı zamanda gazın sıvılaşma enerjisidir. Bu varsayımlar kullanılarak, adsorplanan gaz hacminin bir tek tabaka oluşturmak için gerekli hacim oranı için aşağıdaki gibi bir eşitlik türetilir.

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1).X}{CV_m}$$

Bu son eşitliğe göre X/V (1-X) 'e karşılık X'in grafiği çizildiğinde V_m ile C parametreleri tayin edilebilir. Bir tabakayı oluşturmak için gerekli gaz hacmi olan V_m 'in değeri çok önemlidir. Çünkü porözlü bir katının yüzey alanının hesabında kullanılır. Yüzey üzerindeki adsorbanın tek bir molekülün kapladığı yüzey alanı, sıvılaştırılan adsorbanın yoğunluğundan tahmin edilebilir. Bu nedenle BET teorisinden elde edilen V_m değerinden eğer çok tabakalı adsorpsiyon söz konusu ise adsorbanın yüzey alanı katının gramı başına birkaç yüz metre kadar büyük olabilir.

Aşağıda yüzey alanı incelenmesine kullanılan metodlar verilmektedir.

6.1. Düşük Enerjili Elektron Difraksiyonu (LEED)

Yüzey bilimindeki son gelişmeler de yüzeye karşı duyarlı olan metodları kullanmışlardır. Bunlar yalnızca katı hacminin en dıştaki atomik tabakalarına karşı duyarlıdır. 10 ile 250 eV aralığındaki düşük enerjili elektronlar katılardaki düşük serbest yollara sahip olmaları nedeniyle yüzeye karşı duyarlıdır. 1 ile 4 atomik tabaka kadar yani 0.5 ile 2nm kadar nüfuz ederler.

Bir yüzey elektronlarla bombardıman edildiğinde , elektronlar elastiki veya elastiki olmayan olarak dağılır. Elastiki olarak dağılan elektronlar eğer De Broglie dalga boyları yeteri kadar ufak ise dağılacaktır. Düşük enerjili (LEED) bu nedenle bir yüzeyin atomik geometrisinin anlaşılmasını sağlar. Bir LEED cihazında elektronlar bir elektron tabancası ile hızlandırılır ve normal olarak yüzeye çarptırılır. Yüzey elektronların bir kısmını geri yansıtır. Ekranın üstündeki yarıklar elastiki olmayan elektronları uzaklaştırmada kullanılırken, elastiki olarak yansıyan elektronlar yansıma modelini görüntülemek için fosforesans ekran üzerindeki yerden hızlandırılır. Keskin difraksiyon bölgeleri yüzeyin bir atomik skalaya denk gelmesini gösterir. Bragg denkleminde gösterildiği gibi, elektronların de Broglie dalga boyu $2d$ 'den daha az olmalıdır. Burada d , atomik düzlemler arasındaki farktır. Bir potansiyel fark ile hızlandırılmış elektronların De Broglie dalga sayıları

$$\lambda / \text{nm} = (1,504 V / e)^{1/2}$$

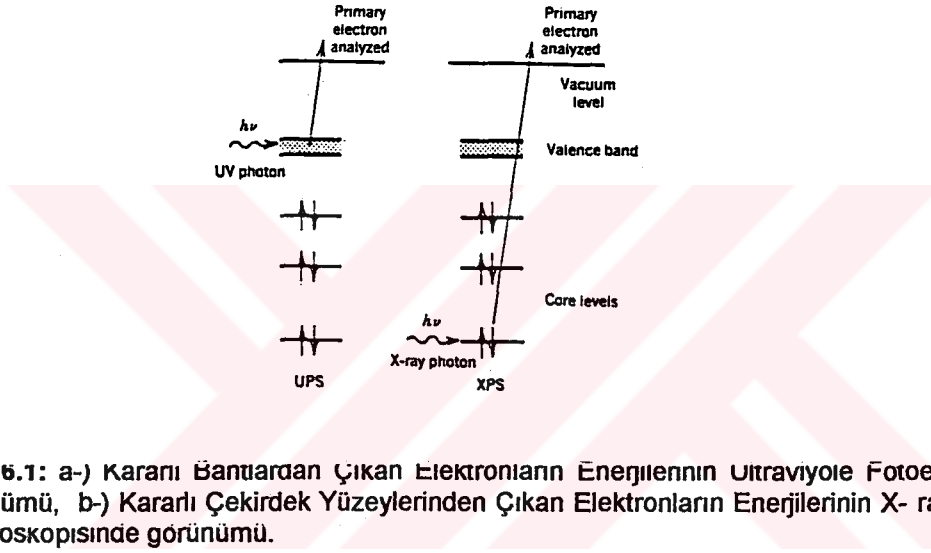
ifadesi ile verilir.

Kristallerin X-ray difraksiyonlarında olduğu gibi, burada da elde edilen açılar yüzeyin birim hücrelerinin tipi ve simetrisi hakkında bilgi verir. Fakat atomik koordinatları elde edilmesi için yoğunluk işlemleri gereklidir. LEED aynı zamanda yapı tayininde ve adsorplayıcı tabakanın sırası hakkında da bilgi verir.

6.2 Yüzeylerden Elektron Emisyonu

Elektron koparmak için kullanılan spektroskopi dalı fotonlar kullanıldığı takdirde fotoelektron spektroskopisi olarak isimlendirilir (PES). Fotonlar ultraviyole bölgelerde ise UPS kısaltımı, X-ray bölgesinde ise XPS kısaltımı kullanılır. Gaz moleküllerinin UPS'nın da , bir molekülün iyonizasyon potansiyelini tayin etmek için direk bu metodu ve molekülü elektronik yapısı hakkında doğrudan bilgi verir. Koparılan elektronların kinetik enerjisi I 'nin adyabatik iyonizasyon potansiyelidir.

Buradaki enerji vibrasyonel ve rotasyonel durumdaki bir molekülden elektronları uzaklaştırmak için gerekli olan enerjidir. İyonizasyon prosesi uyarılmış vibrasyonel veya rotasyonel durumdaki moleküler iyonu bırakabildiği için vibrasyonel ve rotasyonel enerji sözü edilen fotonun enerjisinden hesap edilebilir. Ultraviyole bölgedeki enerjiye sahip fotonlar bir adsorptiv molekülün değerlik orbitallerindeki veya bir katının değerlik bantlarındaki elektronları uyarır. Bu enerjideki elektronlar atomun iç yüzeyindeki elektronları uyarabilecek kadar yeterli enerjiye sahip değildir. USP deneyleri genellikle Helyum-1 veya Helyum-2 lambalarıyla yapılır.

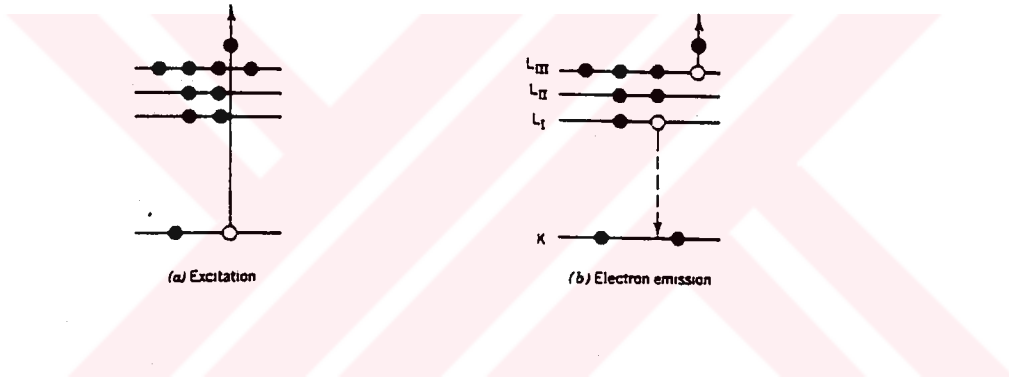


Şekil 6.1: a-) Kararı Bantlardan Çıkan Elektronların Enerjilerinin Ultraviyole Fotoelektron Spekt. Görünümü, b-) Kararı Çekirdek Yüzeylerinden Çıkan Elektronların Enerjilerinin X- ray fotoelektron spektroskopisinde görünümü.

Bir katının değerlik bandının yaydığı enerji yaklaşık 10 eV olduğu için katıdan koparılan elektronlar benzer bir aralıkta enerjiye sahiptir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş moleküllerin UPS'si yüzey ile intraksiyon zayıf olduğu için gaz molekülü ile karşılaştırıldığında benzer bir özellik gösterir. Fakat, kemisorpsiyon moleküllerin değerlik orbitallerini ve katının değerlik bantlarını etkiler. Bu nedenle spektrum komplike olup molekül yüzey arasındaki bağlanmanın tipini yansıtır. Kemisorbe edilmiş türler hakkında önemli yapısal ve kimyasal bağlanma bilgileri UPS'den elde edilir. XPS'de iç yüzeydeki elektronlar metal ve adsorptiv moleküllerden koparılır. X ışınlarının genel kaynakları Mg- K veya Al- K'dur.

Atomik iç seviyelerin enerjileri her bir element için karakteristik olduğundan XPS yüzeyin elementel analizini elde etmek için kullanılır. Bu özelliği ile XPS, ESCA ile benzerdir. Çünkü bir örnekteki elementlerin nispi miktarları tayin edilebilir. Atomik iç seviyelerin iyonizasyon potansiyeli atomun büyük ölçüde kimyasal çevresine bağlı olduğu için adsorban ve yüzey arasındaki bağlanmanın tipi hakkında da detaylı bilgi verir. Bir yüzey yumuşak X- ışınları ile bombardıman edildiğinde Auger etkisi oluşabilir ve ikinci elektronların enerjileri tayin edilebilir. Yüksek enerjili

elektronlar ile bombardıman edildiği zamanda oluşabilen bu etki AES ile gösterilen başka bir yüzey spektroskopisi tipinin temelini oluşturur. AES de bir elektron XPS'deki gibi bir X- ışın fotonu ile koparılır. Fakat birinci elektrondan çok ikinci elektrondan emisyonu analiz edilir. Bir iç elektron X ışın fotonunun adsorpsiyonu ile Şekil 6.2- a 'da gösterildiği gibi uyarıldığında, yüksek enerjili seviyedeki bir elektron iç boşluğa düşebilir. Bu şekilde kaybedilen enerji bir ikinci veya Auger elektronun emisyonuna yol açabilir. Auger elektron enerjisinin uyarım radyasyon enerjisinden bağımsız olduğu unutulmamalıdır. AES sık sık bir yüzeyin temizliğinin kontrolünde ve adsorptiyacı türlerin yüzey ölçümlerinde kullanılır. AES, LEED deneylerinde kullanılanlar gibi aynı optik ve kollektörle de kullanılabilir.



Şekil 6.2: Uyarılan elektronun iç emisyonu

6.3. Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Bir yüzey üzerinde adsorplanan tek bir molekülü görmemizi sağlayan, gelişmiş mikroskobu keşfeden G.Binnig ve H. Röhrer'e, 1986 yılında Nobel Fizik ödülü verilmiştir. Çok keskin bir metal ucu, yaklaşık 500pm yükseklikteki bir elektriksel kondüktörün yüzeyi üzerine taşındı. Metalin ucu yüzeye o kadar yakındır ki ,yüzey ile uç arasındaki mesafe 1-2 nm'dir. Yüzey ile uç arasına bir potansiyel farkı uygulanırsa, kuantum mekaniksel Tunnelling Vakum Yarığı boyunca ilerleyen bir akım oluşur. Yüzeye göre ucun potansiyeli sabit tutulur ve bir piezoelektrik geri besleme mekanizması ucun düşey hareketini düzenler. Bu nedenle yüzey topografisi ucun yüzeyde nasıl hareket ettiğini gösterir. Bu veriler yüzeyin bir şeklini elde etmek için kullanılır.

6.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ile, öncelikle petrol üretiminde karşılaşılan rezervuar problemleri olmak üzere, klasik yöntemlerle çözülemeyen petrografik ve mineralojik çalışmaların aydınlatılması için kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu'nun sahip olduğu ileri görüntüleme ve analitik yöntemlerin kullanılması ile, petrografik- mineralojik ve kaya fabriği ile ilgili çalışmaların yanısıra, mikrofosillerin yapısal özelliklerinin belirlenmesine yönelik ileri mikropaleontolojik incelemeler için de kullanılmaktadır. Bu mikroskop 0- 300.000X büyütme ve 3.5 nm. ayırma gücüne sahiptir ve her tür gözenek çapları ölçümü yapılmaktadır. Bu mikroskop ile jeolejide; herhangi bir kayacın içerisinde alınmış iki boyutlu kesiti incelenerek, en fazla dört yüz defa büyütülerek tüm kaya mineral bileşimi ile tane oluşumunu ve tane dokusunu incelenmektedir. Taramalı Mikroskop, üç boyutlu olarak tane- matriks, tane- tane ve tane- çimento ilişkisini ve taneler arası gözenek yapısını gerçek anlamda ayrıntılı inceleme imkanı verir. Hatta daha ileri gidilerek, gerektiğinde beşbin kez, onbin kez büyütülerek gözenek içerisine girilir, mikrogözenekler fark edilir, çok küçük mineral oluşumları ve dağılımları belirlenebilir. Ayrıca, yüksek büyütme ve ayırma gücü yardımı ile fosillerin üç boyutlu ve daha ayrıntılı görüntülenmesi sağlanır.

6.4.1. SEM 'de Numune Hazırlama;

Elektron Mikroskobunda incelenecek örneğin öncelikle çalışılan problemi en iyi yansıtacak şekilde seçimi yapılmalıdır. Bu aşamadan sonra örnek, incelenmek üzere hazırlanır. Hazırlama işlemi sırası şöyledir.

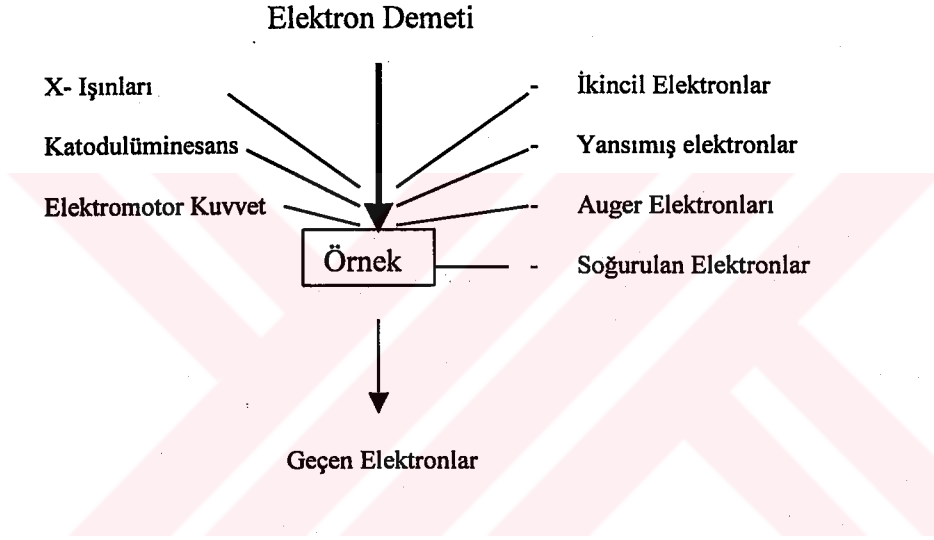
- a- Örnekler çok küçük mesh'lerde boyutlandırılır.
- b- Etüv'de 110 derecede Neminden arındırılır.
- c- Kaplama işlemi yapılır.

Etüvde çıkan örnekler, kurşun ya bakırdan yapılan küçük silindirik buton üzerine karbon yapıştırıcı ile yapıştırılır, ve kaplama işlemine geçilir. Kaplama işlemi, altın ve karbon kaplama kaydıyla amaca göre iki türlü yapılır.

6.4.2. SEM 'de Örnek İnceleme;

Hazırlanan örnekler, incelenmek üzere elektron mikroskobu numune odacığına konur (Şekil 6.3). Gerekli ayarlamalardan sonra amaca göre görüntü elde edilir. Bu , ikincil Elektron Görüntüsü (Secondary Electron Image) ya da Yansıtılmış Elektron Görüntüsü (Backscattered electron Image) olabilir (Şekil 6.4). Örnek kontrol paneli ve taşıyıcı kontrol düğmeleri kullanılarak en uygun tarama yapılır ve görüntü oluşturulur. Mineralojik ya da kimyasal tanımlama gerektiğinde X- ışınları

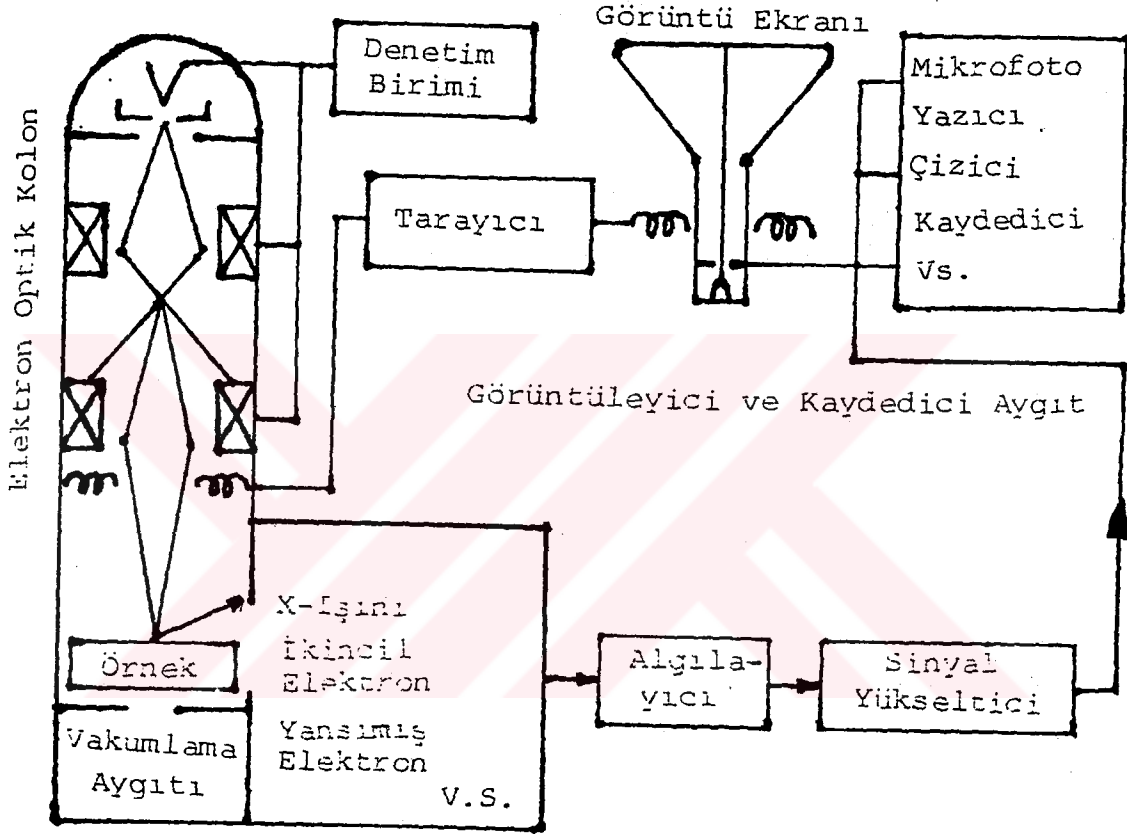
Mikroanaliz Spektrometresi (EDS- Enerji Dispersive Spektrometre) kullanılarak nokta, çizgi ve alan kimyasal yapı analizleri yapılabilir.



Şekil 6.3: Yüksek Enerjili Elektronların Madde ile Etkileşimi ve Ürünleri

Burada elektron enerjileri yaklaşık olarak 20 keV 'tur. İkincil Elektronlar; gelen demet tarafından örnek atomlarından sökülen elektronlardır (1-20 eV) ve biçimsel yapıyı gösterirler. Yansımış Elektronlar; gelen elektronların örnek atomlardan çarpışmalar sonucu geri saçılması ile oluşur ve kimyasal değişikliği gösterirler. X- Işınları ise, karakteristiktir ve örnek atomlarının uyarılması sonucu, tabakalar arası elektron geçişleri nedeniyle yayımlanır.

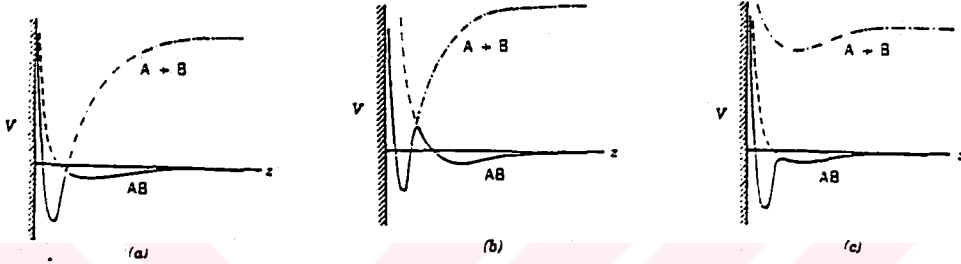
Şekil 6.4'de SEM cihazının kısımları verilmiştir.



Şekil 6.4: SEM Cihazının Şematik Gösterimi

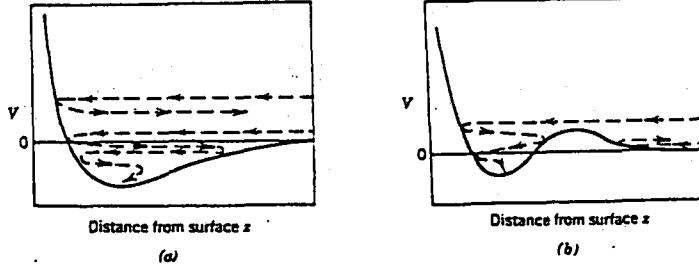
6.5. Yüzey Reaksiyonlar Teorisi

Langmuir teorisine göre bir molekül yüzeye ya bağlanır ya bağlanmaz. Bununla beraber deneysel olarak bulunmuştur ki bir molekül ilk durumda fiziksel olarak adsorpsiyona uğramış gibi görüncede daha sonra kimyasal olarak adsorbe edilmiş duruma bir geçiş yapabilir. Şekil 6.5'de üç durum için yüzeyin dikey mesafesinin bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjinin şematik diyagramlarını göstermektedir.



Şekil 6.5: Yüzey Değişimi ile Potansiyel Enerjinin Değişimi.

Şekil 6.5- a'da yüzey yerine fiziksel olarak adsorbe edilmiş bir AB molekülünü göstermektedir. Bununla birlikte, düşük potansiyel farkı atomların kimyasal olarak adsorbe edilmesine yol açar. Bu durum ayrılmış kemisorpsiyon olarak da tanımlanır. Şayet, atomlar gaz fazında uyarılırsa sistemin enerjisi ——— çizgisi ile gösterilir. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş AB molekülleri için potansiyel enerjisinin uzatılması kısa çizgilerle gösterilir. Şekil 6.5.b'de gösterildiği gibi fiziksel olarak adsorbe edilmiş AB molekülleri ile kimyasal olarak adsorbe edilmiş atomlar arasındaki potansiyel bariyer çok büyüktür. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda sadece fiziksel olarak sorpsiyon meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda AB molekülleri banyeri geçerek kendiliğinden ayrılırlar ve atomlar kimyasal olarak adsorbe edilirler. Bu durum fizisorbe durumun ilk halidir. Şekil 6.5-c'de gösterildiği gibi çok düşük bir potansiyel bariyer moleküler kemisorpsiyon durumundan fizisorpsiyon durumunu ayırır. Bir katı yüzey ile gaz türlerinin çarpışmaları kimyasal bir reaksiyon olduğu için gaz fazındaki kimyasal reaksiyonların dinamikleri için daha önce gösterilen formüller kullanılabilir. Şekil 6.6'da iki tip yüzey reaksiyonun potansiyellerini göstermektedir. Bu grafikler yüzey reaksiyonlarının dinamikleri hakkında bilgi verir. Eğer sözü edilen partikül çok yüksek bir kinetik enerjiye sahipse molekül Şekil 6.6- a'da verildiği gibi gaz fazına geri yansır. Fakat partikül düşük enerjiye sahipse Şekil 6.6- b'deki gibi yüzeyden bir miktar enerji kaybedecektir.



Şekil.6.6. a-) Basit doğru adsorpsiyon, b-) Bariyerli adsorpsiyon (132).

6.6. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltilde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Burada yalnız çözünmüş maddenin adsorpsiyonunu inceleyeceğiz. Bu ikiye ayrılmaktadır.

- 1- Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon,
- 2- Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon'dur.

6.6.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş olan bir cisim, yüzey tabakada ve sıvı içinde farklı bir dağılımı olabilir. W. Gibbs şu sonucu bulmuştur; yüzey gerilimini azaltan maddenin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içinkinden daha fazla, yüzey gerilimini arttıran cisimlerininki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Aynı olay iki sıvının ve bir katı bir sıvının temas yüzeyinde de kendini gösterir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimi düşürülürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış bulunur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu türe giren adsorpsiyon şu özellikleri gösterir;

- 1- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doygunluğunda adsorpsiyon durur.
- 2- Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişime olursa olay iki yönlü değildir. Örneğin, kömürün adsorpladığı yumurta albumini pıhtılaşır ve sadece çözeltinin seyreltilmesi ile geri alınmaz.
- 3- Adsorpsiyon izotermi, gaz adsorpsiyonuna benzer ve verilerdeki bağıntılar yaklaşık olarak kullanılabilir. Ancak gazın kısmi basıncı yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer alır.
- 4- Bir cisim yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır. Örneğin; pilorik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha şiddetle adsorplanır. Buna göre, adsorplanmış olan pikrik asidi

adsorlamak için bunu alkole tıkmak gerekir. Bu şekilde adsorplanmış bir cisim alınmasına "Elüsyon" denir.

50k

- 5- Adsorplanmış bir cisme, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir cisim tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirilir. Bu elüsyon için başka yol yoktur. Örneğin; B₁ vitaminini doğal yollardan ayırmak için, vitamin, asit çözeltisinde süspansiyon hale getirilmiştir. Kininsülfat şiddetle adsorlandığından vitaminin elüsyonuna neden olmuştur.

6.6.2. *Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon:*

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözelti ise bir çok yapıda çift tabaka oluşturabilir. katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarak elektrolitik çözelti negatif yüke sahip olur. İlk olarak şöyledir; negatif yük katı yüzeyden kısa bir d uzaklığında yer alır. Çözelti için elektrik potansiyel değişmesi, katı yüzeylerden uzaklığını gösteren x 'in fonksiyonu olarak göstermiştir. Bu sabit çift tabaka Helmholtz Çift Tabakası olarak isimlendirilir.

İkinci olasılık d uzaklığında negatif yüklü sabit tabakadır. Bu katı yüzeyindeki pozitif yük ile yeterli derecede dengede değildir ve geriye kalan negatif yük, difüzyon ile dağılır. Bu şekilde çift tabakanın difüzyon kısmına "Gouy tabakası" denir. Sonunda sabit tabaka katı yüzeyindeki pozitif yükle denge değerini aşar ve daha negatif olur. Bu durumda Gouy tabakası pozitif yükü yüklenir. Sabit ve difüzyon tabakaları birlikte Stern çift tabakası ismini alır. Son olarak çözeltide yükün dağılımı tamamı ile difüzyonla bir saf Gouy tabakası oluşturur.

Çözelti içindeki iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar, pozitif katı üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamı ile difüzyonla. Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon d uzaklığında (yaklaşık olarak bir molekül çapına eşit) yerleşir. Bu özel olarak adsorbe olan iyonlara aksi iyon veya karşı iyonlar denir. Eğer negatif iyonlar kuvvetle adsorbe olursa bir çok negatif iyon d düzleminde yer alacak ve durumu meydana gelecektir. Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı elektrolitin miktarına bağlı olduğu için, bazı hallerde, yüzeyde pozitif iyonlarla dengeye gelmek için yeterli miktarda negatif iyon adsorbe olsun diye konsantrasyonu ayarlama olasılığı vardır.

Özet olarak bir çok katı su ile temasa getirdiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örnek; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektrik yükü, suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Örneğin, kırmızı renkli bir demir (III) klorür çözeltisine bir miktar silis tozu

ilave edilip karıştırılır ve süzülürse çözeltinin rengini kaybettiği görülür, böylelikle demir (III) iyonları silis tarafından adsorplanmış olur.

6.7. Kil Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu

Toprakta bulunan çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözeltideki diğer katyonlarla yer değiştirebilecek bir şekilde tutulurlar. Bu olaya "Katyon Adsorpsiyonu" denilmektedir. Kil taneciklerinin katyonları adsorbe etme gücü;

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

Katyon adsorpsiyonu esas itibariyle killerin sahip olduğu elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek üzere çözeltide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coloumb Yasasına göre kendi üzerine çekerler. Bu suretle, kil taneciğinin yüzeyinde tutulmuş olur.

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

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

Çözeltide yer alan katyonların yarıçapı, kristal durumdakinden daha büyüktür. Çünkü çözülmüş katyonlar yine Coloumb yasasına göre su dipollerini adsorbe etmek suretiyle, çepeçevre bir su zarfı ile kaplanarak hidrate olurlar. Böylece iyonik durumlarına kıyasla daha büyük olan bir hidrate yarıçap kazanır. Bir katyonun elektriksel alan şiddeti, katyonun değeri ile doğru, yarıçap ile ters orantılıdır. Elektriksel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değeri aynı olan katyonlardan, iyonik yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara göre daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük hidrate yarıçapa sahip olarak adsorpsiyon artmaktadır.

6.8. Katyon ve Anyonların Değişirilmesi

Kil taneciklerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş katyonlarla, çözeltideki katyonlar arasındaki iki yönlü aktif dinamik bir denge vardır. Süspansiyonun katyon statüsü değıştikçe, çözeltideki katyonlar, yeni durumlarına göre yeni bir denge oluşuncaya kadar, adsorbe edilmiş katyonlarla yer değıştirirler. Yer değıştirme, kil tanecikleri tarafından daha zayıf adsorbe edilmiş katyonlarla, çözeltide bulunup da daha kuvvetli adsorbe edilen katyonlara "değıştirilebilen" katyonlar ve 100g kilin veya toprağın adsorbe edebildiği miliekivalent cinsinden toplam katyon miktarına da "katyon değıştirme kapasitesi" denilmektedir. Katyon değıştirmesinin mekanizması şöyle açıklanabilir; kil tanecikleri tarafından adsorplanmış olan katyonlar, süspansiyonda hareketsiz durmayıp, Brown hareketi yaparken uzaklaşan katyon arasına kayarak kil taneciğı tarafından çekilir. Böylece süspansiyonda bulunan çözünebilir formdaki katyon adsorbe edilmiş olurken, titreşme sırasında yüzeyden uzaklaşan katyon çözeltiliye geçer. Katyonların adsorbe edilmesi ve yer değıştirmesinde esas etken kilin zeta potansiyeli ile, süspansiyondaki kil tanecikleri etrafında oluşan Helmholtz dielektrik tabakasıdır.

Bir katyon kilin yüzeyinde ne kadar zayıf adsorbe edilirse, titreşim uzaklığı da o kadar artar. Ortalama titreşim uzaklığı da o kadar artar. Ortalama titreşim uzaklığı direkt olarak dielektrik tabakasının ortalama kalınlığının bir fonksiyonudur. Yüksek zeta potansiyeline sahip killerin kolay yer değıştiren katyonlar içeriğı bu sonucu ortaya koymaktadır.

Katyonlar hidrate çapları büyüdükçe, kile yeterince yaklaşmaları nedeniyle zayıf adsorbe edilerek çok kalın bir dielektrik tabakası oluştururlar. Bu nedenle titreşim uzaklıkları artar ve kilin zeta potansiyelini yükseltirler. Böylece negatif elektrik yükü dengelenmiş bir kil taneciğı doğal olarak, zayıf adsorbe edilmiş olan ve titreşimle kendinden uzaklaşan bir katyonun yerine başka bir katyonu adsorbe etmek suretiyle, katyon değışme gerçekleşmiş olmaktadır.

Katyonlarda olduğu gibi, anyonlarda da kil tanecikleri tarafından tutunabilmekte ve diğier anyonlarla yer değıştirebilmektedir. Elektrik yüklü bir kolloid yakınında bulunan bir anyon, iki olayla karşı karşıyadır. Ya pozitif yükler tarafından yüzeye çekilir veya negatif yükler tarafından yüzeyden itilir. Kil mineralleri, negatif yükü ile yüklendiklerinden, anyonlar mineralin yüzeyinden itilir. Bununla beraber kil mineralinin kenar ve köşelerindeki pozitif yükler tarafından da çekilmektedirler.[13].

Anyon adsorpsiyonu iki gruba ayrılır; negatif adsorpsiyon (anyonların itilmesi) ve pozitif Adsorpsiyon (anyonların tutulması) dir.

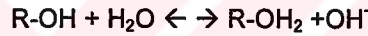
a-) Negatif Adsorpsiyon (Anyonların İtilmesi) (130).

Sulandırılmış KCl çözeltisi kuru montmorillonit tipi kil üzerine ilave edilirse denge durumunda Cl⁻ konsantrasyonunda artma görülür. Çünkü Cl⁻ anyonları çift tabakadan itilmişlerdir. Bu durum, nötr pH şartlarında anyon adsorbe etme kapasitesine sahip olmayan herhangi bir kil veya anyon için de olabilir. Bu şekilde, anyonların itilmelerine *anyon itilmesi* veya *negatif*

adsorpsiyon denir. Kolloid yüzeyinde ortaya çıkan çift tabakadaki iyonların dağılımında negatif yüklü olanlar kolloid yüzeyinden uzaklaştıkça, katyon konsantrasyonu azalırken, anyon konsantrasyonu artmaktadır. Belirli bir mesafedeki katyon konsantrasyonu, anyon konsantrasyonundan daha fazladır. Anyon itilmesini etkileyen faktörler; anyonun değeriği ve konsantrasyonu, değışebilir konsantrasyonun cinsi, pH, ortamdaki diğer anyonlardır. Anyon itilmesini yaygın olarak gösteren anyonlar Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} tır. Anyon itilmesi anyonun değeriği ile artar. Eğer kolloid yüzeyindeki negatif yük sabit ise, yüksek değerlikli anyonlar, düşük değerlikli anyonlardan daha fazla itilirler. Anyonların kolloid yüzeylerindeki pozitif yüklü yerlerde adsorbe edilmeleri halinde anyon itilmesi azalır.

b-) Pozitif Adsorpsiyon (Anyonların Tutulması). [130].

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



Anyon tutulmasını etkileyen faktörler; anyonun değeriği, anyonun konsantrasyonu, pH, ve kilin tipidir. Anyon değeriği ve konsantrasyon arttıkça adsorplanma dereceleri de artar, pH azaldıkça anyon adsorpsiyonu azalmaktadır. Katyon değişim kapasitesi, anyon değişim kapasitesine oranla daha yüksek olduğu bulunmuştur.

6.9. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapmada, vakum yapılmasında kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyon katalizinde, vb, kullanılır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları özellikle adsorplar. Bir çok çözeltilerin (örneğin, şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Kum filitreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplanmasına dayanır. Katı-gaz, Katı- Sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı- gaz, likid-likid adsorpsiyonlarında önemlidir. Likit-gaz sınırında adsorpsiyon köpüğünün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük bir gaz veya bir su buharının sıvıdaki çözeltilisidir. Köpük sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında, bira'da istenilen köpüğü sağlamada çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesi ile kararlı köpükler elde edilebilir. Bu cisimler gaz-likid yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutunmasını sağlarlar.

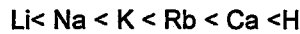
Adsorpsiyonun en önemli uygulama alanlarından birisi de kromatografik analizlerdir. Bu yöntem, botanikçi Tswett tarafından 1903 'te keşfedilmiştir. Ancak bu otuz yıl sonra önem kazandı.

Bugün önemli bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemin temel prensibi ; çeşitli maddelerin adsorban tarafından farklı hızla adsorplanmasına dayanan bir prensiptir. Uygun bir adsorban kolonundan bir karışım geçirmek sureti ile karışım komponentlerine ayrılır. Komponentlerine ayırmak istenilen madde uygun çözücüde çözülüp adsorban içeren bir kolondan geçirilir. Karışımdaki komponentlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde komponentlerin kısmi bir selektif adsorpsiyonu oluşur. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir cisim az bir miktarda çözünür ve kolonun aşağı kesimlerinde tekrar adsorplanır. Böylece uygun bir teknikle, saf komponentleri birbirinden tamamıyla ayırma olanağı sağlanır.

Eğer komponentlerin renkleri farklı ise herbirinin adsorplanma bölgeleri kolaylıkla tayin edilebilir. Renksiz ise başka yöntemler uygulanabilir. Buna örnek kolon kromatografisi örnek verilebilir. Kağıt kromatografisinde çözücü ile ıslatılan bir süzgeç kağıdı kolon görevini görür. Kromatogram su ile karışmayan, örneğin bütanol, vb, gibi bir sıvıyla developpe edilir. Bununla bir çok kantitatif ve kalitatif analiz yapılmıştır.

Son birkaç yıldır bir çok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit tekniğe dayanan, çabuk ve verimli analiz tekniği olan gaz kromatografisi yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemde analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda bulunan durgun faz arasından hareket eden bir inert gaz akımı yardımı ile geçirilir. Durgun faz katı adsorban ise, gaz- katı kromatografisi , katı üzerine oturtulmuş sıvı adsorban varsa gaz-sıvı kromatografisi adını alır. Mobil faz olarak kullanılan inert gaz belli bir basınçta kolona devamlı gönderilir. Analiz edilecek örnekte gaz haline getirilmek için uygun şekilde enjekte edilir. Burada ayrılma olur. Buharın kolonda kalma süresi dağılma katsayısı ile ilgilidir. Stasyoner fazın birim hacminde bulunan madde miktarının mobil fazdaki birini hacimdeki madde miktarı oranına dağılma katsayısı denir. Kolonda değişik zamanlarda çıkan buhar, dedektöre gelerek yakılır ve iyonlaşan buhar özel aletler yardımı ile çizilen diyagramlardan tanınır. Bu yöntem hem kalitatif hemde kantitatif analizlerde uygulanan çok hassas ve pahalı yöntemlerdendir.

Kil ve bunun topraklardaki adsorpsiyonuda önemli derecede arz eder. Kil partikülleri silikatlardır, silikat asidi iyonları çift tabakanın içini oluştururlar ve bunların karşısında Ca^{2+} , Na^+ , H^+ ve başka iyonlarda bulunur. Bunların oranları topraktaki sıvının bileşimine göre değişir. Kil halindeki alkali metalleri için adsorpsiyon tercih sırası şöyledir;



Bugün büyük ölçüde gerek katyon gerekse anyonlar için yapay hazırlanmış iyon değiştiriciler yani reçineler mevcuttur..

7. UV SPEKTROFOTOMETRESİ

7.1. Fotometrenin Kuralları (Lambert-Beer yasası)

Madde ile elektromanyetik ışınların etkileşmeleri değişik yollarda olur; ışın saçılabilir, kırılabilir, soğurulabilir, enerjisi yeterli ise elektron koparabilir ya da soğurulan enerji başka bir enerji birimleriyle tekrar ortaya çıkar. Bir ışın geçirgen katmanlardan geçirilirse kimi frekanslar da şiddetin çok azaldığını görürüz. Bunun sonucu belli dalga boylarında sürekli soğurum oluşur. [96]

Soğurmanın nelere bağlı olduğunu matematiksel olarak veren yasa "Lambert-Beer yasası" olarak bilinir. Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti, kalınlığı 6 cm olan bir tüpte bulunan çözeltilerde herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabında ortaya çıkan yansımalar veya çözeltilerde bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Örnek kabına giren ve terk eden ışık demetinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacmindeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır. [97]

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

Eşitlikte; derişim C (mol/L), örnek kabının kalınlığı b (cm), molar soğurum katsayısı (L/mol cm), A ise absorbans adını alır. Derişimin gr/L olarak kullanılması halinde A'yı C'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir (L/gr cm). a absorpsiyon katsayısı adını alır.

Aynı bir ışın demetinin örnek kabını terkeden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir.

Geçirgenlik ile absorbans arasında ise belirli bir ilişki bulunmaktadır.

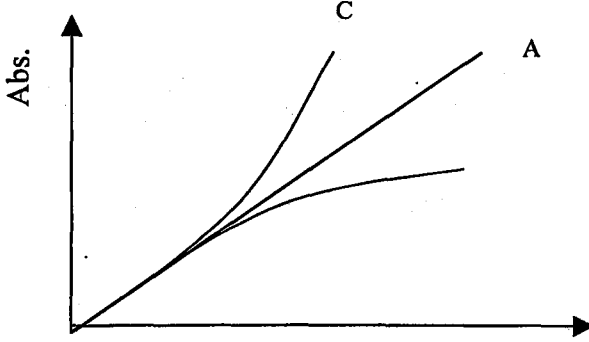
$$A = a \cdot b \cdot c$$

$$T = I / I_0 = 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$$

$$A = - \text{Log } T$$

7.1. Lambert-Beer yasasından sapmalar.

Maddenin derişim absorpsiyon grafikleri çizildiğinde her zaman Şekil 7.1- A'daki gibi bir doğru değil Şekil 7.1.B-C'de görüldüğü gibi doğruluktan sapmalar görülür. [7.3].



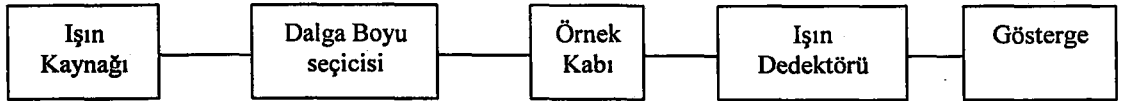
Şekil.7.1: Belirli bir dalga boyu A-C bağıntısı (98).

Bu sapmalar üçe ayrılır. Asıl sapmalar, Enstrümental sapmalar, Kimyasal sapmalar.

7.3. Spektrofotometre Cihazının Kısımları

UV-görünür bölge absorpsiyon ölçme cihazının başlıca kısımları şunlardır;

1. Işın kaynağı
2. Işın kaynağından gelen ışınları dalga boyuna göre ayıran cihaz. (Monokromatör)
3. Çözelti ve çözücüü koymaya yarayan şeffaf kaplar ve bu kapları hareket ettiren düzener.
4. Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör denen bir cihaz.
5. Dedektörde dönüştürülen enerjinin şiddetini gösteren bir sinyal cihazı (Şekil 7.2).

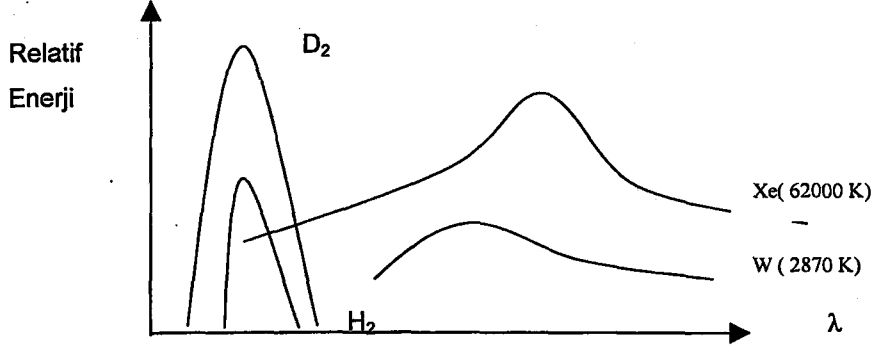


Şekil.7.2: Bir Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığın toplanarak, yansıtmak, odaklamak, iki demete bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve giriş çıkış aralıkları vardır (97).

7.3.1. Işık Kaynağı

UV ve görünür bölgede D_2 , H_2 , ve W ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil.7.3'de en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı ışığın spektrumları görülmektedir.



Şekil 7.3 : D₂, W, H₂ ve Xe lambalarının yaydıkları ışımın spektrumları (97).

Bu amaçla kullanılan ışın kaynağının şu koşulları sağlaması gerekir:

1. Enerji büyük olmalı (ışın yoğun olmalı)
2. Sürekli bir spektrum vermeli (ardarda gelen pek çok sayıda ışınları vermeli).
3. Enerjisi sabit olmalı.

Verilen bu koşulları bir ışın kaynağının gerçekleştirmesi mümkün olmadığından spektrumun farklı bölgeleri için çeşitli kaynaklar kullanılır. UV alanda yapılacak çalışmalar için genellikle düşük basınçlı H₂ ve D₂ tüpleri (İmbaları) görünür alanda yapılacak çalışmalar için de vofram lambaları kullanılır (98).

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımıyla ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışıması olup 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 K'de çalışılan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya klor buharı bulunursa lambanın kullanım ömrü uzar ve bu lamba tungsten halojen lambası olarak adlandırılır. UV bölgede en çok kullanılan Lambalar H₂ veya D₂ elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg) H₂ ve D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Bu lambalar 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan döteryum lambasının yaydığı ışının şiddeti hidrojen lambasına göre çok daha fazladır.

Kuars 200-320 nm arasındaki UV ışığı geçirdiğinden, bu bölgedeki ışıkla çalışabilmek için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuarstan yapılır. 320-700 nm arasındaki bölgede ise bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir (97).

Maddenin ışığı absorplayip absorpımadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene 'dedektör' adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması ışık şiddetiyle doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir (97). UV ve görünür bölgede kullanılan üç tür dedektör vardır. Bunlar fotovoltajik veya fotoiletken dedektör, fototüpler ve fotokatlandırıcı tüplerdir.

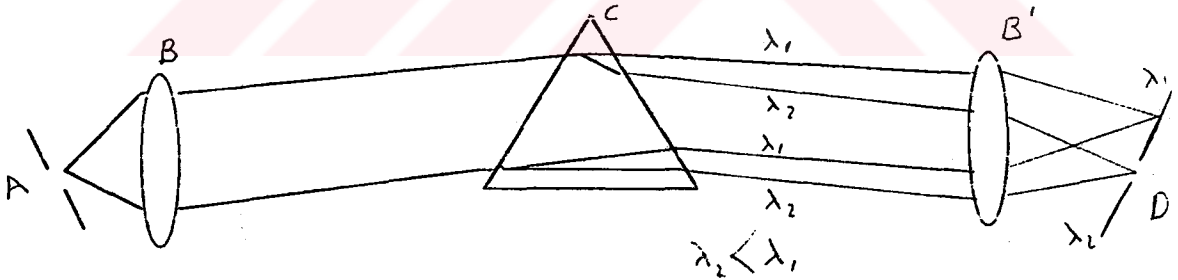
7.3.3. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir.

Bir monokromatör başlıca üç kısımdan oluşur ; (98).

1. Işın demetinin giriş ve çıkış aralıkları (A ve D)
2. Mercek sistemi (B ve B')
3. Gelen ışını tek dalga boyulu demetlere ayırmaya yarayan prizma veya optik ağı (C)

Giriş aralığında (sırttan, A) monokromatöre giren ışın B merceği tarafından paralel hale getirilerek prizmaya gönderilir. Prizmada dalga boylarına ayrılan ışınlar ikinci bir mercek (B') yardımıyla toplanarak konkav bir ayna üzerinde bulunan küçük aralığa oradan da çözelti üzerine düşürülür. Prizmanın hafif döndürülmesi sonucu tek dalga boyulu ışın demetleri sırasıyla D çıkış aralığına (sırtta) rastlanır. A ve D aralıkları B ve B' merceklerinin odak noktalarıdır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 : Prizmalı bir monokromatör ($\lambda_2 < \lambda_1$), A giriş aralığı, BB', C prizma, D çıkış aralığı (97).

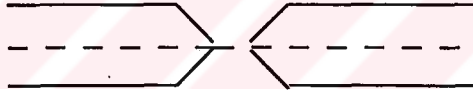
Monokromatörler, içlerinde bulunan prizma türüne göre 'Bunsen ve Litrow monokromatörleri' olarak ikiye ayrılır. Bunsen tipi monokromatörler de, ışığı kırmak için kristalin kuars prizmalar kullanılırken Litrow monokromatörlerde ise bir kenarı gümüşle kaplanmış tepe açısı 30° olan dik prizmalar kullanılır. Her iki prizmada da ışık ışınları çeşitli dalga boylarına ayrılır.

7.3.4. Optik Ağlar

Üzerinde birbirinden eşit uzaklıklarla ayrılmış ince aralıklar veya çıkıntılar bulunan bir yüzeyle etkileşen polikromatik ışık bu yüzeyden geçtikten veya bu yüzeyden yansdıktan sonra da kırınımına uğrar. Bu tür parçalar geçirgen optik ağ veya yansıyan optik ağ adını alır (97). Optik ağlar geçirgen ve yansıtımlı optik ağlar olarak iki türe ayrılır. Geçirgen optik ağlarda cam veya geçirgen levha kullanılırken, Yansıtımlı optik ağlarda parlak cilalı ve eşit aralıklı oluklu bir metal yüzeyi kullanılır.

7.3.5. Silit Aralığı

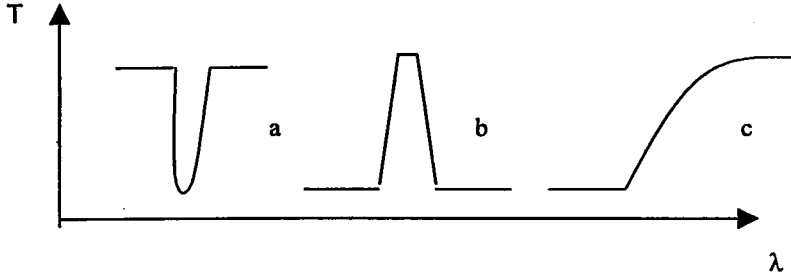
Monokromatörlerin en önemli kısımlarından biridir. Slit, ışın demetine yol veren ve ayarlanabilir bir aralıktır (Şekil 7.5). Karşı karşıya gelen metal uçlarının çok iyi işlenmesi ve birbirine paralel olması gerekir. Bir monokromatörde giriş ve çıkış olmak üzere iki tane slit vardır. Bunlar uyumlu olarak çalışırlar. Işık kaynağından aydınlatılan giriş slitini bir ışık kaynağı gibi hareket eder ve görüntüsü aynen çıkış slitini üzerine düşer. Giriş slitini aydınlatan ışık kaynağı değişik birkaç dalga boyunda ışın içeriyorsa bu ışınlar ayrı ayrı çıkış slitine gelir ve onun aralığını aydınlatır. Giriş ve çıkış slitleri aynı ise monokromatör sisteminin belirli pozisyonlarında, çıkış slit aralığı farklı renkte ışınlarla doldurulur (98).



Şekil 7.5.: Bir Slitin Kesiti

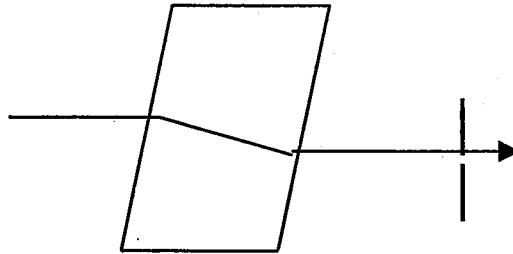
7.3.6. Filtreler

Işığın ince bir geçirgen maddeden geçmesi sonucun girişim olayının ortaya çıktığı ve belli bir geliş açısı için belli dalga boylarındaki ışığı kuvvetlendirici girişime uğradığı görülür. Bu tür girişim olayından filtre yapımında yararlanır ve ışığın geliş açısına ve filtrenin kalınlığına göre değişen dalga boyları karşı tarafa geçer. Bu girişim filtresinin kalınlığı filtre boyunca düzgün olarak değiştirilirse her dalga boyundaki ışık farklı kalınlıklarda girişime uğrayacağından filtre boyunca değişik dalga boylarındaki ışık karşı tarafta gözlenir. İnce bir aralık filtre boyunca uygun bir yere yerleştirilerek istenilen dalga boyundaki ışık seçilir. Girişim filtreleri ya da belli bir dalga boyunun ötesini absorplayan maddelerden yapılmış başka tür filtrelerden belli bir dalga boyu aralığını içeren ışığın maddeyle etkileşmesini sağlamak amacıyla yararlanır. Şekil 7.6'da belli bir dalga boyu aralığını geçirmeyen, b'de belli bir dalga boyu aralığını geçiren, c 'de ise belli bir dalga boyundan sonraki dalga boylarını geçiren çeşitli tür filtrelerin optik özellikleri görülmektedir.



Şekil 7.6: Farklı türdeki filtrelerin geçirgenlikleri (97).

Bazı spektrofotometrik uygulamalarda örneği belli zaman aralıklarında birbirine yakın iki değişik dalga boyundaki ışıkla etkileştirmek gerekebilir. Bu amaçla girişim filtreleri kullanılır. Girişim filtresi Şekil 7.7'de görüldüğü gibi ışık yoluna belli bir açıda yerleştirilir ve filtre bir mekanik düzenek yardımıyla belirli bir frekansta salındırılır. Böylece ışığın filtreye geliş açısı değiştirilmiş olur. Girişim filtresinde birinci konumda bir dalga boyundaki bir ışık ikinci konumda ise başka bir dalga boyundaki ışık girişimine uğrar ve filtreden çıkar. Bu ışığın şiddetiyle orantılı olan sinyal, elektronik olarak çoğaldığı zaman çoğaltıcı filtrenin salınım frekansına ayarlı ise iki dalga boyunda oluşan absorbansların farkı ölçülür. Bu ölçüm tekniğine dalga boyu modülasyonu denir (97).



Şekil 7.7: Dalga boyu modülasyonu yöntemiyle girişim filtresinin ışık yolundaki konumu (97).

7.3.7. Örnek Kapları

Bunlara sel ya da küvet denir. Spektrofotometrede örnek kapları cam, silis, plastik ve silikatlardan yapılırlar. Örnek kaplarının kullanım alanları şöyle özetlenebilir.

Cam Kaplar: Görünür bölgede

Silis Kaplar : UV-görünür ve IR

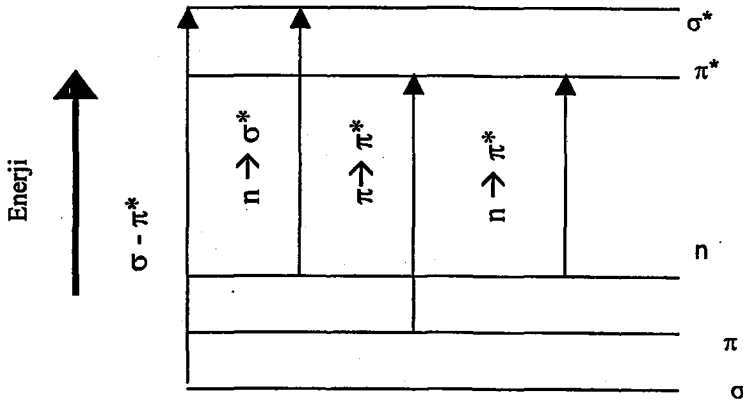
Plastik Kaplar : Görünür bölgede

Çözücü ve çözeltilinin kondukları kapların her bakımdan birbirinin aynı olması gerekir. Aksi halde büyük hatalar oluşur. Kaplar neden yapılmış olursa olsun üzerinde kir, leke, çizik, çatlak bulunmamalıdır (96-98).

7.4. Elektronik Geçişler

Elektronik geçiş bir absorpsiyondur. H_2 molekülündeki geçiş $\sigma - \sigma^*$ geçişi veya absorpsiyondur. H_2 'de sadece σ bağı veya orbitali olduğundan böyle bir geçişte H_2 molekülünün bağ orbitalinde bulunan iki elektrondan birisi gerekli enerjiyi ışın kuvantından alarak molekülün karşı bağ orbitaline atlar. σ orbitalinde bütün geçişler bu şekildedir.

Moleküllerde σ orbitallerinden başka üç çeşit molekül orbitali daha vardır. Bunlar π , π^* ve n orbitalleridir. π orbitali π bağları elektronlarının bulunduğu, n orbitali ise ortaklanmamış elektron çiftlerinin bulunduğu orbitaldir. σ ve π orbitallerinin karşı bağ orbitalleri vardır fakat n orbitalinin karşı bağ orbitali yoktur. Bir çifte bağ bir sigma birde pi bağı veya orbitali içerir. Pi bağı iki p orbitalinden oluşur. Karşı bağ orbitallerinde çekirdekler arası yük yoğunluğu minimumdur. Beş molekül orbitalinden (σ , σ^* , π , π^* , n) elektronlarını en kuvvetli tutan σ orbitalidir. Bunu sırasıyla π , n , π^* ve σ^* orbitalleri izler. Elektronik uyanılma bu orbitaller arasındaki geçişlerle oluşur. Şekil 7.8'de bu geçişler gösterilmiştir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri oluşabilir, $\sigma - \pi$ ve $\pi - \sigma^*$ geçişleri ise yasaklanmıştır (96,97,101).



Şekil 7.8 : Molekül elektronik enerji düzeyleri ve geçişleri (96).

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri en çok enerji isteyen geçişlerdir. Bu geçişler çoğunlukla vakum ultraviyole bölgede oluşur. 200 nm'nin altındaki ultraviyole ışınlarına vakum ultraviyole ışınlar denir. Çünkü bunlar hava moleküllerine tamamen soğurulurlar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ortaklanmamış elektron içeren moleküllerde gözlenir. Bu geçiş çoğunlukla 150-270 nm enerji aralığında gerçekleşir. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri görünür bölgede gözlenir. Bu geçişlerin enerji istemi doymamış bağların sayısına, görevli grupların türüne, doymamış bağların konjuge olup olmamasına bağlıdır (96).

7.4.1. Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler:

Elektronik geçişlerine etki eden etmenler aşağıda verilmiştir.

- Konjüge Etki
- Rezonans Etki
- İndüktif Etki
- Çevre Etkisi

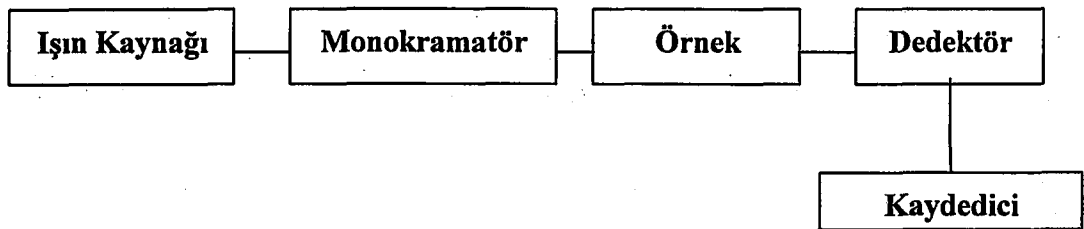
7.5. UV Spektrofotometreleri

Ultraviyole spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır (98).

- Tek ışın demetli spektrofotometreler
- Çift ışın demetli spektrofotometreler

7.5.1. Tek Işın Demetli Spektrofotometreler

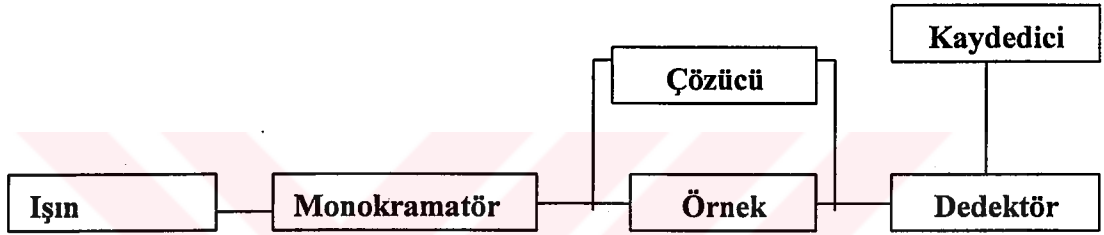
Basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercekle toplanarak monokromatöre gönderilir. Ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür. Bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu işlemlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği spektrofotometreye tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir. Şekil.7.9'da tek ışık yollu spektrometrenin şematik yapısı gösterilmiştir (97,98).



Şekil 7.9: Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı (101).

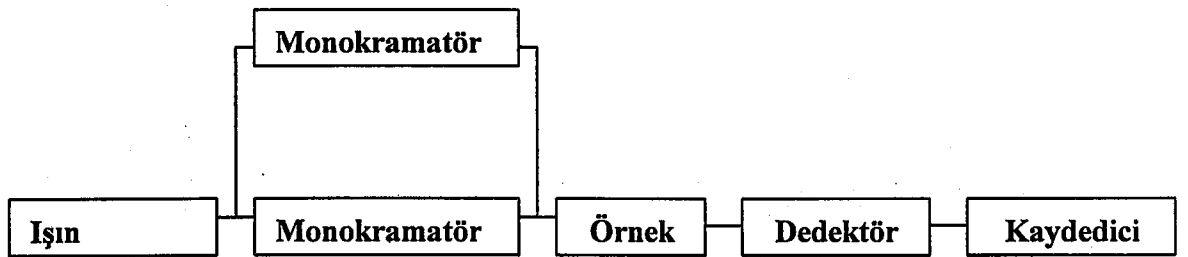
7.5.2. Çift Işın Demetli Spektrofotometreler

Her dalga boyunda 'sıfır' ve özellikle 'yüz' ayarlamalarının yapılması oldukça zaman aldığından, spektrofotometrede monokramatörden çıkan ışığın eşit şiddetle iki demete bölünerek birinin örneğe diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işlemlere gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılabilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir. Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişimlerden doğan hatalar ortadan kalmış olur. Şekil 7.10'da bir çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 7.10: Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Gösterimi

Spektrofotometrelerde, iki ayrı monokramatör kullanılarak Şekil 7.11.'de görüldüğü gibi iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımı ile örnekle ard arda etkileştirilir. Bu tür çift ışık yollu spektrofotometrelere çift dalga boyulu spektrofotometre adı verilir (97,98).



Şekil 7.11 : Çift Dalga Boylu Absorpsiyon Spektrofotometresi.

Kimyasal tepkimelerde bazı kısa ömürlü ara ürünlerin spektrumlarının çok kısa bir süre içinde kaydedilmesi gerekir. Bu tür çalışmalarda kullanılan ve dalga boyunun çok hızlı tarandığı spektrofotometrelere hızlı taramalı spektrofotometreler denir. Spektrumun çok hızlı kaydedilmesi

için hızlı tarama yerine, bir diyot dizisinin dedektör olarak kullanıldığı spektrofotometrelere de başvurulabilir (97,98).

7.6. Kalitatif Analiz

Bilinmeyen bir madde saflaştırıldıktan sonra UV spektrumu alınır. Bu spektrum her yönüyle daha önce alınmış olan spektrumlarla karşılaştırılır. Bilinmeyen maddenin spektrumu daha önceki madde spektrumlarından hangisine uyuyorsa, bilinmeyenmadde spektrumu kendisinininkine uyan maddedir. Bundan başka maddenin ne olduğu biliniyor fakat saf olup olmadığı bilinmiyorsa maddenin spektrumu alınır. Sepektrumda beklenmedik pikler maddenin saf olduğunu gösterir.

Önemli olan bir husus da spektrumlar karşılaştırılırken kullanılan çözücülerdir. Bazı çözücüler belirli aralıklarda absorpsiyon yaptıklarından, söz konusu maddenin spektrumu o aralıkta ve çözücünün absorpsiyonu içinde kaybolabilir. En ayrıntılı spektrum maddenin gaz halinin spektrumudur. Bu nedenle bir maddenin spektrumu mümkün olduğu oranda gaz halinde ,bu olmadığı zaman polar olmayan çözücüler içinde alınmalıdır. [98].

7.7. Kantitatif Analiz

Kantitatif analiz yaparken aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir.

7.7.1. Maddeyi Saflaştırmak:

Tayini yapılacak maddenin saflaştırılması kristalizasyon, destilasyon, süblimasyon, kromatografi gibi çeşitli metotlarla yapılır

7.7.2. pH Ayarlama ve Uygun Çözücü Seçmek

pH ayarlaması kompleks oluşumunda çok önemli bir rol oynadığından pH'ın iyi ayarlanması gerekir. Ayarlama tampon çözeltiler kullanılarak yapılır. Spektrofotometrede kullanılan çözücüler başarılı ve doğru sonuçlar elde edebilmek için bazı özellikleri sağlamalıdır. Seçilen çözücü, örneği tamamen çözmelidir. Çözücü, çözülecek maddenin spektral bölgesinde maddeye göre daha şeffaf olmalıdır.

Az kararlı ve spektrumdaki açıklama zorluklarını engellemek için çözücü gerekli emilim bir emilim birimine yaklaştığı dalga boyu yakınında veya altındaki ölçümlerde kullanılmamalıdır. Çözücü saf olmalı absorpsiyon eğrisi düz olmalı yani sıradışı saf olmayan tepeler spektrumda gözükmemelidir (99).

7.7.3. Sıcaklığı Ayarlamak

Bir maddenin absorplanması sıcaklığa bağlı olduğundan, molar absorpsiyon katsayısı hangi sıcaklıkta tayin edilmişse, kantitatif analiz de sıcaklıkta yapılmalıdır (98). İşlem sırasında optimum sıcaklık saptanmış olmalıdır. Bazı reaksiyonlar tam renk dönüşümü için gerekli zamanın azalmasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyarlar (101).

7.7.4 Analitik Dalga Boyunu Seçmek

Düşük derişimlerde büyük absorpsiyon değerlerinin okunabilmesi için ve absorpsiyon piklerinin tepeleri oldukça düz olduğundan dalga boyu seçiminde gelen hatanın minimuma indirilmesi için maddenin spektrumunda en şiddetli absorpsiyon pikinin bulunduğu dalga boyu seçilir (98,99,101).

7.8. Analitik Uygulamalar

- Karışımların spektrofotometrik tayinleri
- Spektrofotometrik titrasyonlar
- Molekül ağırlığının tayini
- Kompleks stokiyometresinin bulunması
- Asit –baz denge sabitlerinin bulunması

8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTRİSKOPİSİ (AAS)

Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskop denir. Söz konusu madde çekirdek, atom veya molekül olabilir. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki radyasyondan (UV ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını absorplar. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (97). Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, konsantrasyonu vs. tayin edilebilir. Element miktarı saptanması amacıyla yaygın olarak kullanılan bu yöntemle 70 kadar elementin 10^{-3} - 10^{-1} mg/g duyarlılık ile tayini yapılabilmektedir.

8.1. Tarihsel Gelişimi

XVIII. yy 'ın başlarında genellikle kristal ve sıvıların ışık absorpsiyonunun araştırılmasına dayanan çalışmalar sonucu Lambert-Beer ilkesi açıklanmıştır (97). Bu ilkenin Matematiksel ifadesi,

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = k.C.d$$

A → Absorbans
 I_0 → Ortama gelen ışık şiddeti
 I_t → Ortamdan çıkan ışığın şiddeti
 k → Absorpsiyon katsayısı
 C → Konsantrasyon
 d → Işığın geçtiği ortamın kalınlığı

XIX. yy 'ın başlarında Wollastone'un güneş spektrumundaki siyah bantları keşfetmesi ve daha sonraları Fraunhofer'in güneş spektrumundaki detaylı araştırmaları ile absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Atomik Absorpsiyonun ilk uygulaması Müller [104] tarafından yapılan civa tayinidir. Fakat asıl analitiksel atomik absorpsiyon spektroskopisinin başlangıcı 1955 yılında Walsh'ın elementel analizi keşfetmesidir (95).

Walsh ile birlikte aynı yıl Alkemade ve Milatz (129) da atomik absorpsiyon spektrometreyi genel analiz metodu olarak sunmuşlardır. Bu çalışmalarını izleyen yıllarda Walsh bu metodu ve cihazı geliştirmiş, çok kullanılan kantitatif bir teknik haline getirmiştir (95).

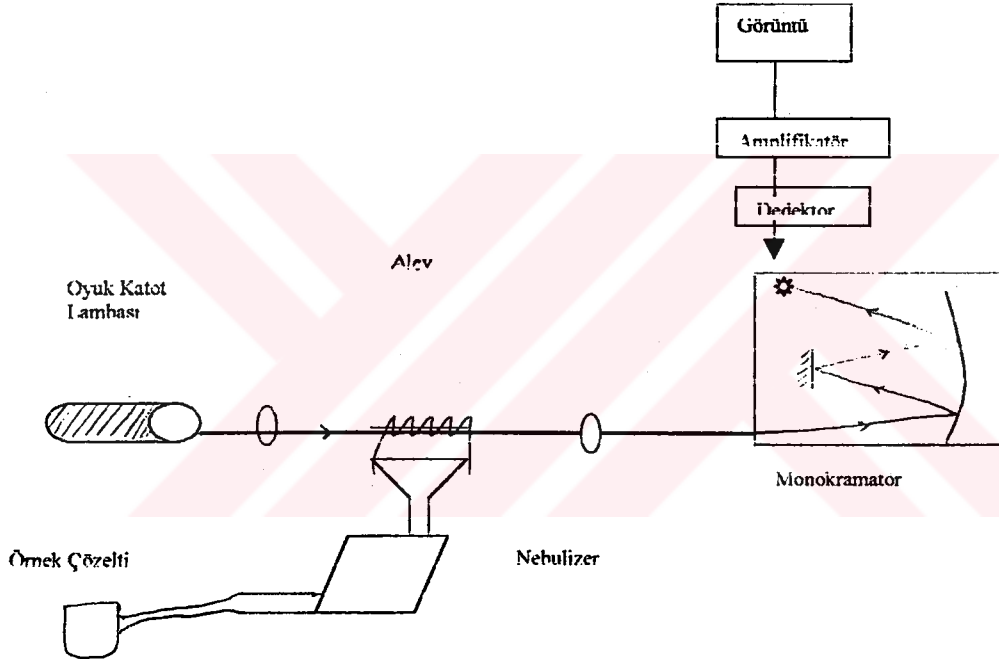
Bu alette en önemli yeri olan alev ve ark sıcaklığında başlıca şu olaylar meydana gelmektedir.

- Yüksek sıcaklıkta örnek kurur,
- Kurumuş örnek içindeki tuzlar gaz molekülleri haline dönüşürler,
- Gaz halindeki tuz molekülleri ayrışarak serbest element atomları verirler,
- Alev içindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarılma sıcaklığına kadar ısınır,
- Gaz halinde uyarılmış olan atomlarla alevde bulunan başka atomlar arasında çeşitli reaksiyonlar olur ve gaz halinde yeni moleküller türer. Böylece ortamda bulunan adsorpsiyon yapacak gaz halindeki atom sayısı azalır.

8.2. Enstrümantasyon

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrofotometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

- *Analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışın kaynağı
- *Analiz çözeltisinin atomik buhar halinde getirildiği atomlaştırıcı
- *Çalışan dalga boyundan diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör
- *Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.



Şekil 8.1: AAS cihazının şematik gösterimi. (97).

8.2.1-Işık Kaynakları

8.2.1.1 Buhar boşalım lambaları (vapour discharge lamps)

Buhar boşalım lambası belirli bir basınçta asal gaz ile doldurulmuş silika veya cam tüp içerisine yerleştirilmiş elektrotlar veya spektrumu alınacak metalin tozundan oluşmaktadır. AC veya DC ile çalışabilir. Lamba çalıştığında bir gaz oluşumu gözlenir ve sıcaklık yükselir. Böylelikle buharlaşan metal tozunun boşalımda istenen çizgi spektrumu sağlar. Na, K, Zn, Cd, Hg ve Ti elementleri için buhar boşalım lambaları satılmaktadır. Bu lambaların oyuk katotlu lambalara göre avantajı ışık şiddetinin çok olmasıdır. Bu üstünlüğüne karşın, oyuk katot lambalarından daha kararsız ve

boşalım çizgi genişliklerinin de yüksek sıcaklıkta daha yayvan oluşu gibi faktörler nedeniyle absorpsiyon ölçümlerinde çok fazla kullanılmaktadır.

8.2.1.2 *Oyuk katot lambaları* (hallow katode lambs)

Bu tür ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neom veya Argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk ve silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ile katot arasına 100-400V 'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyon ve elektronlar, Katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları, Atomik Absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambasını spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir (95).

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

8.2.1.3 *Elektrotsuz boşalım lambaları* (elektrodes discharge lamps)

Bu tür lambalar; As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalgaboylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır.

8.2.1.4 *Sürekli ışık kaynakları* (continuum sources)

Sürekli ışık kaynakları sınıfında hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları yer alır. Çok iyi kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalgaboyu aralığında ışınım yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalga boyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir.

8.2.2. *Atomlaştırmacılar*

Atomlaştırmacıların en önemli işlevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik absorpsiyon olayında en kritik işlemdir. Bir analizin başarılı

olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır ve tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğru orantılıdır.

8.2.2.1 Alevli atomlaştırıcılar;

Alevli sistemlerde genellikle sıvı örneklerle çalışılır. Sıvı örneklerin iyi bir atomlaşmanın sağlanabileceği bir biçimde aleve taşınması sisleştirci ve püskürtme çemberi yardımı ile yapılır. Aleve ulaşan sıvı önce suyunu kaybeder, erir, buharlaşır ve atomlaşır. Bütün bu işlemlerde aleve ulaşan örnek damlacıklarının boyutu ve aleve püskürtme hızları büyük rol oynar. Küçük damlacıkların oluşması, iyi bir sisleştirci ve püskürtme çemberi, cam boncuk veya pervane kombinasyonu ile mümkün olmaktadır. Alevli atomlaştırıcılar üç ana bölüme ayrılabilir; Alev püskürtme çemberi, sisleştirci ve alev başlığıdır.

Alev oluşumunda çeşitli gazlar kullanılabilir. Alev başlıkları da bu gaz karışımlarına bağlı olarak değişebilir. Değişik alev başlıkları kullanmadaki amaç, alev başlığı içinde alevin yayılma hızının, gazların akış hızından daha hızlı olmasını sağlamaktır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılabilecek alevler, yanma hızları ve alev sıcaklıkları Tablo 8.1 'de verilmiştir.

Tablo 8.1: Yanma Hızları ve Alev Sıcaklıkları

Yakıt Gaz	Yükseltgen Gaz	Yanma Hızı (m/s)	Sıcaklık (°K)
Propan	Hava	0.8	1900
Hidrojen	Hava	4.4	2000
Asetilen	Hava	2.7	2450
Hidrojen	N ₂ O	3.0	2850
Asetilen	N ₂ O	5.0	2950
Hidrojen	Oksijen	37	2800
Asetilen	Oksijen	25	3100

8.2.2.2 Grafit Fırın Atomlaştırıcılar:

Atomlaştırma verimini ve ışık yolu üzerindeki atom değişimini arttırmak atomik absorpsiyon yönteminin daha duyarlı hale getirilmesi amacıyla, 1961 yılından itibaren grafit fırınlar geliştirilmiştir. 1968 yılında Massman tarafından yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Grafit fırın sistemi kapalı bir sistemdir. Burada alevde olduğu gibi alev gazlarının örneği seyreltmesinde bir sorun yoktur.

8.2.2.3 Hidrür tekniği;

Arsenik, Antimon, Selenyum, Tellür, Kalay gibi uçucu hidrürleri olan elementlerin analizlerini hassas saptamak için kullanılan bir tekniktir. Bu elementler NaH ile tepkimeye sokularak hidrürlerine dönüştürülmekte ve oluşan hidrürler inert bir gazla alev taşıyarak absorpsiyon ölçümleri yapılmaktadır.

8.2.3. Dalga boyu seçiciler

Saptanacak atomun lambadan gelen ışınlarını aynı atomun alev ortamında oluşan ışıklardan ayırt etmek için lambadan gelen ışın demeti önüne demetin yolunun belirli aralıkla kesen bir ışık demeti kesici konur. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokromatör'ün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu o kadar önemli değildir. Çünkü her element için, o elemente özgü, ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatör'ün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokromatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir. Böylece lambada gelen ışın demeti alternatif akım haline dönüştürülmüştür ve alevden gelen ışınların oluşturduğu akımdan ayrılır.

8.2.4 Işın dedektörleri ve okuma sistemleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotokatlandırıcı tüpler, PMT kullanılır. Fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinota çarpan herbir elektron, Dinot yüzeyinden üç,beş elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Bu elektrik akımı uygun elektrik devrelerle yükseltilerek bir galvanometre, potansiyometrik bir kaydedici veya digital okuyucularla ölçülür.

8.2.5 Absorpsiyon Ölçümü

Atomlar sadece çok dar bir frekans aralığındaki ışınları absorplayebilirler. Sürekli ışık kaynakları yüksek yoğunlukta bir ışımaya yapsalar da, 0.005 ile 0.0005 nm civarındaki ışık yoğunluğu yine de çok zayıftır. Bu yüzden Walsh absorpsiyon ölçümlerinde kullanılacak ışık kaynağının tayini yapılacak elementin spektrumunu yayması gerektiğini önermiştir. Bu amaçla bir monokromatör yardımı ile sadece gerekli rezonans hattı diğer spektral hatlardan ayrılmalıdır. Bir oyuk katot lambasından çalışılan elementin spektrumu yayılır. Alevde elementin konsantrasyonuna karşılık rezonans hattı çıkış yarığı ile ayrılır ve diğer tüm hatlar maskelenir. Dedektör sadece rezonans hattını görür (95).

8.3 Girişimler

Numune kabından olan atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma sırasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz sinyalini negatif veya pozitif yönde etkiler ve bu etkiler girişim olarak adlandırılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitiksel amaçlı kullanımı ancak 1955 'ten beri yaygındır. Bu yıldan sonraki ilk sekiz yıl süresince birkaç çalışma yayınlanmıştır. Analitiksel çalışmalar 1964 yılından sonra artmıştır. Pek çok durumda girişimler hakkında kantitatif sonuçlar almak önemlidir. Spesifik girişimler konusunda çoğu yazarın farklı fikirlerde olduğu bilinen bir gerçektir. Bu ayrılığın sebebi, kullanılan farklı ekipmanlar ve deneysel şartlardır. Alevde optik ışık yüksekliği, alevin yapısı vb. faktörlerin girişim etkileri oldukça kuvvetlidir (97).

Esas olarak fiziksel ve kimyasal girişimler olarak iki ana grupta toplanabilen girişimler atomlaştırıcının türü ne göre farklılıklar gösterirler. Bu açıdan girişimleri alevli- AAS, Grafit-AAS, Hidrür ve Civa sistemleri için ayrı ayrı incelemek gerekir.

8.3.1 Alevli AAS'de Girişimler

Alevli atomlaştırıcılarda Kimyasal girişimler meydana gelebilir. Bu girişimler ve giderilme yolları aşağıda incelenmiştir.

8.3.1.1. Kimyasal girişimler;

Çözelti içinde bulunan katı parçaların gaz haline geçmesinde üç basamak vardır.

- 1-) Alev püskürtülen çözgenin buharlaşması
- 2-) Katı çökeleğin çözelti damlacıkları oluşturması
- 3-) Çözelti damlacıklarının buharlaşması

Girişim yapan elementlerin analizi yapılacak element üzerindeki etkisi değişik olabilir. Uçuculuğu analizi yapılacak elementten daha az olan veya analiz elementi ile birleşerek zor buharlaşan bir bileşik oluşturabilecek madde ortama eklendiği zaman, aleve ulaşan örneğin absorpsiyonunda düşme gözlenir. Bu değişiklik buharlaşma hızının değişmesinden kaynaklanır.

Alev sıcaklığındaki disiasyon oksidant /gaz yakıt oranına, analit elementinin konsantrasyonuna, püskürtmenin verimine ve alevdeki ölçme yüksekliğine bağlıdır. Alevli spektrofotometrik metotlar içinde genel olarak kimyasal girişimler fosfat varlığında toprak alkali metallerin sinyalindeki düşme olarak karşımıza çıkar. Bu girişim etkisi toprak alkali metallerin fosfat formda zor buharlaşmasından ileri gelir. Fosfatın bu girişim etkisi analiz sırasında çözeltiye yüksek miktarda Lantan eklenerek önlenir. Burada ilave edilen Lantan konsantrasyonu fosfat konsantrasyonunun beş katı olmalıdır. Fosfat, sülfat, alüminat ve silikat anyonlarının toprak alkali metal tayinindeki girişimleri stronsiyum, neodyum, samaryum ve yitrium tuzları ilave edilerek azaltılır.

Analit ile kararlı kompleks yapan organik bileşikler çeşitli anyonların girişim etkisini gidermede kullanılabilir. Örneğin EDTA veya gliserol alüminyum analizinde fosfat ve sülfat girişimlerini giderebilir.

Katyonların neden olduğu girişimler genellikle alüminyum ile toprak alkali metaller arasında oluşur. Örneğin, Kullanılan numunede yüksek miktarda alüminyum bulunması magnezyum analizini, ısıl kararlı $MgAlO_4$ oluşumu nedeni ile zorlaştırır. Bu etki ortama stransiyum ilave edilerek azaltılabilir. Düşük sinyal boyu EDTA veya 8-hidroksikinolin ilavesi ile artırılabilir. Burada EDTA magnezyumu komplekse alarak zor buharlaşan bileşik oluşumunu engeller.

Çözelti fazında kararlı bileşik yapılarının girişimleri çeşitli yollarla azaltılabilir;

- 1-) Ayırma etnikleri ile anyon girişimi giderilebilir. (iyon değişme, sıvı-sıvı ekstraksiyon vs)
- 2-) Girişim yapan anyonun fazlası hem örneğe hem de standarta ilave edilir.
- 3-) Daha sıcak alev kullanılır.
- 4-) Girişim yapan anyonla kararlı bileşik oluşturan metal tuzu ilave edilir.

Tüm damlacığı buharlaştırmak yerine damlacık içinde belli bir elementin buharlaşmasını sağlamaya yönelik yöntemler vardır.

- a) Serbest bırakıcı reaktif ilavesi
- b) Kompleks oluşturucu reaktif ilavesi

Serbest bırakıcı reaktifler analit ile ısıl az kararlı bileşik oluştururlar. Kompleks reaktifler ise girişen tür ile metal kompleks oluşturur.

Tablo 8.2'de bazı elementlerin serbest bırakma ve kompleks reaktifleri verilmiştir.

Tablo 8.2 : Bazı Elementlerin Serbest Bırakma ve Kompleks Reaktifleri

ANALIT	GİRİŞEN ELEMENT/ İYON	REAKTİF/ TİP
Mg, Ca	Al, Si, PO_4^{-3} , SO_4^{-2}	La/ R
Na, K, Mg	Al, Fe	Ba/ R
Sr	Al, PO_4^{-3} , SO_4^{-2}	Nd, Sm, Y, Pr/ R
Mg, Ca, Sr, Ba	Al, Fe, Th, Lantanitler, Si, B, Cr, PO_4^{-3} , SO_4^{-2}	Gliserol, $HClO_4$ / S
Na, Cr	Al	NH_4Cl / S
Mo	Sr, Ca, Ba, PO_4^{-3} , SO_4^{-2}	NH_4Cl / S
Ca	PO_4^{-3}	Manitol, Etilen, Glikol/ S
Mg, Ca	Se, Te, Al, Si, NO_3^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2}	EDTA/ S

Çözelti faz girişimleri partikül büyüklüğü azaltılarak veya örneğin alev gelme zamanı geciktirilerek azaltılabilir. Tanecik büyüklüğü örneğin içeriği oranında, çarpma boncuğu veya karşı akış püskürtücü kullanarak veya organik çözücülerle kontrol edilebilir.

Katı faz girişimleri alev sıcaklığı yükseltilerek azaltılacaktır.

8.3.1.2. İyonlaşma girişimleri

Çok düşük iyonizasyon potansiyeli olan element atomları alevde iyonlaşabilirler. Bu girişim "buhar fazı girişi" olarak da bilinir, iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin ölçülmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA grubu elementler, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve bir ölçüde engellenebilir. Ancak atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, bir çok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin çözüm değildir. Bu tür girişimler azotprotoksit-asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Cu gibi bir çok elementin atomlaşma sinyalini arttırmaktadır. İyonlaşma girişiminin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve numune çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük başka bir elementin eklenmesidir. Ortama kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



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

8.3.1.3. Fiziksel girişimler

Ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü *fiziksel girişimleri* oluşturur (viskozite, yüzey gerilimi, buhar basıncı, sıcaklık). Standart çözeltiler ve numunelerin viskozite, yüzey gerilimi vb. fiziksel karakteristikleri farklı olduğundan yoğunlaşma fazında girişim görülür. Farklı viskoziteli çözeltiler nebulizer içine kapiler yardımıyla farklı oranlarda emilir. Dolayısıyla, aynı analit konsantrasyonlu çözeltiler alevde serbest atom konsantrasyonları verirler. Absorpsiyon sinyali viskozitenin düşmesiyle artar. Viskozite girişimleri örnek ve standart için aynı çözügen kullanarak ve her iki çözeltide birbirine uygun asit ve tuz içeriği ile giderilebilir. Pratikte toplam tuz içeriği %5'den az olmamalıdır. Çok viskoz örnekler için standartlarda benzer örnek ve standart katma metodu kullanılmalıdır.

Sisleşme büyük ölçüde yüzey gerilimine bağlıdır. Organik çözügenlerin yüzey gerilimini suyunkinden küçüktür. Eğer organik çözügendeki sisin tanecikleri sulu çözeltilerdekinden daha küçüktür. Eğer organik çözügenin buhar basıncı sudan büyük olursa buharlaşma düzelebilecektir. Bu da organik çözügenli çözeltilerin sulu çözeltiden daha iyi olduğunu gösterir.

8.3.1.4. Spektral girişimler;

Spektral girişimler başlıca ikiye ayrılırlar;

- 1-) Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması
- 2-) Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka maddenin verdiği spektral band altında kalması

Birinci girişim olasılığı çok azdır. Çünkü kullanılan monokromatörler angströmden A daha küçük farkları ayırt edecek yapıdadır. Örneğin; Sodyumun 2852,8 dalga boylu çizgisini magnezyumun 2852,1 dalga boylu çizgisinden ayırabilmektedir.

İkinci tip girişimlere daha çok rastlanır. Örneğin; deniz suyunda bulunan yüksek konsantrasyondaki NaCl 200-3000 °A aralığında geniş bir bant verir. Bu aralığa rastlayan her rezonans çizgisi karıştırılır.

8.3.2 Grafit Fırın Tipi Atomlaştırıcılardaki Girişimler

Grafit fırındaki girişimleri de aynı alevli-AAS'de olduğu gibi atomlaştırıcının tasarımı ile ilgili girişimlerdir. GF-AAS'de girişimler; fiziksel ve kimyasal olarak iki kısımda incelenir.

8.3.2.1. Fiziksel girişimler:

Viskozite ve yüzey gerilimi etkisi alevde olduğu kadar önemli değildir. Sadece çözeltinin mikropipetle tüpe aktarılışı sırasında tekrarlanabilirliğini etkileyebilir. Bu etken sırt tüp dizaynı kullanılarak azaltılabilir.

Fiziksel girişimlerin önemli kısmını zemin absorpsiyonu oluşturur. Massman tipi grafit fırınlarda atomik absorpsiyon ölçümlerinde girişimlerin üç nedeni olabilir. Bunlar;

- Grafitin ısıtılmasıyla oluşan radikaller nedeni ile,
- Koruyucu gazla grafit arasındaki etkileşme sonucu oluşan radikallerden,
- Matriksten oluşan atom ve moleküllerin oluşturdukları spektrumlar olarak sıralanabilir.

İlk ikisine örnek olarak C₂ radikallerini ve koruyucu gaz olarak azot kullanıldığında oluşan CN moleküllerinin girişimleri örnek olarak verilebilir.

Matriksten gelen ve girişime neden olan spektumlarda iki ayrı grupta toplanabilir.

- * Sürekli absorpsiyon spektumu verenler
- * Süreksiz absorpsiyon bantları verenler

İlk gruptakilere örnek olarak,alkali halojenürlere ilişkin spektrumlar ve bazı sülfatların bozunmalarında gözlenen SO₃ ve SO moleküllerinin bozunma spektrumları gösterilebilir. 0.5 nm'lik tipik bir silit aralığı göz önüne alındığında bu girişimlerin absorbans karakteristikleri sabit kabul edilebilir.

Sürekli absorpsiyon bantlarına ise moleküllerin veya radikallerin elektriksel geçişlerinin neden olduğu bilinmektedir. Bu absorpsiyon bantlarının rotasyonel ve vibrasyonel ince yapılarının absorpsiyon çizgi genişlikleri ise 1 nm'nin altındadır. Bu durumda 0.5 nm'lik dalga boyu aralığı seçilse bile bu girişimler dalga boyundan bağımsız kabul edilemez.

Bu girişimler zemin düzeltme sistemleri ile giderilebilir. Çeşitli zemin düzeltme sistemleri kullanılmaktadır.

a- D₂-Ark Sürekli Zemin Düzeltme Sistemi;

Sisteme D₂-Ark sürekli ışık kaynağı eklenebilir. D₂-Ark sürekli ışınım kaynağı ile ölçülen absorpsiyon sadece zemin absorplamasını vermektedir. Toplam absorpsiyon ölçümünden zemin absorpsiyonu çıkarılırsa örneğin absorpsiyonu bulunabilir.

D₂-Ark yerine hidrojen sürekli ışınım lambası veya iyot lambası kullanılabilir. Bu sistem ışık kaynağının ışık şiddetinin dalga boyuna bağlı olarak değişmesi yüksek zemin absorpsiyonu düzeltmede yetersiz kalmıştır.

b-Zeeman Etkili Zemin Düzeltme;

Zeeman etkisi manyetik alanlar için geçerlidir. AAS aletinde iki manyetik bölge vardır. Bunlar; ışık kaynağı ve atomlaştırıcıdır. Manyetik alan ışık kaynağına uygulandığında manyetik alana gelen spektral çizgiler σ^+ ve π bileşenlerine ayrılır. Bilindiği gibi π bileşeni analiz edilecek edilecek elementin rezonans çizgisindedir.

σ^+ ve π bileşenleri farklı düzlemlerde polarize olduğu için dönen polarlayıcı ile farklı düzlemlerde polarize olduğu için dönen polarlayıcı ile farklı zamanlarda atomlaştırıcıya yollamak mümkündür. π bileşeni atomlaştırıcıya geldiği zaman hem analiz edilecek element tarafından hem de matris elementleri tarafından absorplanır. σ^+ bileşenleri ise sadece matris elementleri tarafından absorplanacaktır. σ^+ ve π bileşenlerinin absorpsiyon değerlerinin farklı alındığında zemin düzelmesi yapılmış sinyal ölçülmüş olacaktır.

Manyetik alan atomlaştırıcıya uygulanarak da zemin düzeltme yapılabilir. Bu durumda elementin π ve σ bileşenleri oluşur. Bunlardan π bileşeni alan yönüne paralel olarak gelen ışığı absorplar. Bu şekilde önce zemin absorplaması daha sonra zemin ve atomik absorplama birlikte ölçülür. İkisinin farkı alınarak zemin düzeltmesi yapılmış olur.

c-) Smith Hieftje Zemin Düzeltme sistemleri;

Bu zemin düzeltilenlerde lambaya iki değişik akım uygulanmakta, normal akım verildiğinde analiz edilecek elementin absorpsiyonu zemin absorpsiyonu ile birlikte ölçülmekte daha sonra yüksek akım uygulanmakta ve emisyon çizgisinin rezonans dalga boyundan iki yana ayrılmaktadır. Böylece sadece zemin absorplaması ölçülmektedir. Daha sonra ikisinin farkı alınarak düzeltme yapılmaktadır.

d-) *Çift Hat Zemin Düzeltme ;*

Zemin absorpsiyonunu yok etmek için uygulanan diğer bir yöntemde analiz hattına çok yakın ve rezonans hattı olmayan diğer bir lamba kullanılarak zemin absorpsiyonu ölçümü ilkesine dayanır. Sürekli ölçüm yapabilmek için çift kanallı spektrofotometre kullanılır.

8.3.2.2. Kimyasal Girişimler;

Elektrotermal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimleri iki ayrı grupta inceleyebiliriz.

- Uçucu bileşik oluşumu; Bu şekilde örnek elementin bir kısmı veya tümü ortam daha buharlaşma sıcaklığına ulaşmadan tüpten uçup gitmektedir.
- Kararlı bileşik oluşumu; Örnek elementi, ortamda bulunan diğer maddelerle veya grafit tüp yüzeyi ile normal atomlaşma sıcaklığına atomlaşmayan bir bileşik oluşturur.

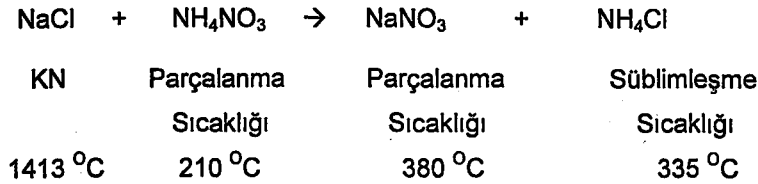
7.3.2.2. a-) *Uçucu bileşik oluşumu; [130]*

Grafit fırın kül etme basamağı organik matriksi parçalama amacıyla kullanılır. Bazen yüksek sıcaklıklarda kullanılırki bu da analiz elementinin kaybına neden olur. Bu kayıplar iki sebepten oluşur; külleme sıcaklığında örnek, uçucu bir bileşik halinde bulunabilir veya matriks elemanları ve çözücüler nedeniyle uçucu bileşik haline gelmiş olabilir.

Uçucu element oluşumunu engellemek için çözücü olarak halojen asitler yerine oksitleyici asitler tercih edilir. Oluşan oksitler kül etme basamağında madde kaybına neden olmayacağı gibi atomlaşma basamağının başlarında parçalanabilmektedir. Kül etme basamağındaki kayıpları engellemek için analiz elementin ve matriksin kimyasal yapıları incelenerek;

- Örneğin daha zor atomlaşan, daha kararlı bir bileşik oluşturabilir.
- Matriks örnek elementinden daha uçucu hale getirilebilir.

Örneğin yüksek derişimde alkali klorürlerin varlığı hem zemin absorplanması hem de analiz elementin uçucu klorürlerinin oluşması ile ortamdan kaybolması gibi sorunlar uluşturmaktadır. Bu matriksi daha uçucu hale getirip ortamdan uzaklaştırmak için çok miktarda amonyum nitrat ilave edilir.



Görüldüğü gibi bütün oluşan ürünler 500 °C altında uçucu hale gelmektedir. Bu, özellikle deniz suyu analizlerinde çok kullanılan bir matrix değıştiricidir. Çünkü kurşun dahil hemen bütün elementler buharlaşma sıcaklığı 700 °C'nin üzerindedir.

Palladyum ve diğer platin grubu elementlerin As, Te, Hg, Tl, Pb ' la kararlı bir yapı oluşturarak kül etme basamağındaki kayıpları azalttığı gösterilmiştir.

Günümüzdeki çalışmalar her element ve matrix için ayrı bir matrix değiştirici aramak yerine pek çok element ve çeşitli matrix ortamlarında iyi sonuç verecek bir matrix değiştiricinin bulunması yönündedir. Paladyum nitrat ve magnezyum bu amaçla önerilmiştir. Peryodik tablonun III A, IV A, V A ve VI A gurubundaki uçucu elementlerin daha kararlı hale getirilmesindeki işlerliği değişik ortamlarda denenmiştir.

8.3.2.2. b-) Kararlı Bileşikler Oluşumu: (97).

Grafit atomlaştırıcılar genelde grafit ile yüksek sıcaklıkta refakter karbür oluşturan elementler için uygun değildir. Grafit yüzeyine yapışıp kalan maddeyi buharlaştırmak mümkün olmadığı için duyarlılık düşmektedir.

Bu tür sorunları gidermek için yüzeyi grafitten daha düzgün olan ve kimyasal etkilere daha dayanıklı pirolitik grafit tüp kullanımı veya normal tüplerin yüzeyini pirolitik karbonla kaplama yolu önerilmektedir. Bir diğer kaplama şekli ise analiz edilecek elementten daha güçlü karbür bileşiği oluşturan bir element ile tüp yüzeyinin kaplanmasıdır. Böylece analiz elementinin grafit yüzeyi ile etkileşimi azaltılmış olacaktır. Bu amaçla daha çok tungsten kullanılmaktadır. Diğer bir çözüm ise grafit tüp yerine doğrudan metalik tüp kullanılmaktadır.

Karbür oluşturma yanı sıra baryum, standart katma, iç standart kullanımı gibi yöntemler grafit fırın tekniğinde de hataları azaltmak amacıyla kullanılmaktadır.

c-) Hidrür ve Civa Sistemlerindeki Girişimler

Hidrür sisteminde girişimleri şu şekilde sınıflandırma yapabiliriz. Girişimler; sıvı fazda hidrürün oluşumu sırasında, gaz fazında hidrürün atomlaştırıcıya taşınması sırasında veya atomlaştırıcının içine götürülebilir. Sıvı fazdaki girişimler farklı hidrür oluşturma hızından kaynaklanan kinetik girişimler veya örnek içindeki analiz elementinin tümünün indirgenip hidrür oluşmasını engelleyecek türdeki girişimlerdir. Gaz fazındaki girişimler veren elementlerin uçucu bileşikleri nedeniyle oluşur.

Kinetik girişimler daha çok örneğin farklı oksitlenme basamaklarına bağlı olarak oluşurlar. Örneğin As(III)'ün hidrür oluşumu As(IV)'den daha hızlı olmaktadır. Genel olarak düşük oksitlenme basamağındakilerin hidrür oluşturma hızı daha fazladır. Bunun yanı sıra kimyasal çevre de hidrür oluşturma işlemini yavaşlatabilir ve hatta birlikte çökme veya kararlı bileşik oluşumu nedeni ile hidrür oluşumunu tümünden engelleyebilir. Girişimlerin mekanizması tam olarak anlaşılmış değildir. Alkali, toprak alkali, B, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Hg, La, Mn, V ve Y elementlerinin As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, ve Te hidrür oluşumuna herhangi bir girişim etkisi görülmemiş ve buna karşın Cu, Ag, Au, Pt, Rh, Ni, Ru ve Co elementleri hidrür sistemi için her zaman problem oluşturmaktadır.

9. GEDİZ NEHRİNDEKİ KİMYASAL KİRLİLİK ETMENLERİ

Gediz nehri, Büyük menderesten sonra Anadolu'dan Ege denizine dökülen ikinci büyük akarsudur. Endüstriyel gelişme, yoğun tarımın ve nüfusun hızla artması; havzadaki yüzeysel ve yer altı su kaynaklarına yoğun kirlilikler birikmekte ve bu kaynakların su kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır.

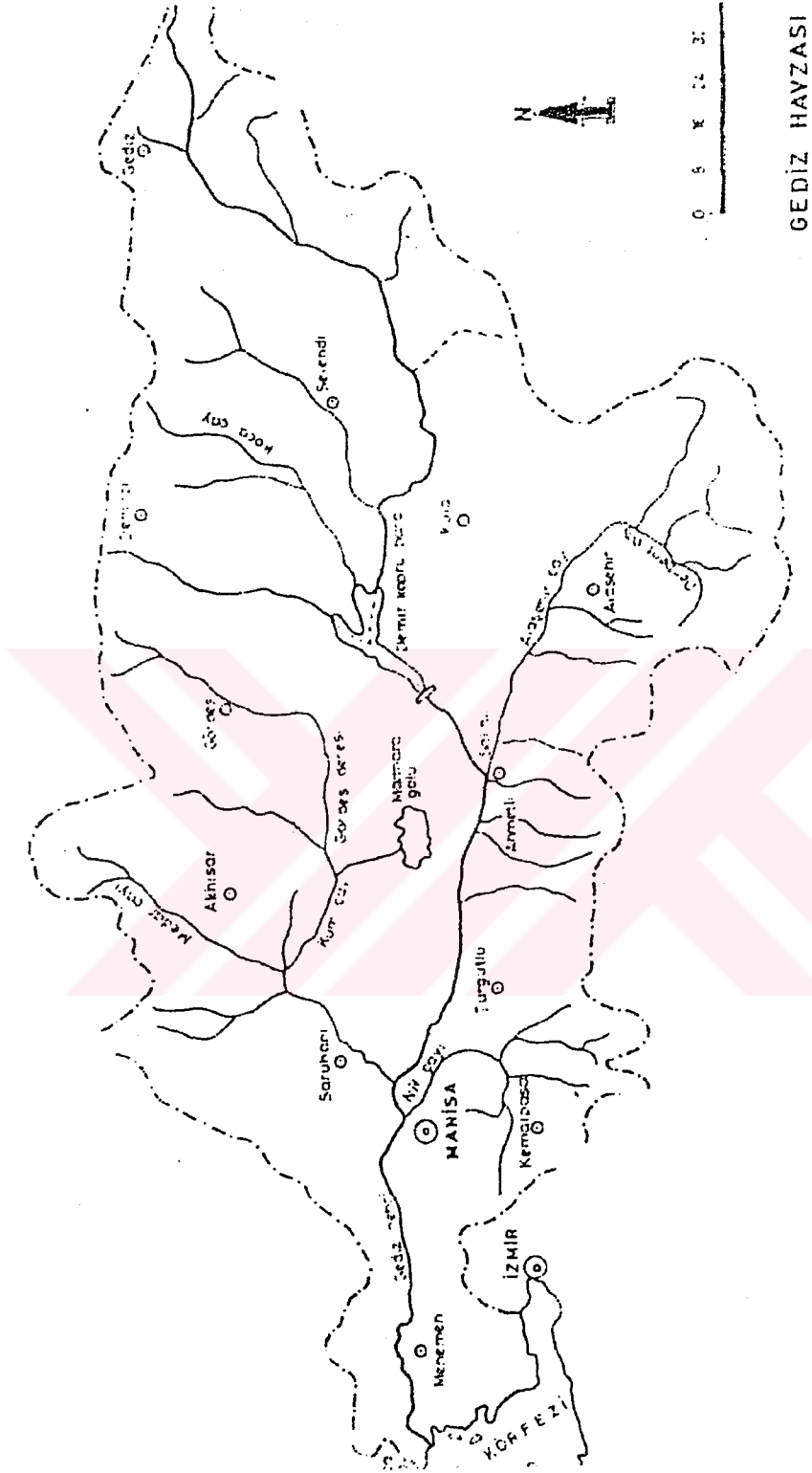
Gediz; Murat Dağının batı ve kuzey yamaçlarından inen derelerin Murat dağı suyu (Umr suyu) Gediz kasabasından geçer ve Şaphane Dağından inen akarsuların birleşmesi ile oluşmuştur. Daha sonra yan kollarla birleşerek özellikle Alaşehir Çayı, Marmara Gölü ve Manisa köprüsünün altında birleştiği Nif Çayı ve Kum Çayı ile birleşip Manisa'nın önünden geçerek Muradiye ovasına süzülür. Yamanlar ve Dumanlı Dağlar arasındaki Menemen boğazında sıkıştıktan sonra Menemen ilçesinin önünde delta ovasına çıkar. Ve İzmir körfezinin kuzey kesiminde Foça ile Çamaltı tuzlası arasında denize dökülür.

Türkiye yüzölçümünün yaklaşık 18200 km² alanı ile % 2.31'ine sahip Gediz havzası, Batı Anadolu da yer alan Büyük Menderesten sonra en büyük akarsu havzasıdır. Havzada ortalama yağış 603 mm/yıl, ortalama akış 1.95 milyar m³/yıl (106mm/yıl) mertebesindedir. Havzanın tam elverişli 521000 ha alandan 386000 ha alanı sulanabilir bölüme sahiptir.

Havza tarımsal ürünler yönünden oldukça zengindir. Üzümü, tütünü, pamuğu, meyve ve sebzesi, susamı ile ülkemize her yönden katkıda bulunmaktadır. Özellikle ülkemizin %21'lik tütün ve %70'lere varan üzüm üretimi, toprak ve diğer endüstriyel sektörlerdeki çığ gibi büyümeler ülkemizin kalkınmasında söz sahibidir. Bu havza son yıllarda sanayinin çok fazla büyümesi ve gelişmesi ile, burada yaşanan iç göçe rağmen kişi başına gelir bakımından ülkemizde 9. sırada yer almaktadır. Şekil 9.1'de Gediz havzası haritası verilmiştir.

Tüm bu endüstriyel gelişmeler, tarım ve nüfusun hızla artması havzadaki yüzeysel ve yer altı su kaynaklarına yoğun kirlilik yüklenmelerine neden olmaktadır. Böylece gelişmenin en önemli ihtiyaçlarından ve sorunlarından biri olan içme, kullanma, endüstriyel su temini ve tarımsal ürünler için yeterli kalitedeki suyun sağlanmasında kısa ve orta vadelerde kirlenme nedeniyle darboğazlarla karşılaşılmasından ciddi bir biçimde endişe edilmektedir.

Gediz nehrinde 1980'li yıllardan sonra giderek artan kirlenme 29 Nisan 1989 yılında 1 ton kadar balık ölümü faciası ile ortaya çıkmıştır. 1989 yılındaki toplu balık ölümleri sırasında gedizden alınan numunelerdeki kirlilik değerleri, sınır değerlerin çok üstünde olduğu görülmektedir. Özellikle çok zehirleyici olan siyanür normal değerlere göre 60 katı çıkmıştır. Kirlilik sorunu vardır ve sürekli artmaktadır. Çeşitli yollardan kirlenen nehir suyu ile toprak ve bitkiler kirlenmekte, buradan besin zinciriyle hayvan ve insanlara geçmektedir.



Şekil 9.1: Gediz Havzası Haritası (132).

9.1. Sulardaki Kirlilik Etmenleri

Genelde sıvı, katı yada gaz olsun tüm kirleticileri fiziksel-kimyasal, organik-inorganik gibi çeşitli özelliklere göre sınıflamak mümkündür. Ancak atık sulardaki en önemli kirlilik parametreleri biyolojik oksijen ihtiyacı (BOI), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), toplam katı madde (TKM), eser elementler, renk, yağ-gres, bulanıklık, pH tır. Katı sularda birim hacim ağırlıkları, yapısal özellikleri önemli parametrelerdir. Atık gazlarda ise tozluluk miktarı, Kükürt oksit (SO_x) ve Azot oksitler (NO_x) başlıca kirletici parametrelerdir. Doğa bu kirleticileri "sınır değerlere" kadar kısmını temizler.

Parçalanabilen organik maddeler, su kaynaklarındaki çözünmüş oksijeni aşırı şekilde tüketerek, balık ve diğer su canlılarının oksijen ihtiyacını engeller. Yağ gres, petrol ve türevleri gibi maddeler suyun hava ile temasını keserek oksijen çözünmesine engel olurlar, ışık geçirgenliğini önlerler. Hafif yağlar uçarak, geriye kalan yoğunluğu daha yüksek yağlar zamanla diğer maddelerle birleşerek su dibine çöker. Dibe çöken ağır yağ veya petrol artıkları sudaki bakteriler yoluyla parçalanmaya başlar. Bu olay su altı faunasında büyük tahribat yaratır.

Özellikle toksik (zehirli) maddelerin suda düşük konsantrasyonlar da bulunmaları halinde bile ($1,0 \text{ gr/m}^3$) insan sağlığına zarar verecek hastalıklara ve hatta ölümlere bile neden olabilir. Eser miktarlarda bile sakıncalı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu "Ağır metaller" diye adlandırılan; 'Sb,Ag,As,Be,Cd,Cr,Pb,Mn,Hg,Ni,Se,Te,U,V,Zn,Cu' gibi elementler oluşturur. Görüldüğü gibi bu maddelerden bazıları periyodik tabloda ne ağır metal nede metal gurubuna dahildir.

9.2. Gediz'deki Kirlilik Etmenleri (132).

a-) Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik

- I- Kimyasal madde kaynaklı kirlilik
- II- Deterjanlar
- III-Radyoaktif maddeler

b-) Tarımsal Kaynaklı Kirlilik

- I- Tarım ilaçları
- II- Gübreler

c-) Evsel Kanalizasyon Ve Doğal Kaynaklı Kirlilik

9.2.1 Endüstriyel Kaynaklı Kirlilik:

Daha önce endüstriyel kaynaklı ,kirlilik oluşturan maddeleri ve parametrelerini vermiştik. Şimdi ise Gediz'deki endüstriyel kaynaklı kirliliği, kaynaklarına göre üç gruba ayırıyoruz.

- Çevre il ve ilçelerden gelen kirlilikler,
- Nif çayı ile gelen kirlilikler,
- Manisa'daki endüstriyel sektörlerden gelen kirlilikler.

9.2.1.1 Çevre il ve ilçelerden gelen kirlilikler:

Gediz havzası üzerindeki, bir çok kaplıca sularında yüksek konsantrasyonlar da Bor kirliliği gözlenmektedir. Bu sular Gediz'e boşalmaktadır. (Salihli'deki Kurşunlu kap, ve Alaşehir doğal kap su kaynakları). Uşak ve Kula yöresinden gelen kirliliklerde ise bir çok sanayi kuruluşu kirlilikleri yanı sıra özellikle Kula ve Salihli'deki tabakhanelerden yüksek miktarda Krom atıkları Gediz'e boşalmaktadır.

9.2.1.2 Nif çayı ile gelen kirlilikler:

Nif çayı adını ,doğal güzellikleri ve antik bir kent oluşu ile ünlü Kemalpaşa'nın adı tarih boyunca ,Latince'de "gelin" anlamına gelen 'Nymphaion' yani Nif sözcüğünden almıştır. Daha sonra önünden geçen ve buraya can veren nehre adı verilmiştir. Nif Çayı Pamucak Dağının doğu eteklerinden çıkar,Kemalpaşa havzasını geçerek Manisa çıkışındaki İstanbul yolu köprüsü altında Gediz'le birleşmektedir. Nehrin yol aldığı Kemalpaşa havzası boyunca 170'i aşkın endüstriyel işletmenin bir çoğunun arıtma tesisi yoktur veya çalıştırılmamaktadır. Eski zamanlardan beri içme suyu olarak kullanılan Nif Çayı ve yakın yer altı suları, artık kullanılamaz durumda olup, yer altı kontaminasyonu önemli boyutlardadır. Yapılan bir çalışmada ,Nif Çayında sanayinin yoğun olarak kurulduğu Ansızca köprüsü yakınlarından ve Nif Çayı yakınlarındaki bazı yer altı sularından alınan su numunelerinde pH,askıda katı madde (AKM),Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), Hidrokarbonat (HCO_3), Nitrit (NO_2), Nitrat (NO_3), Fe, Mn, Cr, Pb, Ca, Cu, ve Zn parametreleri incelenmiş, metal değerleri sınırların üstünde bulunmuştur (132).

9.2.1.3 Manisa'daki endüstriyel sektörden gelen kirlilikler:

Çevre kirliliğinde en önemli unsurlardan birisi de endüstriyel kaynaklı kirliliklerdir. Gediz'in önemli kirletici unsurlarını oluşturan Manisa'daki Organize Sanayi Bölgesi ,Türkiye'nin kapasite ve büyüklük bakımından üst sıralarda yer alır ve Türkiye ekonomisine büyük katkılarda bulunur.

O.S.B. 'de ve kentin çeşitli yerlerinde faaliyet gösteren sanayi dallarını şöyle sıralayabiliriz.

A - Bitkisel yağ sanayi

F - Gıda sanayi

B - Deri ve deri ürünleri sanayi

G - Toprak ürünleri sanayi

C - Tekstil sanayi

H - Plastik ve sentetik hammadde sanayi

D - Kimya sanayi

i - Demir çelik sanayi

E - Metal kaplama

J - Elektronik sanayi

K - Ambalaj sanayi

L - Mezbaha

M - Orman sanayi

N - Petrokimya

O - Mesleki bilim-ölçme-kontrol ve optik donanımı imalat san.

Bu sanayii kuruluşlarının atıklarının nitelikleri Tablo 9.1'de verilmektedir.

Tablo .9.1; Manisa O.S.B. Sanayi kuruluşlarının atıklarının nitelikleri (132).

ENDÜSTRİ TİPİ	SIVI	KATI	GAZ
Bitkisel Yağ End.	a,O,B,K,Tkm,Skm,yğ,yr,BAÇ	YOK,GeK,	T,CO
Deri End.	a,O,B,K,Tk,lz,Sk,BAÇ		NO _x ,SO _x
Tekstil End.	a,O,B,K,Tk,BAÇ,yr,Sk	GeK,YOK	" "
Kimya End.	O,Tk,lz,BAÇ,AAÇ	lnOK,GeK	" "
Metal kaplı ve Akü End.	K,yğ,lz,BAÇ,AAÇ	lzK,GeK	
Gıda End.	O,B,K,Tk	YOK	
Toprak Ürün. End.	Tk,lnOK	YOK	
Plastik ve Sent. End.	K,Tk	GeK,Yak	
Demir-Çelik End.	K,lz,yğ,	lzK,GeK,lnOK	
Elektronik End.	K,Tk,lz,	lnOK	
Ambalaj Malz. End.	O,K,lz,Sk	GeK,Yak	
Mezbaha	A,O,B,K,Sk,Tk,yğ	YOK	

TABLODAKİ KARAKTERLER

Sıvı İçin		Kati İçin		Gazlar İçin	
A	Yüksek atıksu miktarı	YOK	Yüksek Organik Mad.	T	Yüksek tozluluk
O	Organik kirletici içeriği	GeK	Geri kazanılabilir	CO	Yüksek CO ₂ içeriği
B	BOI içeriği,	YaK	Yanabilir madde içeriği	NO _x	Azot Oksit içeriği
K	KOI içeriği	lnOK	İnert madde içeriği	SO _x	Yüksek SO ₂ içeriği
Tk :	Toplam kati madde içeriği	lzK	Ağır Metal içeriği		
Sk	Süspanse kati mad. içeriği				
Yğ	Yağ içeriği				
Yr	Yüksek Renk içeriği				
BAÇ	Bazik atıksu çıkışı				
AAÇ	Asidik atıksu çıkışı				
lz	Ağırmetal içeriği				

Tablo. 9.3 'de Gediz'deki kirlilik parametreleri ve hangi su grubuna girdiği verilmektedir.

Tablo 9.3; Gediz'deki Kirlilik Parametreleri (132).

Madde	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Cr	Mg	Cl	Sertlik	iletkenlik
Formül	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	µg/Lt.	Fr	µs/cm
Sınır Değerler	0.27-0.84	0.0073-0.046	0.081-2.591	0.04-0.37	0.01-0.3	0.01-1	5-34	84-330	8-26	17-43
Ortalama Değer							20	148	16.7	21
Su Sınıfı	IV	II	I-II	I-II	IV	II-III	I	II	III	I

Madde	Ph	Tuz	Org.Mad.	KOI	Çöz.O ₂	NO ₂	eU ²³⁸	eTh ²³²	% K ⁴⁰
Formül	16°C-17°C	mg./Lt.	mg/L O ₂	mg/Lt.	mg/Lt.O ₂	mg./Lt.	mg/Kg.	mg./Kg.	
Sınır Değerler	7.5-8.5	4-14	200-260	172-184	3.0-7.0	0.025-0.07	0.1-7.54	8.4-9.7	1.6-2.4
Ortalama Değer		7.3	220			0.038	2.86	8.9	2.1
Su Sınıfı	II	II	IV	IV	III-IV	III-IV	DÜŞÜK	YÜKSEK	DÜŞÜK

9.2.2. Tarımsal Kaynaklı Kirlilik:

Havzada 386000 ha genişliğe ulaşan ovalık alanlarda yapılan tarımsal faaliyetler sonucunda Gediz nehrine aktarılan kirlilik, bugüne kadar incelenen kirlilik kaynakları içinde, üzerinde fazlaca çalışılmayan bir konu olarak kalmıştır. Tarım alanlarında bitki ve tarımsal zararlılara karşı kullanılan ilaçlar ile bitki besin maddelerinin özellikle aşırı kullanımı durumunda doğada bozunmalarını tamamlayamadan su ortamına geçmeleri havzanın her noktasında su kaynaklarını kirleten yaygın bir kirlenmeyi oluşturmaktadır.

Tarımsal verimi arttırmak için bitkilere ve toprağa uygulanan haşere öldürücü ilaçlar, toprağı kirleten kirleticilerden başlıcaları;

- Yüzey aktif maddeler (Sabun ve deterjanlar)
- Poliaromatik hidro karbonlar (PAH , Antrasene, İdapyrene gibi)
- Pestisitler

Bunların en önemlisi pestisitler'dir. Bunlar ,gıda ve çevre koruma hareketi tarafında "bitkilere zarar veren hastalık etmenleri ,tarım ve yabancı otları öldüren bileşiklerdir" diye tanımlanır. Pestisit kelime anlamı olarak 'pest=zararlı, cide=öldürücü' dür. Pestisit çeşitleri;

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| - Herbisitler (Otları öldürücü) | - İnektisit (Böcekleri öldürücü) |
| - Fungusitler (Mantarları öldürücü) | - Molusisit (yumuşakçaları öldürücü) |
| - Rodensitit (kemirgenleri öldürücü) | |
- ve çeşitli ayraçları içerir.

Bu gün İngiltere'de pek çoğu tarımsal amaçla kullanılan 450 pestisit içeriğı tarım,balıkçılık ve gıda bakanlığı (MAFF) ve sağlık ve güvenlik idaresi tarafından onaylanmıştır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı pek çok pestisit vardır. Çözünme hızlarının veya bozunma hızlarının önceden belirlenmesi zordur. Günümüzde üretilen pek çok pestisit güneş ışığı altında veya topraklarda bozunmaya uğruyorlar. Ama kaçak olarak üretilen ve ucuz diye kullanılan ilaçlar da bu özelliğe sahip değillerdir. Fakat bunlar yer altı sularına ulaşırsa, mikrobial aktivitenin azlığı, ışığın olmayışı, yüksek oranda bulanıklık, O₂ miktarının azlığı ve düşük sıcaklık yüzünden bozulmaları güçleşir.

Tablo 9.3 'de bazı tarım ilaçlarında bulunan maddelerin yarılanma süreleri verilmektedir.

Tablo 9.3 ; Tarım ilaçlarında bulunan maddeler ve Yarılanma ömürleri

TARIM KORUMA İLACI	Yarı Ömür (T ^{1/2}) yıl
-Kurşun,Bakır, Arsenik	10-30
-Dieldrin, BHC, DDT (Böcekler için)	2 - 4
-Triazin(Zararlı otlar için)	1 -2
-Benzoikasit(Zararlı otlar için)	0.2-1
-Ürea (Zararlı otlar için)	0.3-0.8
-2,4 -D; 2,4,5 -T (zaralı otlar için)	0.1-0.4
-Organik fosfor (Böcekler için)	0.02-0.2
- Karbamat (Karberil) (Böcekler için)	-0.02

9.2.1.1 Pestisit Kirliliğinin Tanıtılması;

Pestisit kirliliği problemleri, ilk defa DDT ve DİELDRİN gibi kalıcı organoklorürlü pestisitlerle ortaya çıkmıştır. Kullanımları sırasında DDT güvenli olarak nitelendiriliyor ve kullanımı özendiriliyordu. Daha sonra gıda zincirinde ve kuş yumurtalarında tespit edilmesi ile 1980 yılında İngiltere'de yasaklanmıştır. Bunun çevredeki miktarı şu an istenilen düzeye yeni yeni gelmektedir. Bu süre 10 yılı aşmıştır. Pestisit kullanılarak yetiştirilen bir sebze, 10 yıl süreyle hiçbir ilaç kullanılmadan tohumunu devamlı yetiştirilmesi ile pestisitten kurtarılabilir. Pestisitlerin çevreye olumsuz etkisi 7 grupta toplanır.

- 1- Evcil hayvanlara etkisi,
- 2- Kuşlara etkisi,
- 3- Balıklara ve suda yaşayan diğer canlılara etkisi,
- 4- Bal arıları ve polinatör böceklerine etkisi,
- 5- Toprak ve mikroorganizmalara etkisi,
- 6- Diğer hayvanlara etkisi,
- 7- İnsanlara etkisi.

Pestisitler uzun zaman içinde insanlar için çok zehirli bileşiklerdir. İnsan vücuduna ağız, deri ve solunum yoluyla giren pestisitler akut (ani) ve kronik (yavaş) zehirlenmelere neden olurlar. Bunların pek çoğu kanserojen etkiye sahiptir.

Ülkemizde son yıllarda tarıma verilen önemle, çok fazla miktarda artmış olan ilaç kullanımı korkunç boyutlara ulaşmaktadır. Çiftçilerimiz pestisitlerin bekleme yani bozulma sürelerini takipleri ve etiketli izin verilen pestisitler kullanmalıdır. Fazla kullanımdan sakınılmalı, özellikle ilaç atım zamanı, yeri ve hava koşulları pestisitlerin yayılmasına önemli etkenlerdendir.

9.2.3. Evsel Kanalizasyon Ve Doğal Kaynaklı Kirlilik:

Havzadaki tarım ve sanayi yönünden gelişmeler dolayısıyla geçmiş zaman içinde buraya çok fazla iç göç yaşanmıştır. Özellikle Salihli, Turgutlu, Akhisar gibi ilçeler tarım yönünden büyük ilerlemeler almış olup ve nüfus olarak da Manisa'ya yetişmek üzeredir. Ve bunun sonucu olarak bu kentlerden kaynaklanan evsel atıklar yüksek oranlara ulaşmıştır. Bu atıklar içerisinde özellikle deterjanlar ve organik parametreler, tarım sularına karışıp kullanıldıklarında ilave edilen maddeler ve reaksiyon değişiklikleri nedeni ile toprağın besin maddesi statüsü ve dinamiği değişmektedir (Deterjanlar daha önceki bölümlerde anlatılmıştır). Sulardaki katı maddelerin topraklara devamlı yığılması ile su geçirgenliği gibi fiziksel nitelikler bozulmaktadır. Havzadaki bazı ilçelerde yapılan evsel ve sanayi atıklar için arıtma tesisleri tam faaliyete geçmemiştir. Tam faaliyete geçse bile bu nüfustaki kentsel atıklara karşılık veremez durumdadır. Manisa, Salihli, Demirci, Alaşehir, Akhisar, Saruhanlı, Turgutlu gibi büyük yerleşim birimlerinin ve ayrıca Kemalpaşa ovasının evsel ve sanayi atıkları da Gediz'e boşalmaktadır.

Havzadaki doğal kirlilik kaynaklarının başlıcası, jeolejik yapıdan kaynaklanan termal sular ve özelliklede Bor içeriği yüksek suların Gediz'e karışması ile meydana gelir. Termal kirlenme ile su ürünleri türleri üzerinde etkili olmakta, bazı türlerin yok olmasına ve bazı istenmeyen türlerin de çoğalmasına neden olmaktadır. Ayrıca suda oksijen çözünürlüğünü azaltarak, ana erobik şartların oluşmasına neden olur. Genel olarak bu kirletici maddeler, su ürünleri veriminin büyük ölçüde düşmesine, lezzet, tad, koku problemlerine, büyüme hızının düşmesine, fizyolojik, histolojik, üreme yeteneğinin azalması gibi fonksiyonel bozukluklara neden olur. Doğal boşalimler yoluyla nehre karışan Bor'lu suların miktarı fazla olmamakla birlikte, sulama suyu yetersiz ve temiz su sağlayacak alternatif projelerin uygulamaya geçirilmemesi nedeniyle özellikle Salihli- Alaşehir arasındaki arazilerde açılan derin kuyu suları ile yapılan sulamaların kalıntı suları Gediz nehrine katılmaktadır. Bu da Gediz için önemli Bor kirlenmesini artırıcı yönde etkili olmaktadır.

Gelişmiş ülkelerde su kirlenmesinin önlenmesinde ve kirlenmiş suların temizlenmesinde uzun zaman ve büyük paralar harcanmaktadır. Bizim gibi gelişmekte olan ülkelerde ise; bu sorunların ertelendiği yada gereken yatırımlara ve dikkat edilmesi gereken hususlara önem verilmemektedir. Kirlenen bir suyun temizlenmesi uzun zaman ve büyük maddi imkanlar gerektirmektedir.

Bir çok atıkları üzerine alan Gediz nehri Menemen ovasını da sulayarak İzmir Çamaltı tuzlası ile Foça arasında denize dökülür. Ege denizine ve özellikle körfeze yüksek oranlarda kirlilik taşır. İzmir körfezinin arıtılmasındaki projelerde, buranında arıtılması ilk plandadır. ÇED raporlarına göre 1992 yılına ait Gediz'den İzmir körfezine gelen ağır metal yükleri Tablo 9.4'de gösterilmektedir.

Tablo 9.4 ; İzmir Körfezine Gelen Ağır Metal Yükleri (ÇED,1992)

PARAMETRE	KİRLİLİK YÜKÜ (Kg/ ay)
Cr	552
Pb	200
Cd	1.7
Zn	480
Cu	90
Hg	5.8



10.DENEYSEL BÖLÜM:

10.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan bütün kimyasallar Analitik saflıkta olup, çözeltiler bidestile su ile hazırlanmıştır. $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık hazırlanan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck'ten temin edilmiştir. Başlangıç çözelti pH'ı 4,88 dir.

UV-Spektrofotometresinde Cu(II)'nin analizinde kullanılan Diamin Kompleksi oluşturmak için der NH_3 kullanıldı.

10.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Alkali Bazaltik yapıdaki volkanik kayacı moleküler elekler (ASTM E-11) kullanarak 800 mesh -600 mesh -400 mesh -200 mesh ve <100 mesh'lik tanecik büyüklerine ayrılmıştır.

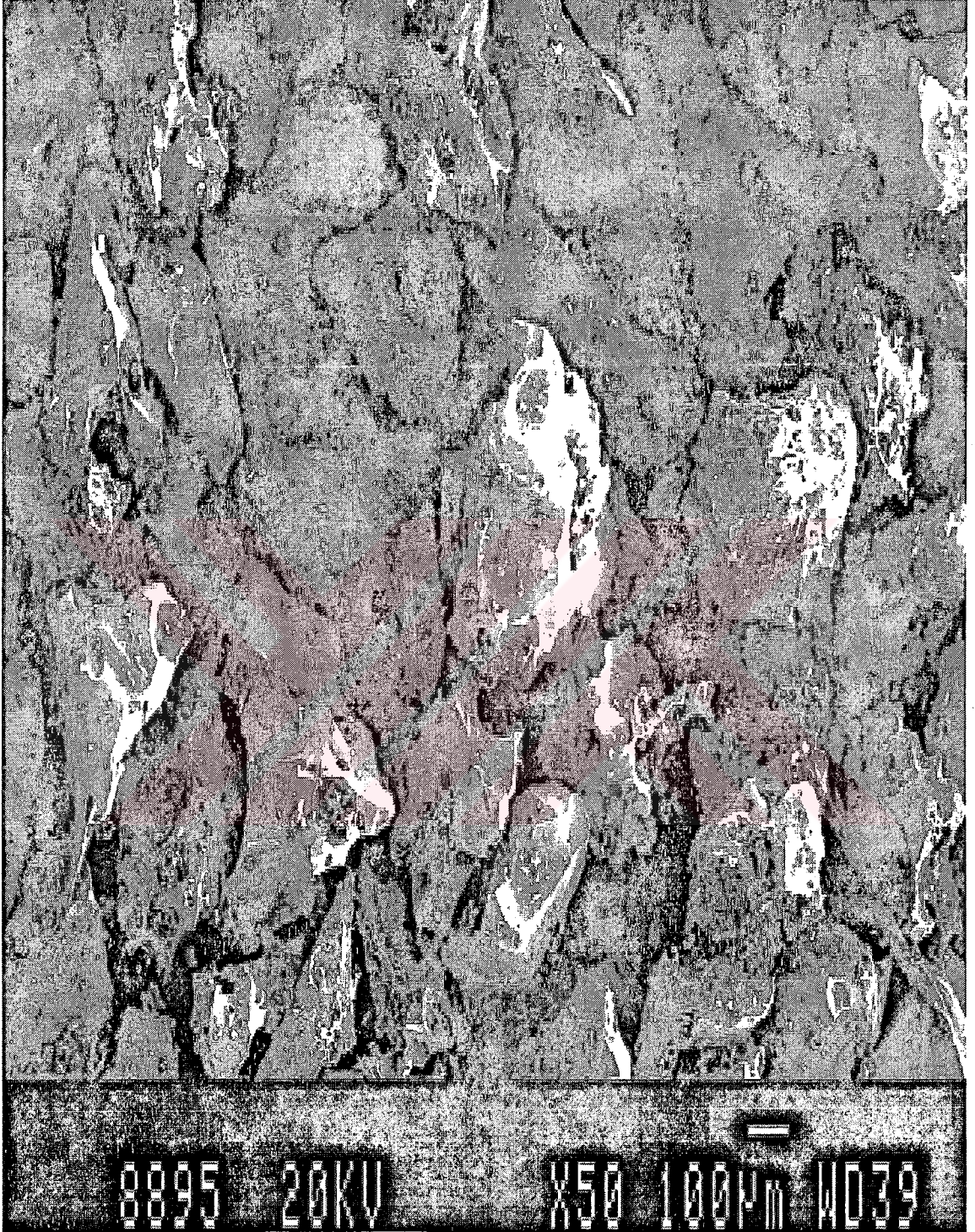
Eser element analizi için laboratuvar koşullarındaki oluşturulan yapay Cu(II) kirliliklerinin analizi için oluşturulan diamin kompleksinin analizi için Kuarts küvetler ile UV-Spektrofotometresi (Jasco-V-530) kullanıldı. Ayrıca sanayi atığından alınan numunelerin analizi deney sonucunda analizi için 6BC 904AA model Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresiyle hava asetilen alevinde yapıldı. UV-Spektrofotometre, AAS ve SEM- EDS için kullanılan aletsel parametreler Tablo10. 1'de verilmektedir.

Tablo.10.1. Analizler için kullanılan UV-Spektrofotometre, AAS ve SEM- EDS için aletsel parametreler.

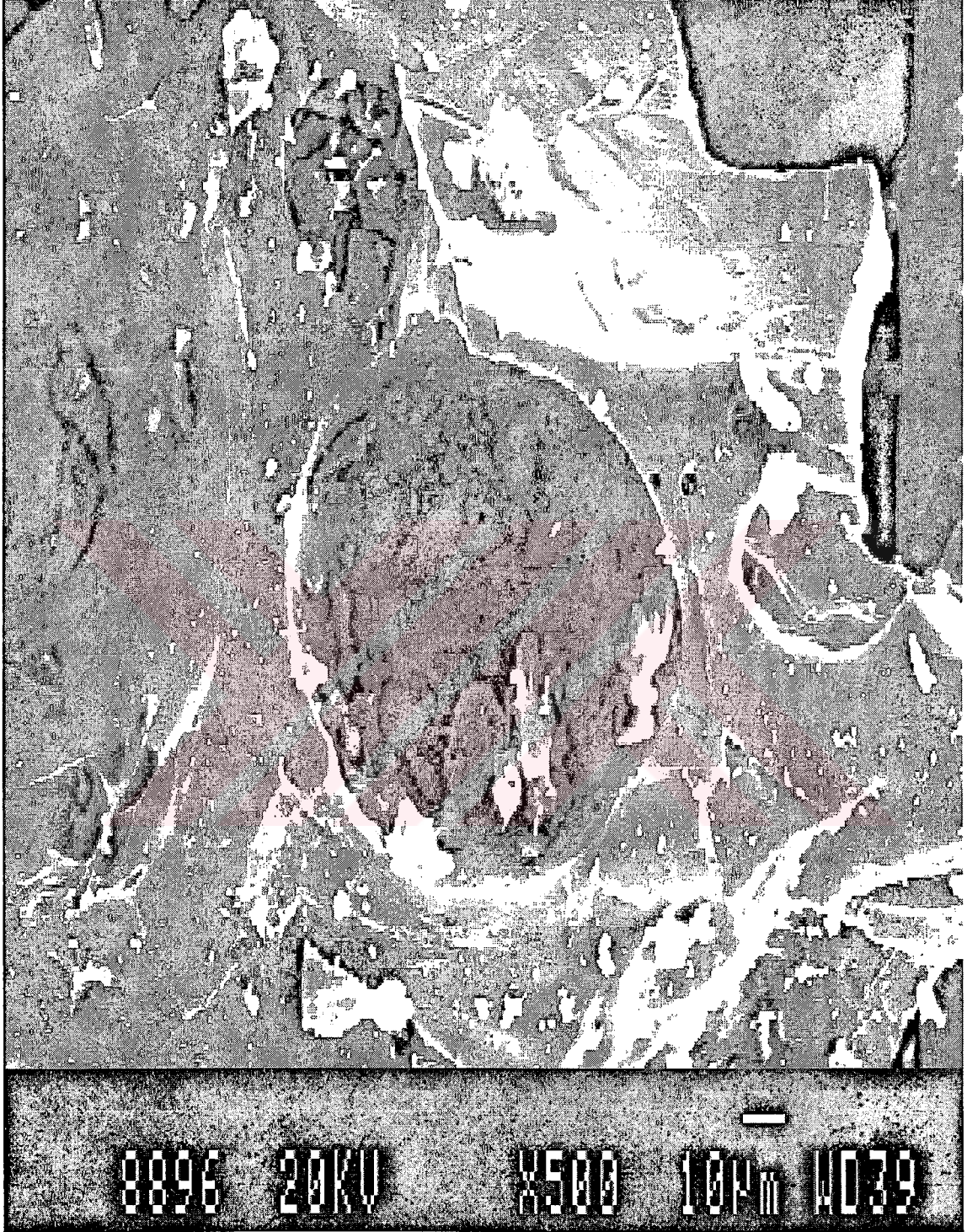
UV-Spektrofotometr.	Model; V-530	Atomik Absorp.Spek	Model; 6BC 904AA
Serial No	B71580512	Lamb Current (mA)	4,0
Wavelength (nm)	603	Wavelength (nm)	324,7
Band Width(nm)	2,0	Slit Width(mm)	0,5
Data pitch(nm)	1,0	Slit height	Normal
Scan. Speed(nm/Min)	1000	Alev Tipi	Hava Asetilen
Sample ID	337	Asetilen Hızı	1,25
		Air flow	10,0

<u>SEM</u> (Taramalı Elektron Mikroskobu)		<u>EDS</u> (Enerji Dağılımlı X- Işınları Mikroanaliz spektrometresi)	
Model	JEOL JSM- 840 A	Model	TRACOR- TN- 5502
Ayırma Gücü	3.5 nm	Ayırma Gücü	150 eV.
Büyütme	0- 300 000 X		

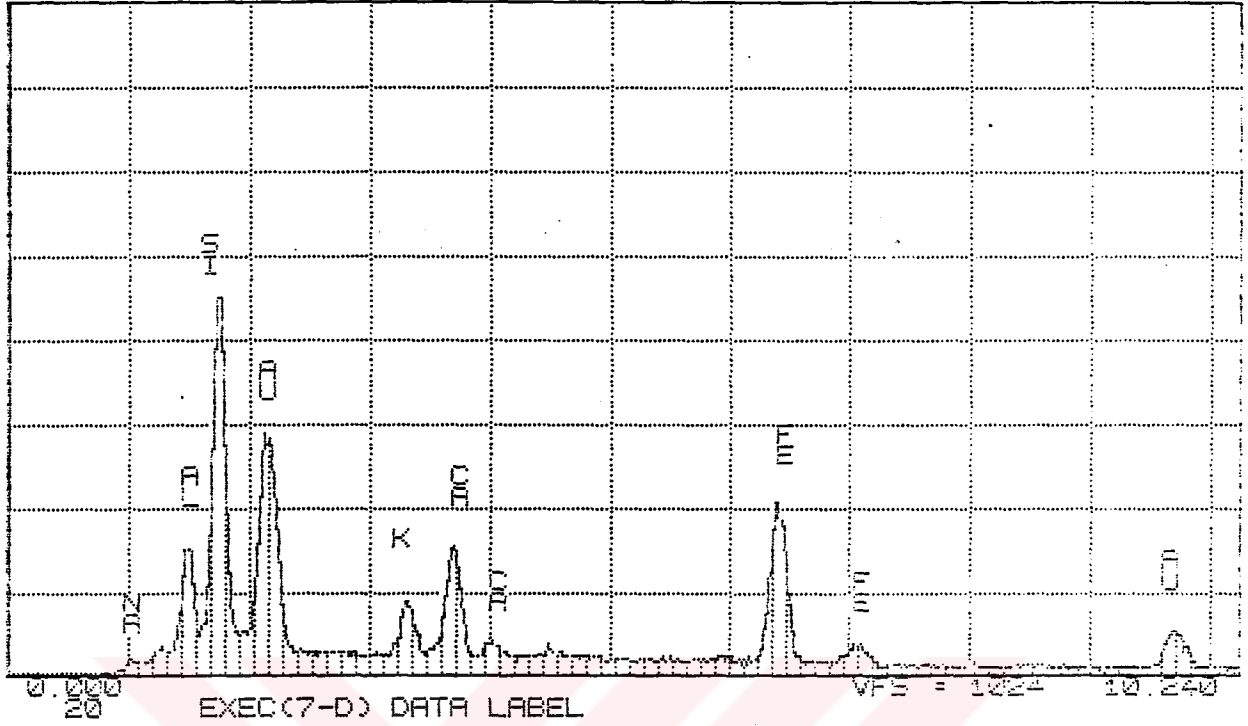
pH ölçümleri için Orion 720 A Model pH-metre ile kombine cam elektrot kullanılmıştır. Şekil 10.1 ve Şekil 10.2 'de Kula kilinin adsorpsiyon öncesi 50X ve 500X büyütülmüş Sem fotoğrafları görülmektedir. Ayrıca Şekil 10.3 'de EDS Spektrum pikleri verilmektedir.



Şekil 10.1 ; İşlemsiz Kula Kilinin 50 X Büyütmeli SEM Görüntüleri



Şekil 10.2 ; İşlemsiz Kula Kili gözeneklerinin 500 X Büyütmeli SEM Görüntüleri



SO: ACQUIRE 12 LOW=0 HIGH=10 TIME=10 CLEAR=-1 INT=0

Şekil 10.3; İşlemsiz Kula Kilinin EDS Spektrum Pikleri

10.3. Kullanılan Materyalin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan Alkali bazaltik yapıdaki Kula Volkanik kayacı öncelikle saf su içinde bekletilmiş ve daha sonra 105° C' de etüvde kurutulmuştur. Bu kayaçlar kırılarak standart elekler (ASTM E-11) kullanılarak farklı meshlere (800 -600 -400 -200 -<100) ayrılmıştır ve her birim mesh'lik kısımlar yine farklı sıcaklıklarda (800 °C-600°C-400°C-200°C) kalsine edilmiştir. Ayrıca hiç kalsine edilmemiş materyaller üzerinde de çalışılmıştır.

10.4. Kullanılan Yöntemler

Çalışmada aktifleştirilmiş alkali bazaltik yapıdaki Kula Volkaniti üzerinde adsorplanan Cu(II) miktarının tayini için "Batch (Çalkalama)" ve "Kolon" yöntemleri kullanılmıştır.

10.4.1. Batch yöntemi:

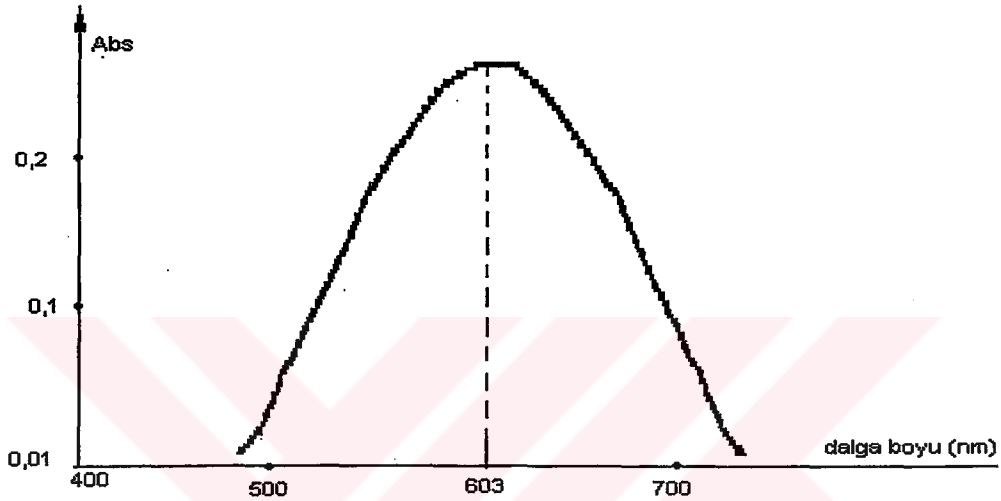
Deneylerden önce Volkanik kayaç, kirliliklerinin uzaklaştırılması için 1mol/L HCl ile yıkandı. Daha sonra bol miktarda bidestile su ile yıkanarak 110° C'de yarım saat kurutuldu. Hazırlanan materyaller;

10.4.1. a- Lab koşullarında oluşturulan suni Cu(II) kirliliği içeren çözeltiler.

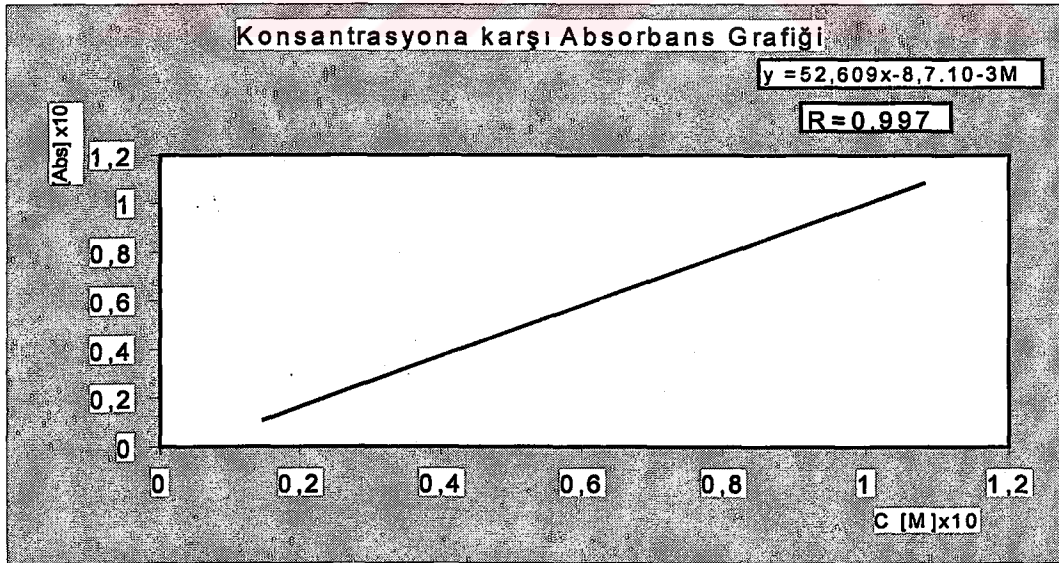
Laboratuvar koşullarında $5 \cdot 10^{-3}M$ Cu(II) için Merck marka $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kullanıldı. Başlangıç pH'ı 4.88 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan $5 \cdot 10^{-3}M$ Cu(II) içeren çözeltiden 100mL alınıp içine 60 g farklı sıcaklıklarda kalsine edilen farklı meshlerdeki materyaller katılmıştır. Başlangıç pH 'ı ölçülerek 300 rpm

hızında mağnetik karıştırıcıda devamlı karıştırılmıştır. Belirli zamanlarda (2.5 saat-5 saat-7.5 saat-10 saat ve 24saat) numune alınmıştır. Numuneler alındığında hemen santrifüjlenip pH'ı ölçölmüştür. Daha önceden kuarts küvetler kullanılarak UV-Spektrofotometresinde çözeltiler için uygun dalga boyu taraması (şekil 10.4) yapılmış ve standartlar yanında ölçümü yapılarak çizilen A (Absorbans) –C (konsantrasyon) grafiğinden (şekil 10.5) okunarak numune konsantrasyonu okunmuştur.



şekil 10.4. Cu(II) için UV-Spektrofotometresi'nde Analiz için max Absorbans veri grafiği



şekil 10.5. UV-Spektre'nde Cu(II) için Abs-Kons. grafiği

10.4.1.b. Sanayi atığından alınan numunelerin analizinde:

Bir sanayi atığından alınan ve Atomik Adsorpsiyon Spektrofometresin de 3 ppm olarak Cu(II) kirliliği ölçülen numuneler de bu denemede kullanılmıştır. 100 mL çözültiden alınıp ve içine farklı mesh ve farklı kalsine sıcaklıklarında kalsine edilmiş 30 gr alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti alınmıştır. 300 rpm karıştırma hızında muamesi sağlanmıştır. Belirli zamanlarda (2-4-6-8-24 saat)10 mL numune alınıp sanrifüjlenerek pH ölçülmüştür. Çözültiden adsorplanan metal konsantrasyonu Alevli AAS de ölçülmüştür.

10.4.2. Kolon Yöntemi.

Bu metottan önce, 400 mesh-200 mesh ve 800 °C-600 °C sıcaklıklarda kalsine edilen ve alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti bol bidestile su ile yıkanmıştır. Yıkanan bazalt kayaçlar 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Uniform bir kolon; 3.5 cm çapında ve 20-25 cm uzunluğunda kolon kullanarak içine materyal doldurularak elde edilmiştir. Bu hazırlanan kolondan farklı akış hızlarında (200-300 yatak hacmi/ saat) 2.6 ppm Cu(II) kirliliği içeren çözülti geçirilmiştir. Adsorplanmayıp çözültide kalan Cu(II) miktarı Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

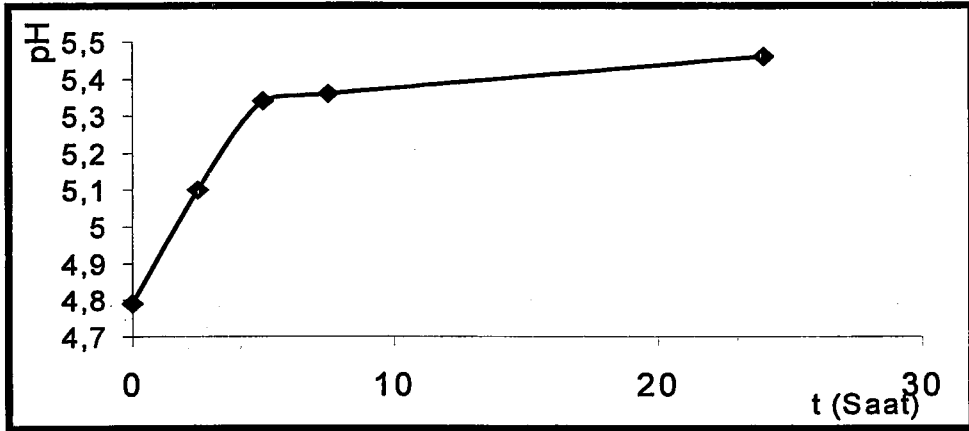
11. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Gediz havzasında, Demirköprü barajı yakınlarında bulunan ve Alkali bazaltik yapılar içeren bir yanardağdan alınıp, farklı fraksiyonlarına ayrılan ve aktive edilen volkanik kayacın bakır(II) iyonlarını adsorplaması hedeflenmiştir. UV-Spektrofotometresinde ve Atomik Adsorpsiyon Spektrometresinde adsorplanmayan Cu(II) miktarı ölçülmüştür.

Batch yöntemi göre laboratuvar koşullarında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merc) 'ten hazırlanan 0,005 M 'lık Cu(II) çözeltisinin Alkali Bazaltik yapıdaki Kula Volkanitine adsorpsiyonunda pH- t (zaman) değişimi Tablo 11.1 ve Şekil.11.1- 11.2- 11.3- 11.4'da verilmiştir.

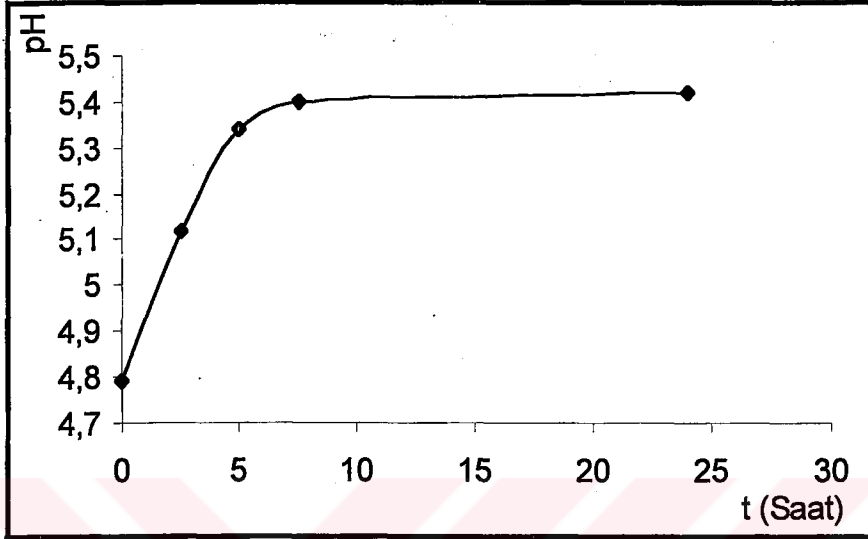
Tablo.11.1. Laboratuvar Koşullarında Hazırlanan ve Batch Metodu Uygulanarak Farklı Kalsine Sıcaklığına Sahip Kula Kili ile Yapılan Deneylerin pH-t (saat), pH-% Ads ve % Ads-t (saat) Verileri.

	Başl. PH 4,79	SICAKLIK				
		600 °C	500 °C	400 °C	300 °C	200 °C
I. 2,5 Saat	PH	5,62	5,33	5,12	5,1	5,15
	% Ads	89,3	85,2	66,75	70,97	67,59
II. 5 Saat	PH	5,69	5,59	5,34	5,34	5,24
	% Ads	91,66	88,43	86,56	82,4	81,66
III. 7,5 Saat	PH	5,74	5,76	5,4	5,36	5,3
	% Ads	97,96	95,5	89,8	84,54	83,94
VI. 1 Gün	PH	5,83	5,79	5,42	5,46	5,11
	% Ads	99,6	98,54	93,52	89,7	86,04
V. 2 gün	PH	6,79	6,41	6,57	6,44	6,33
	% Ads	93,6	92,25	87,29	88,23	82,15



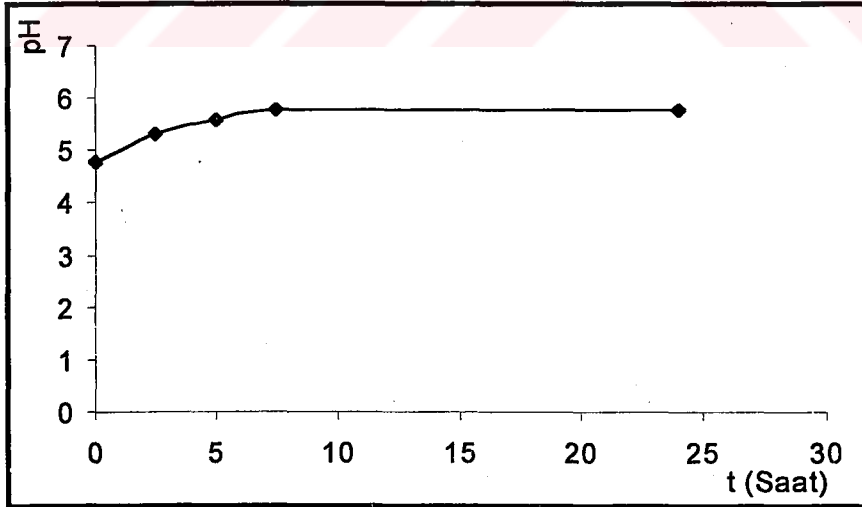
Şekil 11.1. 300 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.

Şekil 11.1'de 300 °C kalsine edilen kilin zamana karşı pH grafiği verilmiştir.



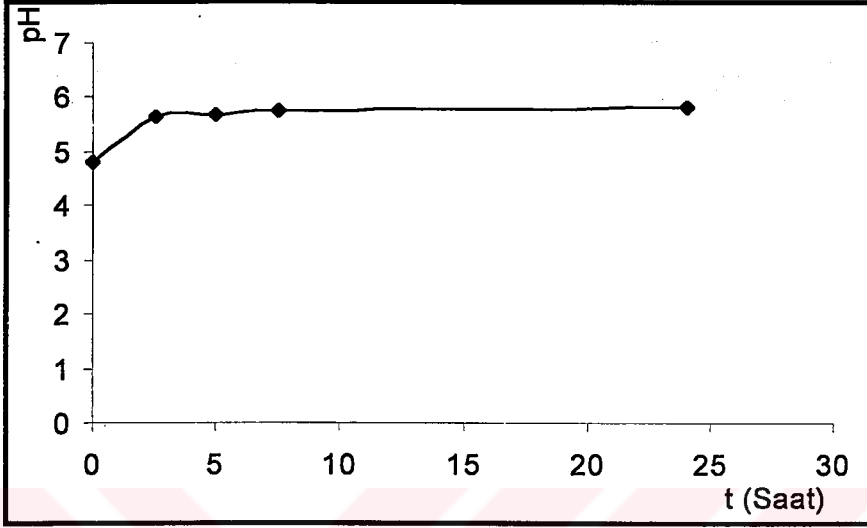
Şekil 11.2. 400 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.

Şekil 11.2'de 400 °C kalsine edilen kilin zamana karşı pH grafiği verilmiştir.



Şekil 11.3; 500 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.

Şekil 11.3'de 500 °C kalsine edilen kilin zamana karşı pH grafiği verilmiştir.

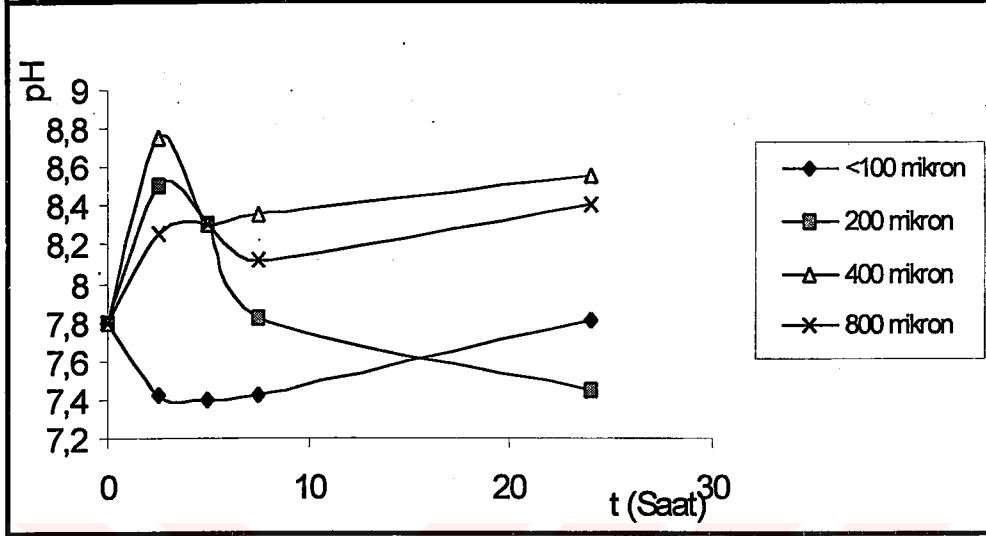


Şekil 11.4. 600 °C Kalsine Edilen Kilin Zamana Karşı pH Grafiği.

Şekil 11.4'de 600 °C kalsine edilen kilin zamana karşı pH grafiği verilmiştir. Tüm parametrelerde ilk 5 saatte denge pH'ına ulaşmaktadır.

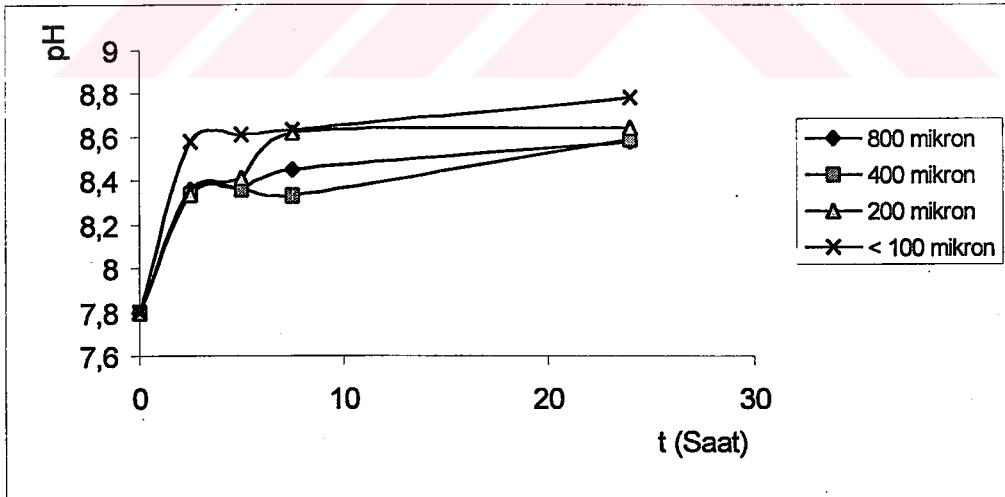
Bu sonuçlara göre Batch yönteminde laboratuvar koşullarında uygulanan deneylerde pH değişimi 4.5 ile 6.5 arasında değişmiştir. Maksimum Adsorpsiyon için pH değeri ise 5.8 ile 6.2 arasında değişmektedir. Bütün farklı fraksiyon ve sıcaklıklarda numunelerdeki pH değişimi 5.8-6.2 arasında değişmektedir.

Konsantrasyonu AAS'de 3 ppm olarak ölçülen bir sanayi atığı kullanılarak yapılan Batch yöntemi deneylerinde, farklı kalsine sıcaklıkları için farklı mesh'ler deki kilin adsorplamada zamana karşı pH değişimi ve Şekilleri 11.5, 11.6, 11.7, 11.8'de verilmektedir.



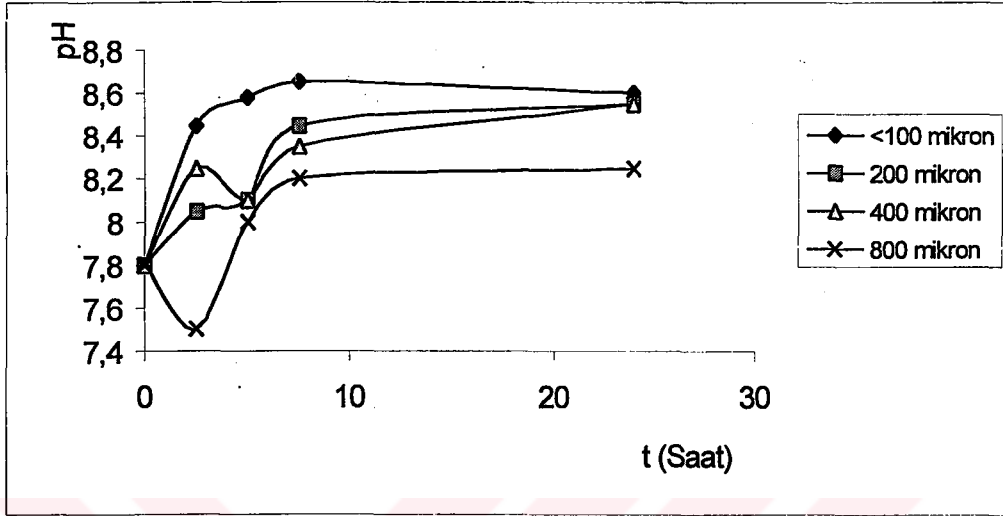
Şekil 11.5. Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun da kullanılan 200 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.

Şekil 11.5'de Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun da kullanılan 200 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi verilmiştir.



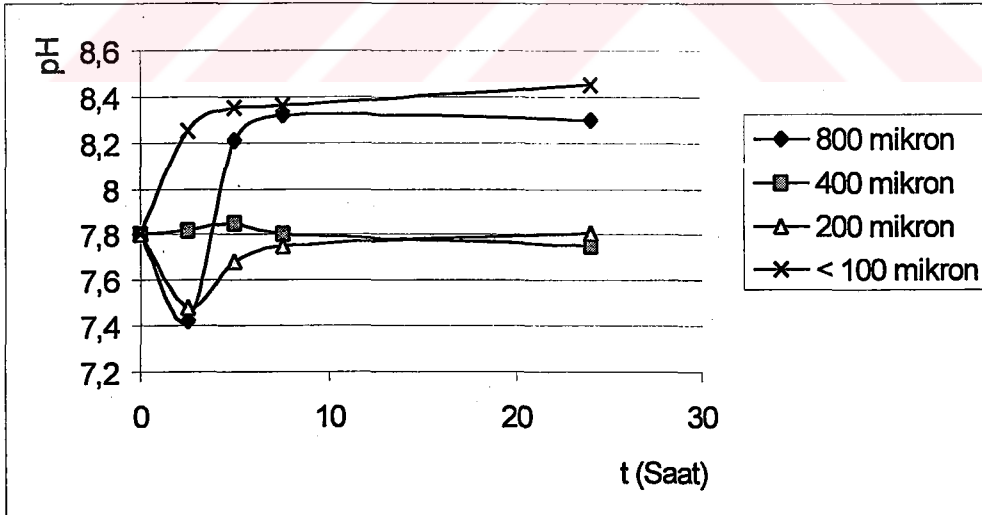
Şekil 11.6. Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 400 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.

Şekil 11.6 'da Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 400 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi verilmiştir.



Şekil 11.7. Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 600 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi.

Şekil 11.7'de Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 600 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi verilmiştir.



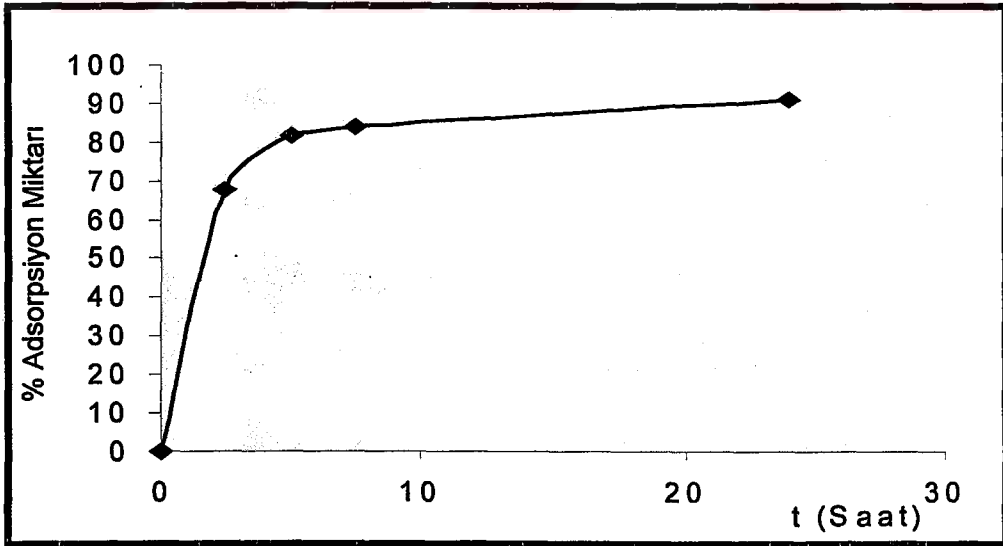
Şekil 11.8. Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 800 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi

Şekil 11.8. Sanayi'den alınan numunelerde ki Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılan 800 °C de kalsine edilen Kula Kilinin belirli zamandaki pH değişimi verilmiştir. İlk 7.5 saatte denge adsorpsiyon pH'ına ulaşmaktadır.

Bu sonuçlara göre, başlangıç pH'ı 7.8 olan sanayi atığı, farklı kalsine sıcaklıklarda farklı mesh'lerde maksimum adsorpsiyon gözleendiğinde optimum pH 7.8 ile 8.7 arasında değişmektedir. En iyi adsorpsiyon gözlenen, 800 C'de kalsine edilen ve tanecik büyüklüğü 100 'ün altı seçildiğinde pH 8.6 olarak ölçülmüştür.

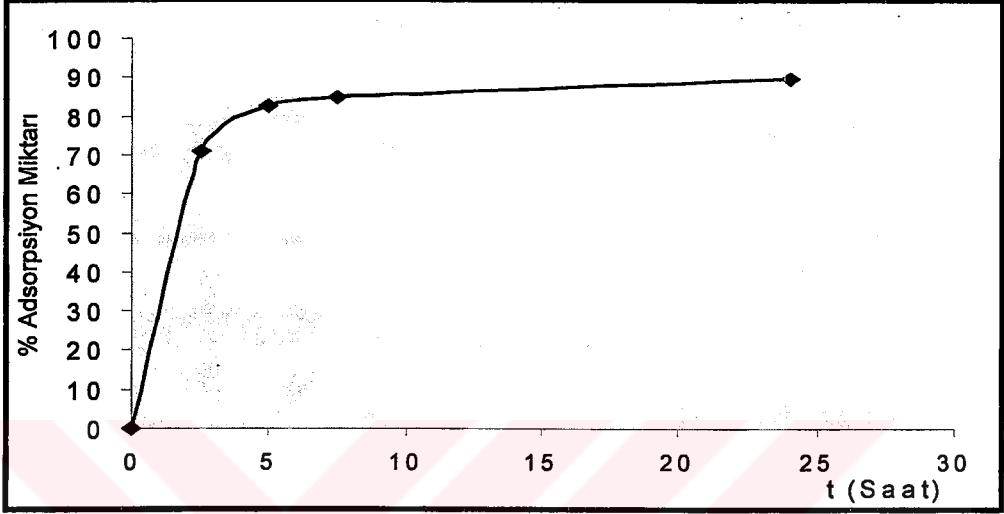
Uygun sıcaklık ve mesh'ler de, olumlu sonuçların alındığı pH'ı sağlayarak kısa sürede maksimum adsorpsiyon gözlenebilmesi düşünölmüştür. Çoğu asidik karakterde olan endüstriyel atıkların, bazik ortamda bu metallerin çökmesi ihtimaline karşın, ortamın asidik bölge olması ve maksimum adsorbansın gözlenmesi asidik bölgede gerçekleşmesi uygun pH için bu volkanit ideal görünmektedir.

Batch yönteminde adsorpsiyona etkiyen faktörlerden birisi de karıştırma süresidir. Laboratuvar ortamında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık konsantrasyon içeren çözeltinin çalkalama süresi farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ki % adsorpsiyon grafikleri Şekil 11.9, 11.10, 11.11, 11.12, 11.13 ve 11.14'de verilmektedir.



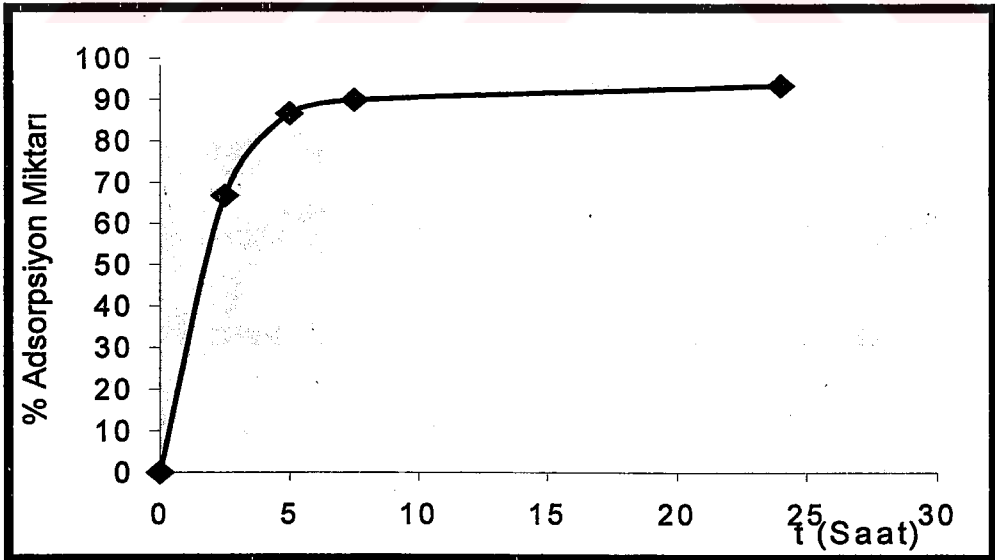
Şekil 11.9 200 °C'de Kalsine Edilen Kile Ait Zaman - % Adsorpsiyon Değişimi.

Şekil 11.9'da 200 °C'de kalsine edilen Kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



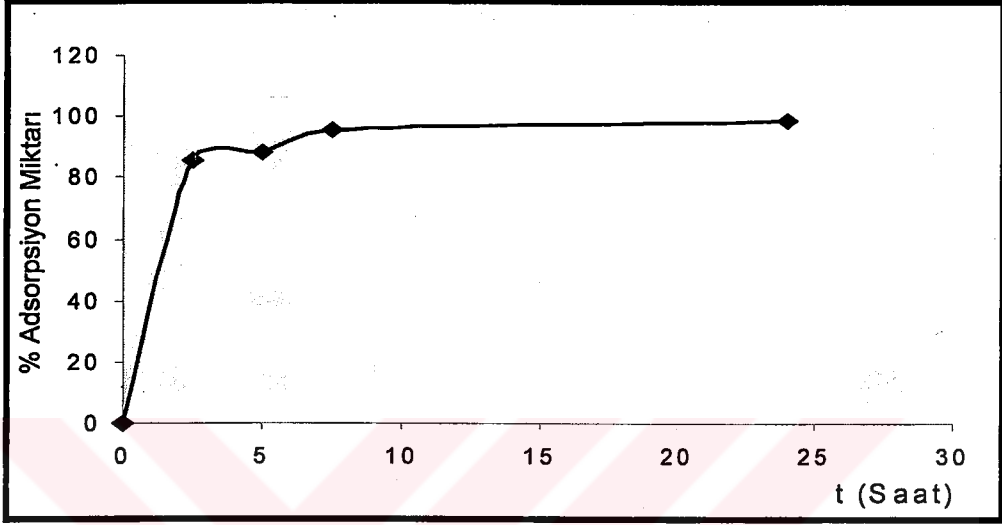
Şekil 11.10. 300 °C'de kalsine edilen Kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.10'da 300 °C'de kalsine edilen Kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



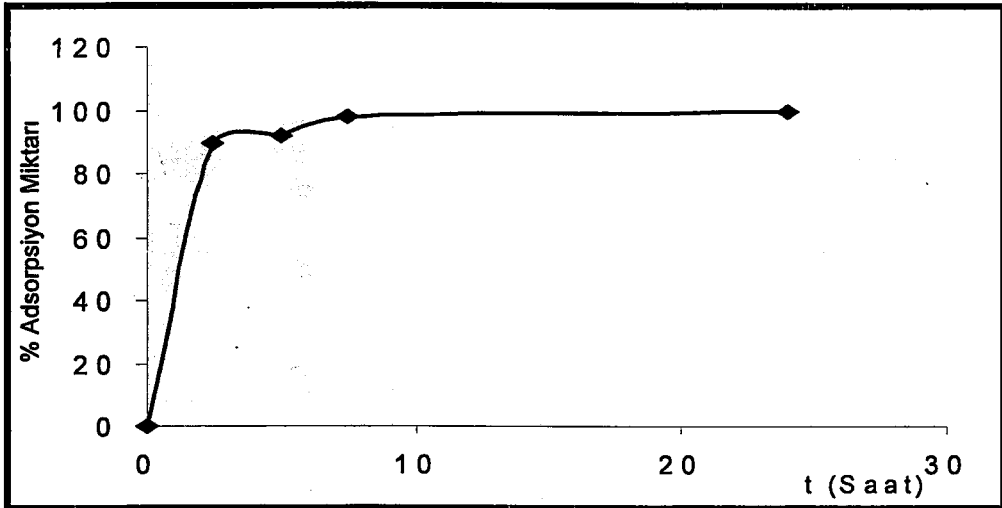
Şekil 11.11. 400 °C'de kalsine edilen kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.11'de 400 °C'de kalsine edilen kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



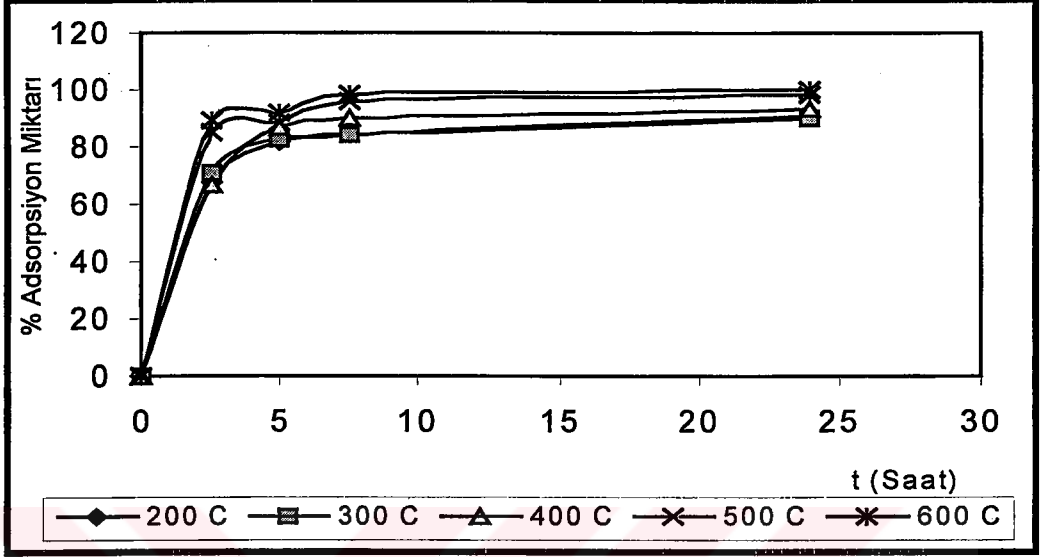
Şekil 11.12. 500 °C'de kalsine edilen kila ait zaman - % adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.12'de 500 °C'de kalsine edilen Kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



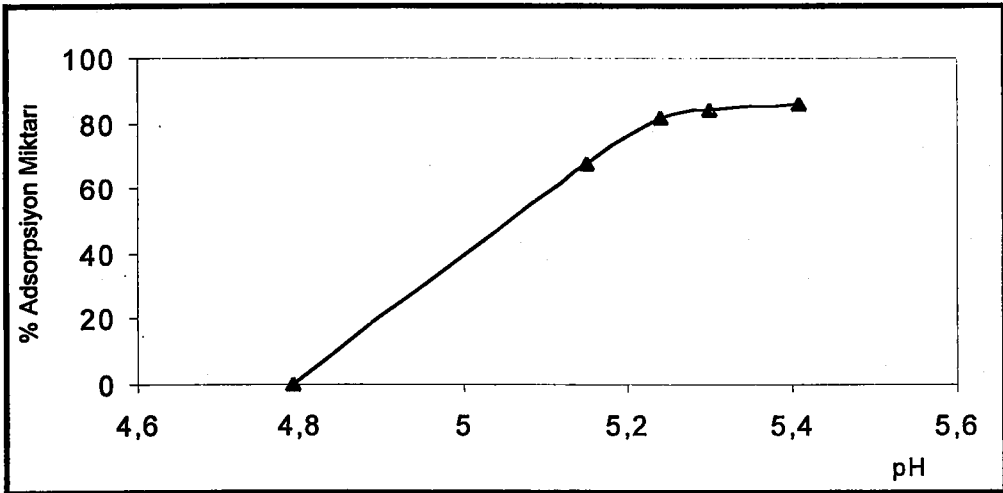
Şekil 11.13. 600 °C'de kalsine edilen kile ait zaman -% Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.13'de 600 °C'de kalsine edilen Kile ait zaman - % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir. İlk 7.5 saatte en iyi adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır.



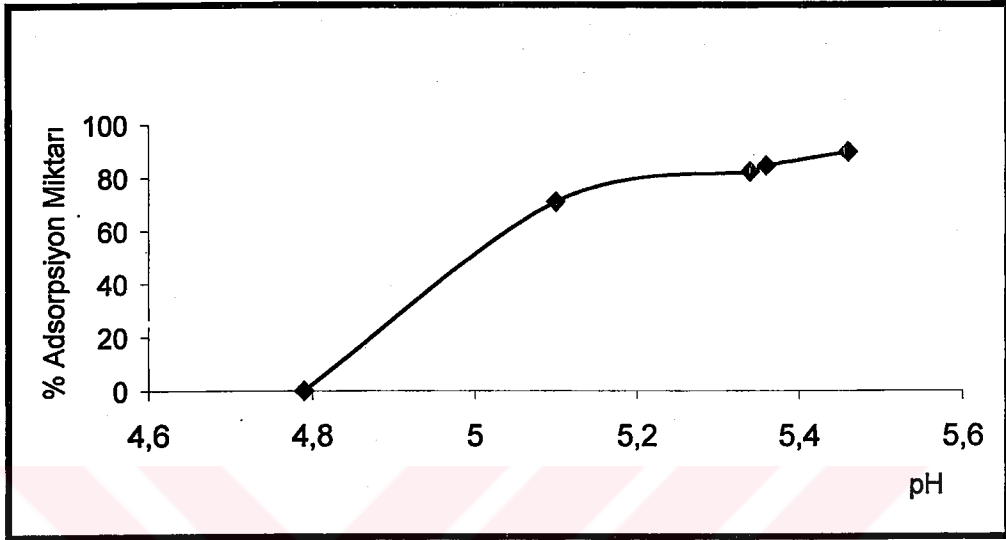
Şekil 11.14. Laboratuvar koşullarında oluşturulan farklı kalsine sıcaklıklarındaki UV-Spektr. olarak zamana bağlı %Adsorpsiyon verileri.

Bu sonuçlara göre laboratuvar koşullarında suni Cu(II) kirliliği oluşturularak Kula volkanitine yapılan Adsorpsiyon deneylerinde en iyi kalsinasyon sıcaklığında maksimum Adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Belirli zamandaki pH'ın % Adsorpsiyonla ilişkisi ise Şekil 11.15, 11.16, 11.17, 11.18 ve 11.19' de verilmektedir.



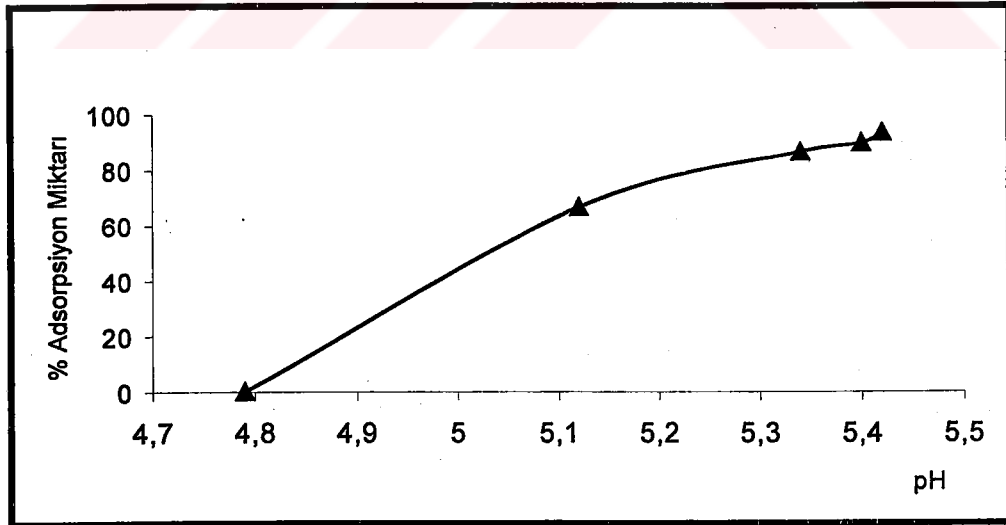
Şekil 11.15. 200 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.15'de 200 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



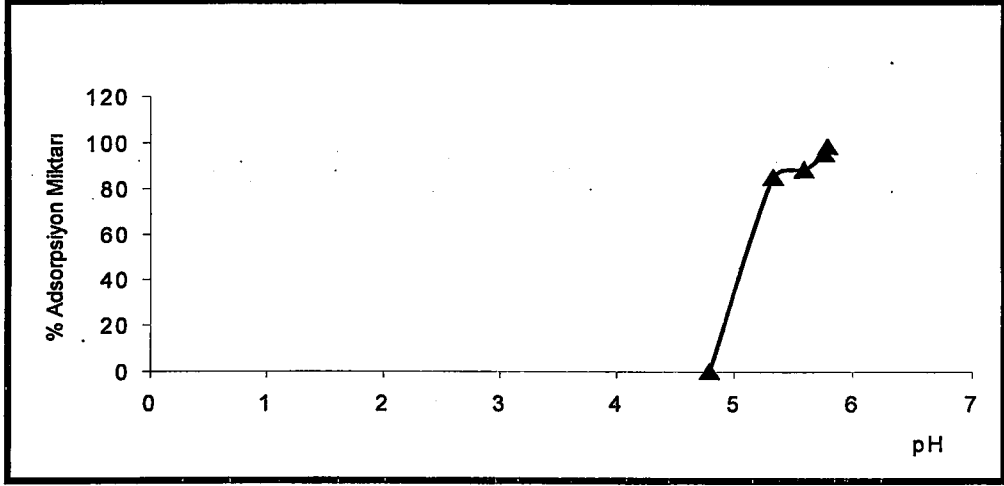
Şekil 11.16. 300°C'de kalsine eden kile ait pH- % Adsorpsiyonu değişimi

Şekil 11.16'da 300 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



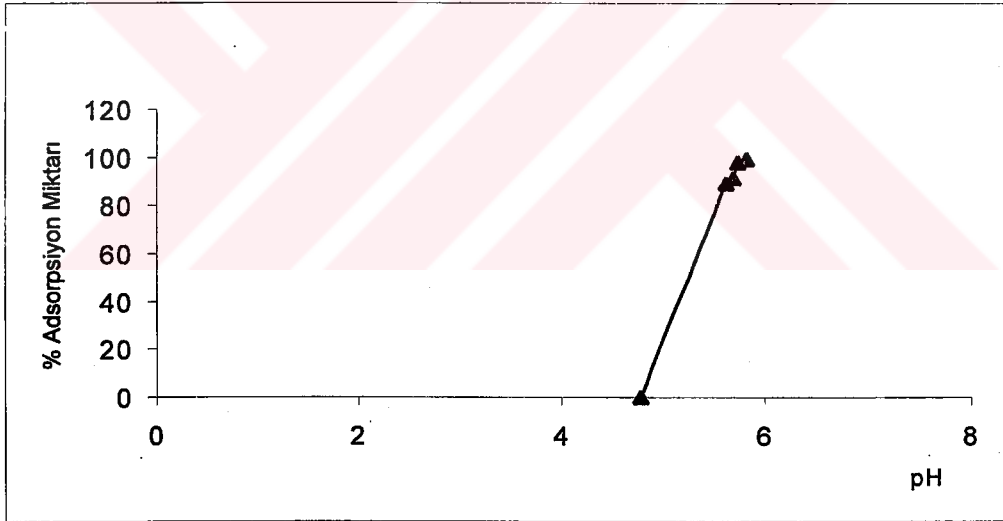
Şekil 11.17. 400 °C'de kalsine edilen kile ait pH - % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.17'de 400 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



Şekil 11.18. 500 °C'de kalsine edilen kili ait pH - % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.18'de 500 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



Şekil 11.19. 600 °C 'de kalsine edilen kile ait pH - % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 11.19'da 600 °C'de kalsine edilen kile ait pH- % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Sanayi atığından alınan ve AAS'de 3ppm olarak Cu(II) kirliliği ölçülen çözelti kullanılarak farklı meshler de ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş materyallerin % Adsorpsiyon sonuçları Tablo 11.3 ve 11.4 'te verilmektedir.

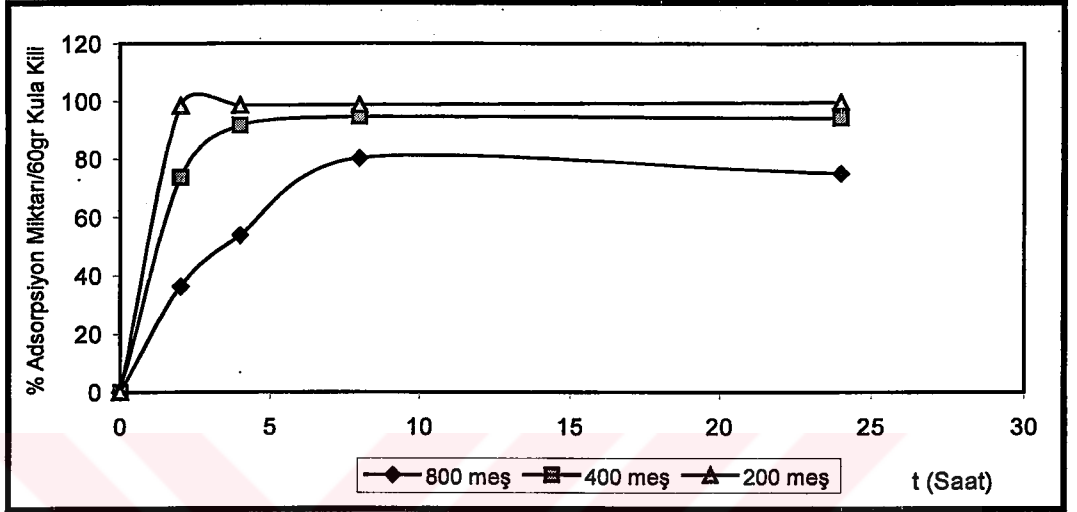
Tablo 11.3. Sanayi'den Alınan 3 ppm Cu(II) İçeren Numunelerin Farklı Mesh ve Kalsine Sıcaklığına (200C-400 C) Sahip Kula Kilinin AAS'de ki % Adsorpsiyon Sonuçları.

Kalsine °C	Mesh Büyüklüğü	t (Saat)	Const.	% Kalan Miktar	% Adsorpsiyon	
200 °C	800	2	1,6605	63,8	36,2	
		4	1,2041	46,31	53	
		8	0,5127	19,72	80,28	
		24	0,6503	25	75	
	400	2	0,6828	26,2	73,7	
		4	0,213	8,2	91,7	
		8	0,1386	5,33	94,6	
		24	0,1509	5,8	94,2	
	200	2	0,0422	1,62	98,3	
		4	0,0371	1,42	98,57	
		8	0,033	1,26	98,73	
		24	0,0091	0,35	99,65	
	< 100	2				
		4				
		8				
		24				
	400	800	2	1,4843	57	43
			4	1,104	42,46	57,5
			8	0,0839	3,2	96,7
			24	0,0663	2,55	97,45
400		2	0,094	3,61	96,38	
		4	0,042	1,61	98,38	
		8	0,0128	0,49	99,5	
		24	0,012	0,46	99,53	
200		2	0,2242	8,62	91,37	
		4	0,0443	1,66	98,51	
		8	0,0386	1,48	98,51	
		24	0,014	0,53	99,46	
< 100		2	0,3723	14,31	95,46	
		4	0,118	4,51	97,23	
		8	0,0718	2,76	97,23	
		24	0,0168	0,64	99,35	

Tablo 11.4. Sanayi'den Alınan 3 ppm Cu(II) İçeren Numunelerin Farklı Mesh ve Kalsine Sıcaklığına (600 °C-800 °C) Sahip Kula Kilinin AAS'de ki % Adsorpsiyon Sonuçlarıdır.

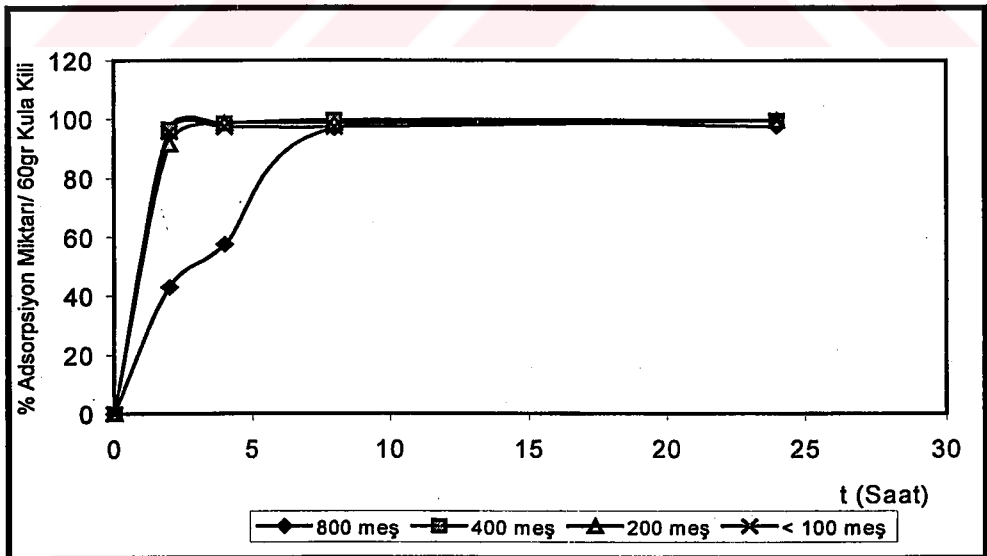
Kalsine 'C	Mesh Büyüklüğü	t (Saat)	Const.	% Kalan Miktar	% Adsorpsiyon
600	800	2	1,3267	51,02	48,97
		4	1,12	43,07	56,9
		8	0,0935	3,6	96,4
		24	0,0484	1,86	98,13
	400	2	0,1684	6,47	93,5
		4	0,0975	3,75	96,25
		8	0,0501	1,92	98,07
		24	0,0529	2,03	97,96
	200	2	0,0317	1,21	98,78
		4	0,011	0,42	99,5
		8	0,0082	0,31	99,6
		24	0,0098	0,37	99,62
	< 100	2	0,0345	1,32	98,67
		4	0,0303	1,16	98,83
		8	0,0096	0,36	99,6
		24	0,0049	0,188	99,81
800	800	2	0,093	3,49	96,5
		4	0,0723	2,78	97,2
		8	0,0694	2,66	97,3
		24	0,048	1,84	98,15
	400	2	0,0785	3,02	96,8
		4	0,0695	2,67	97,3
		8	0,0433	1,66	98,34
		24	0,0233	0,89	99,1
	200	2	0,028	1,076	98,92
		4	0,0109	0,41	99,58
		8	0,0082	0,31	99,68
		24	0,0054	0,207	99,79
	< 100	2	0,0176	0,67	99,32
		4	0,0098	0,37	99,6
		8	0,0023	0,088	99,91
		24	0,0006	0,023	99,97

Tablodaki veriler ise farklı kalsine sıcaklıklarındaki ve farklı meşlerdeki % adsorpsiyon-zaman(t) grafiği Şekil 11.20, 11.21, 11.22 ve 11.23'te verilmektedir.



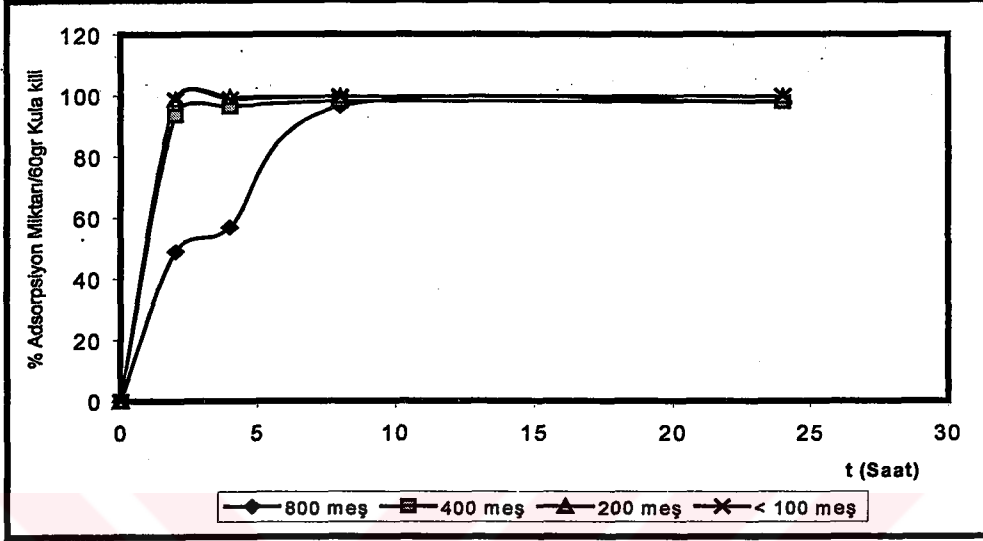
Şekil 11.20. 200 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları

Şekil 11.20'de 200 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları verilmiştir.



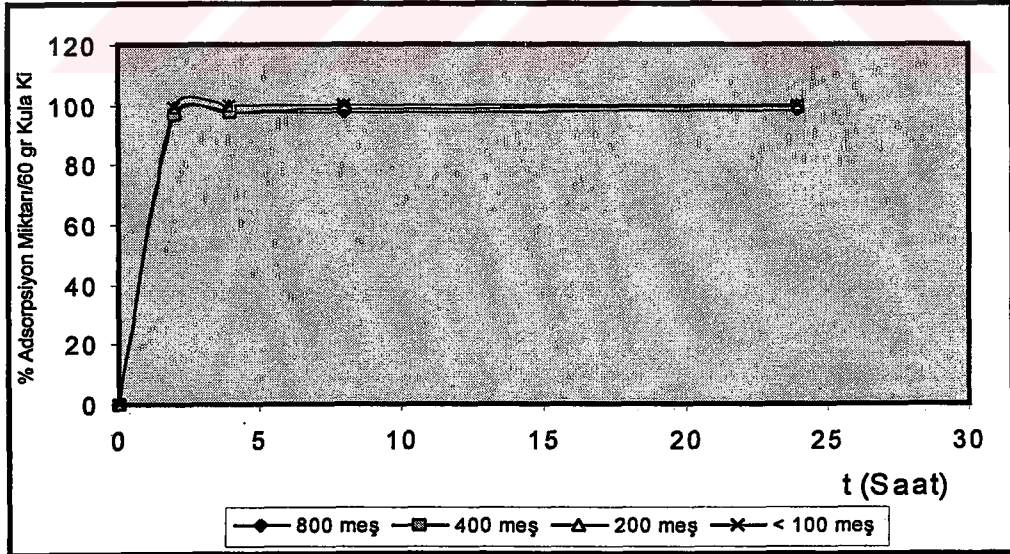
Şekil 11.21. 400 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları

Şekil 11.21' de 400 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları verilmiştir.



Şekil 11.22. 600 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları

Şekil 11.22' de 600 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları verilmiştir.



Şekil 11.23. 800 °C'deki Farklı Meşlerdeki Kilin Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu AAS Sonuçları

Şekil 11.23' de 800 °C'deki farklı meşlerdeki kilin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu AAS sonuçları verilmiştir. En iyi adsorpsiyon olan bu parametrede 2.5 saatte maksimum adsorpsiyon görülmektedir.

Şekilden anlaşılacağı gibi, sanayi atığından alınan ve AAS'de derişimi 3 ppm olarak ölçülen Cu(II) çözeltilerinden adsorplama, 800 °C kızdırma sıcaklığında en iyi sonucu vermektedir. Bu sıcaklıkta 2-3 saat arasında maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır. Ayrıca meşh büyüklüğü küçüldükçe yüzey alanı arttığından adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Kalsine sıcaklığı azaldığında ve büyüklüğü arttığında adsorpsiyon zamanı artmakta veya % adsorpsiyon azalmaktadır. En düşük kalsinasyon sıcaklığı olan 200 °C'de ve en büyük olan 800 meşh'te bile 8 saatte % 80 adsorpsiyon gözlenmiştir.

Kolon yönteminde sanayi atığından alınan ve AAS'de 2,6 ppm olarak ölçülen Cu(II) kirliliğinin farklı kalsine sıcaklığı ve büyüklüklerine sahip alkali bazaltik yapıdaki Kula Volkaniti ile farklı akış hızlarında % Adsorpsiyon verileri Tablo 11.5 'te verilmektedir.

Tablo 11.5. Bu kolonda farklı Kalsinasyon Sıcaklığına ve Büyüklüklerine Sahip Kula Volkanitinden Belirli Sabit bir Kolondan Farklı Akış Hızında Geçirilen 2,6 ppm Cu(II) Kirliliğinin Adsorpsiyon Verileri

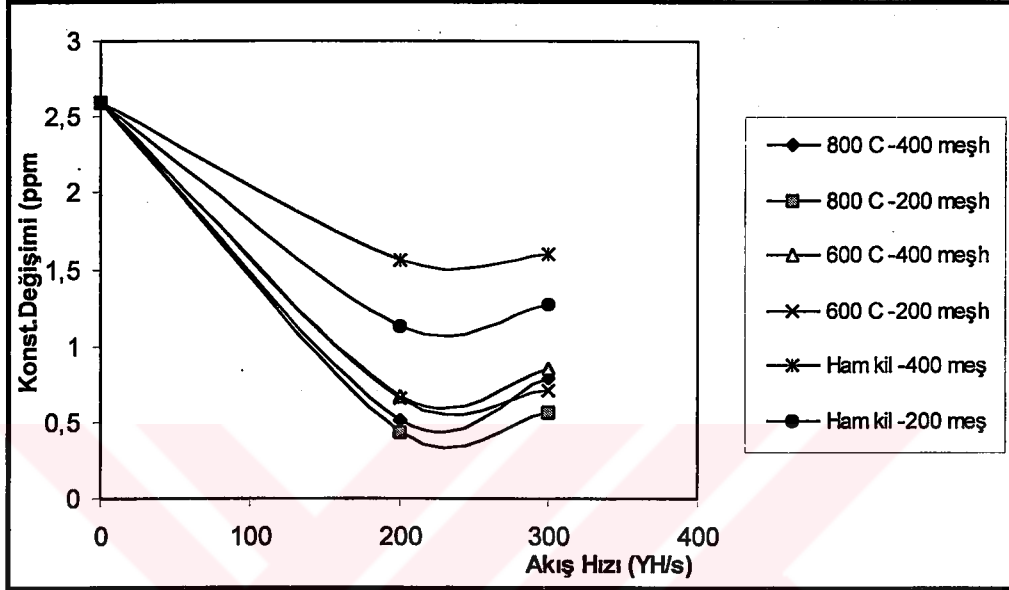
Deney No	Kalsine 'C	Meşh Büyüklüğü	Akış Hızı (YH/s)	Const (ppm)	% Kalan Miktar	% Adsorplanan Miktar
1	800	400	200	0,517	30	70
2			300	0,78	19,9	80,1
3		200	200	0,437	16,8	83,2
4			300	0,562	21,6	78,4
5	600	400	200	0,671	25,8	74,2
6			300	0,851	32,71	67,28
7		200	200	0,65	24,99	75,01
8			300	0,701	26,96	73,04
9	Ham	400	200	1,553	59,7	40,3
10			300	1,603	61,6	38,4
11		200	200	1,129	43,4	56,6
12			300	1,27	48,8	51,2

Not; Ham çözeltili konsantrasyonu 2,6 ppm'dir.

YH/s ; Yatak hacmi (Sbt-mL)/ saat'dir.

Kolon Çapı 3,5cm ve uzunluğu 20-25 cm'dir.

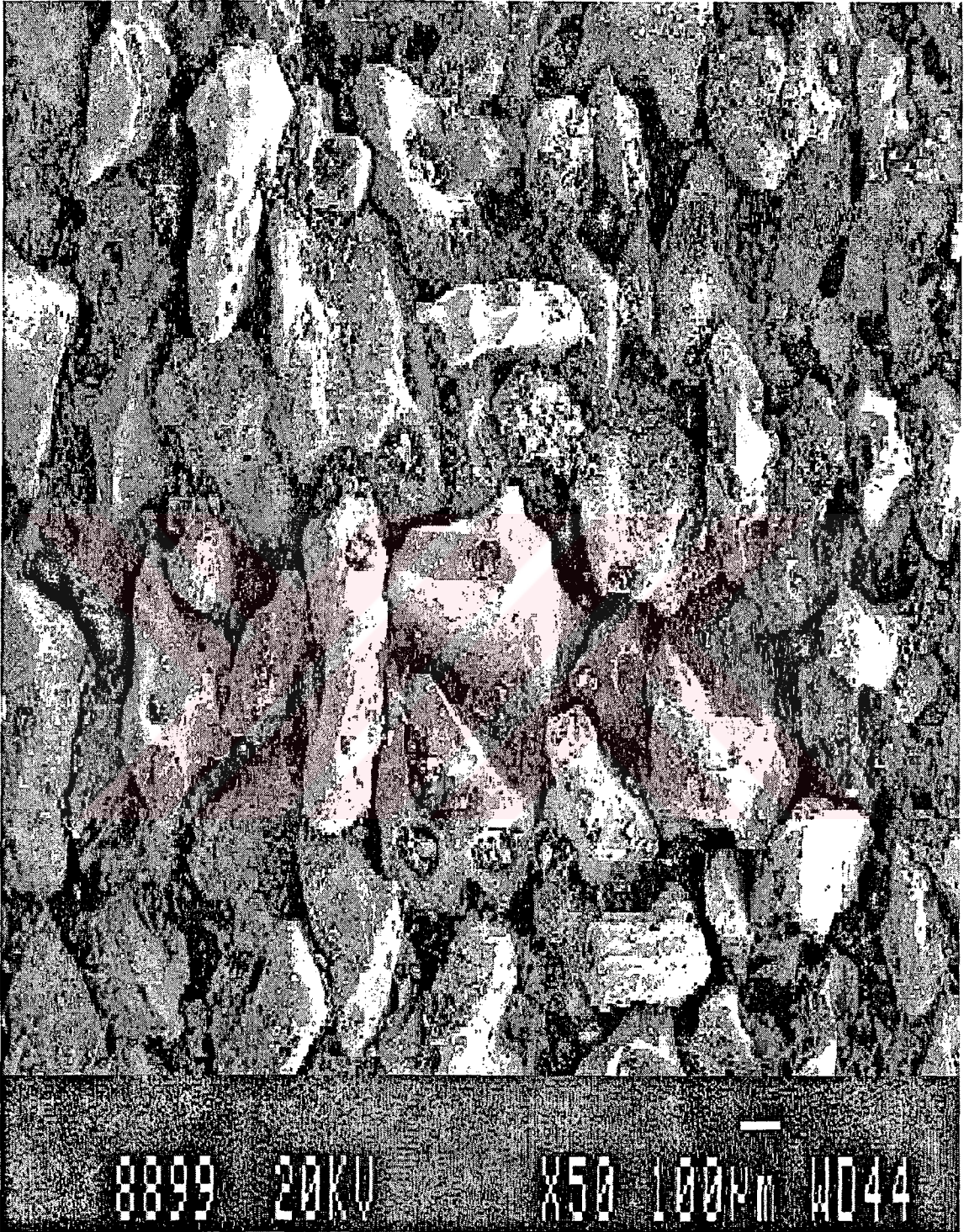
Bu değerlere ilişkin grafik Şekil 11.24 'de verilmektedir.



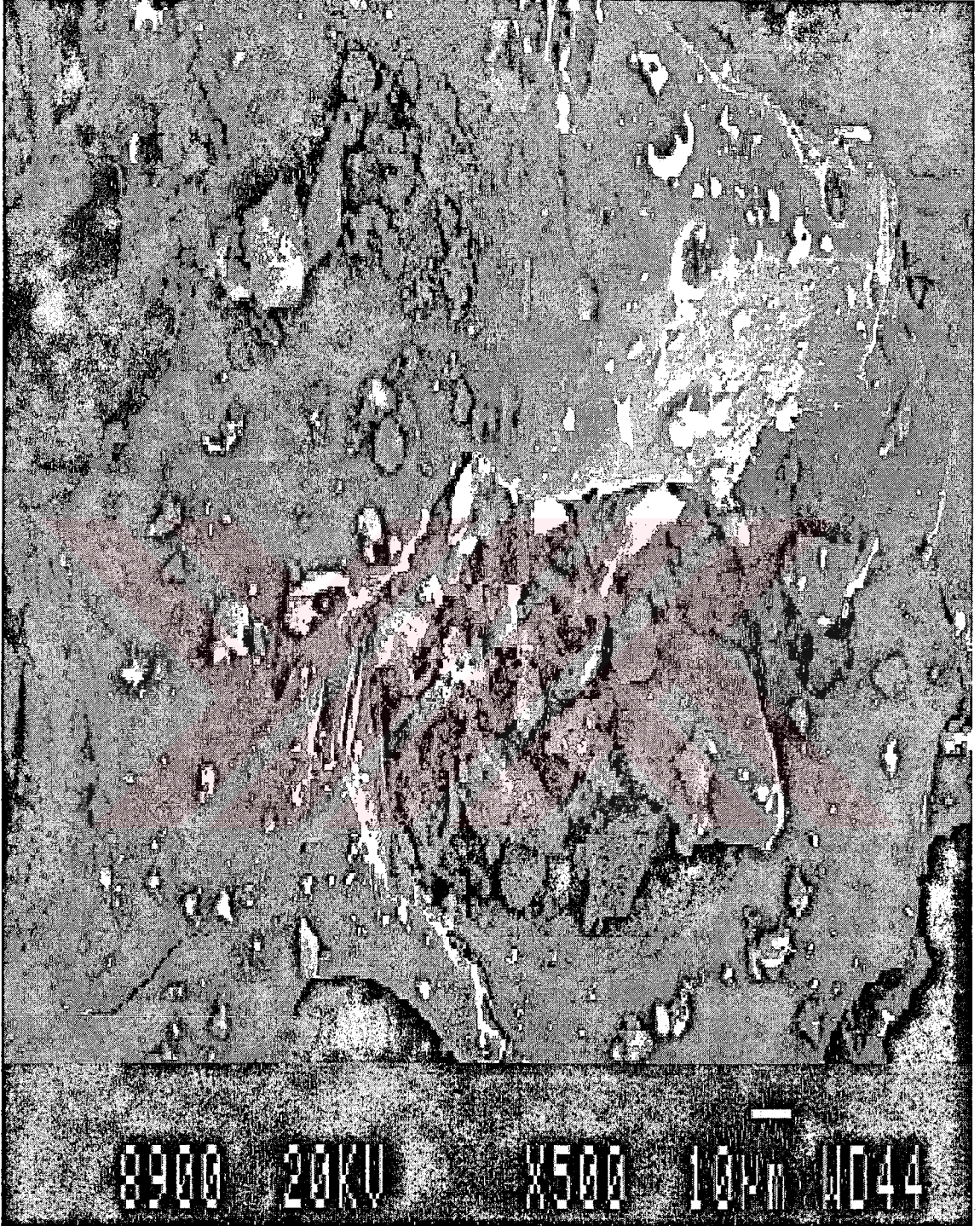
Şekil 11.24. Sanayi Atığından Alınan Numuneye Uygulanan Kolon Metodu Verileri

Şekil 11.24 'de görüldüğü gibi, 2,6 ppm Cu(II) kirliliğine sahip sanayi atığına uygulanan adsorpsiyon olayında, belirli akış hızlarında en iyi sonuç 800 °C'de 200 mesh'lik Kula Volkaniti ile 200 (YH/s) akış hızında %83,2'lik bir verim elde edilmiştir. Hiç kalsine edilmemiş ham olarak kullanılan ve 400 meşh'lik Kula volkaniti ile 300 (YH/s) akış hızında; % 38,4 gibi bir adsorpsiyon miktarı gözlenmiştir.

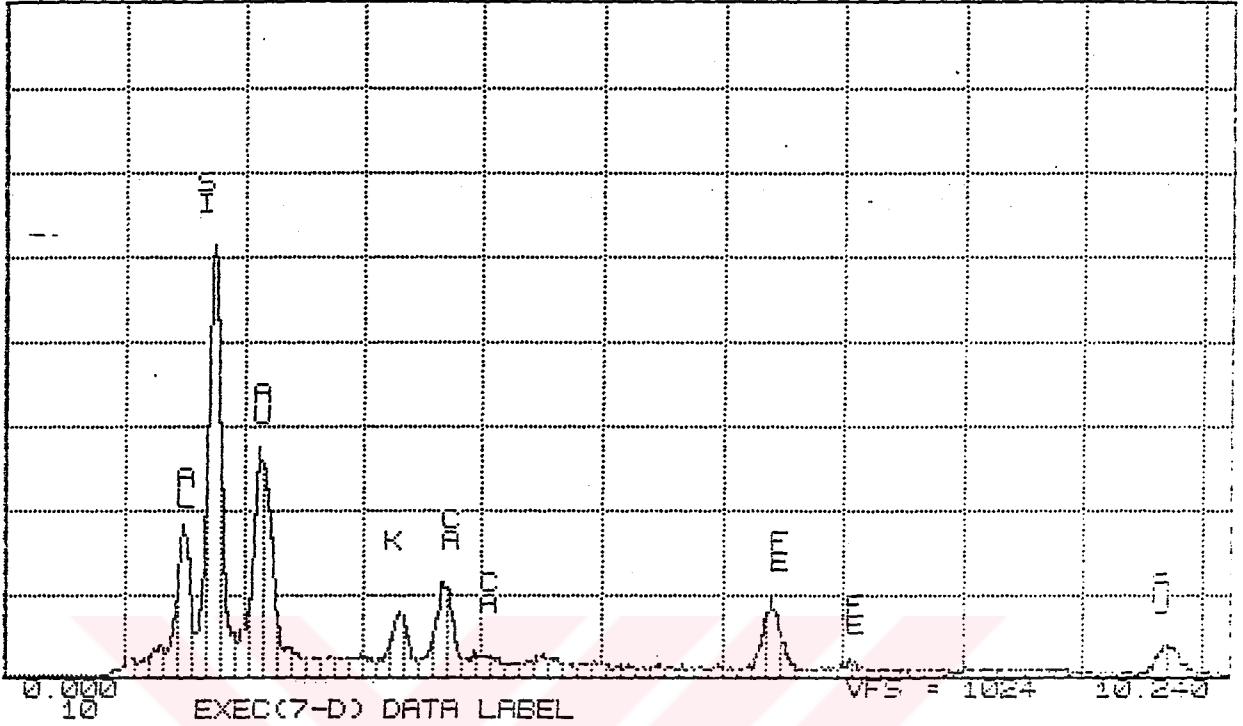
Şekil 11.25 'te, Cu (II) adsorpsiyonu sonrası Kula volkanitinin 50X büyütme Sem görüntüleri verilmektedir. Şekil 11.26 'da Kula Volkanitinin Cu(II) adsorpsiyonu sonrası gözenek yüzeyinin değişimi verilmektedir. Bu şekillerde de görüldüğü gibi, Cu (II) iyonları kilin gözeneklerini tamamen doldurmuş ve bir kısmında yüzeylerde tutunmuş olduğu görülmektedir. Ayrıca Cu(II) adsorpsiyonundan sonraki EDS pikleri Şekil 11.27 'de verilmektedir.



Şekil.11.25; Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin, 50 X büyütme SEM görüntüleri



Şekil.11.26; Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin, 500 X Büyütmeli Gözenek SEM Görüntüleri.



SQ: ACQUIRE 12 LOW=0 HIGH=10 TIME=10 CLEAR=-1 INT=0

Şekil 11.27 : Cu(II) iyonlarını Adsorplamış Kula Kilinin EDS Spektrum Pikleri.

Bu veriler ışığında; Alkali Bazaltik yapıdaki Kula volkanitinin ağır metal içeriği fazla olan sanayi kuruluşlarının deşarj yerlerine kolon ve karıştırma havuzları şeklinde uygulanarak arıtım maddesi olarak kullanılabilceği görüşündeyiz.

11.1. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

11.1.1. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi;

Laboratuvar koşullarında hazırlanan 31 ppm'lik derişime sahip Cu(II) iyonu kirliliği ile sanayi atığından alınan 3 ppm'lik Cu(II) iyon kirliliği içeren atıkların Kula volkanik kayacı tarafından adsorpsiyonun zamanla değişimi Batch ve kolon metotlarında incelenmiştir. Batch metodunda karıştırma süresi yani etkileşim süresi arttıkça etkin adsorpsiyon gözlenmekte ve kirlilik giderme yüzdesi artmaktadır. Kolon yönteminde ise etkileşim süresi kolondan akış hızı ile belirlenmekte olup akış hızı azaldığında etkileşim süresi arttığı için yüzde adsorpsiyonda artış gözlenmektedir.

11.1.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi;

Kalsinasyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak adsorplama hızı artmaktadır. Batch ve kolon yönteminde yapılan deneyler sonucunda maksimum adsorpsiyon hızı 800 °C de gözlenmiştir.

11.1.3. Adsorpsiyon süresince pH'in değişimi;

Adsorpsiyon süresince pH'in arttığı ve belirli bir değerden sonra dengede kaldığı gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen kayalarda pH değişimi dengesi daha çabuk oluşmaktadır.

11.1.4. Adsorpsiyon Dinamiği;

Bakır (II)'nin Kula volkaniti ile adsorpsiyon hızı sabiti Lagergren eşitliği (1898) ile belirlendi ;

$$\text{Log}(q_e - q) = \log q_e - k_{ad} \cdot t / 2,303$$

Burada, q_e ve q (mg/g) dengede ve herhangi t (dakika) anında adsorplanan bakır (II) iyonu miktarı, k_{ad} (1/dak) bakır(II) iyonu adsorpsiyon hız sabitidir.

Tablo 11.6. Farklı Kalsine Sıcaklıklarındaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri, K_{ad} (1/dak)
[31 ppm Bakır (II), denge pH; 5,5-5,8]

Kals °C	% adsorp	q_e (ppm)	q (ppm)	Log ($q_e - q$)	t(dak.)	k_{ad}	K_{ad} ortalama
800	98	31	30,38	-0,2	450	$K_{ad1} = 0,00409$	0,0027
800	98,5	31	30,53	0,32	900	$K_{ad1} = 0,003$	
800	99	31	30,69	0,5	1140	$K_{ad1} = 0,00109$	

Kals °C	% adsorp	q_e (ppm)	q (ppm)	Log ($q_e - q$)	t(dak.)	k_{ad}	K_{ad} ortalama
600	96,5	31	29,9	0,041	450	$K_{ad1} = 0,0079$	0,0049
600	97,5	31	30,22	0,10	900	$K_{ad1} = 0,0035$	
600	98	31	30,38	-0,2	1140	$K_{ad1} = 0,0034$	

Kals °C	% adsorp	q_e (ppm)	q (ppm)	Log ($q_e - q$)	t(dak.)	k_{ad}	K_{ad} ortalama
400	89,5	31	27,59	0,53	450	$K_{ad1} = 0,0049$	0,0031
400	92	31	28,5	0,39	900	$K_{ad1} = 0,002$	
400	94	31	29,14	0,269	1140	$K_{ad1} = 0,0024$	

Çeşitli sıcaklıklardaki k_{ad} değerleri $\log(q_e - q)$ ile t arasında çizilen doğruların eğiminden veya formülden hesaplanıp ortalaması alınarak hesaplanıp Tablo 10.6' da verilmiştir. Her kalsinasyon sıcaklığı için ayrı hız değerleri vardır. Deneyde en iyi adsorplama hızı 600 °C olarak hesaplanmıştır.

12. KAYNAKÇA

- 1- PATTERSON, J.W. (1985); "Industrial waste water Treatment Tecnology", Second Edition, Butterworth, Publishers, London, PP: 115- 137, (1985)
- 2- BENEFIELD, L.D., JUDKINS, Jr. J. F. And WEARD, B.L., (1982); "Process Chemistry for Water and Waste Water Treatment", Prentice- Hall, Inc., New Jorsey First Edition, SPO. (1982)
- 3- SİGANKOW, A.P., SENİN, V.N., (1979); "Kimya Teknolojisinde döngülü prosesler, atıksız üretim esasları", Himya yayınevi- Moscow
- 4- SİGANKOW, A.P., BALATSKIY, O.F., SENİN, V.N., (1979); "Tekniksel Gelişme – Kimya- Çevre", Himya yayınevi- Moscow
- 5- ELBAZ, P.F., GUAN, D.M. vd (1982), "Dissolved Trace Metals and Metalloids in the Rhone River/ Estuary Sistem", Eros Programme, Invest S: 395- 401
- 6- PAPADOPOULOS , I., (1993); "Use of treated effluents for irigation, I waste water quality and quality quadlines. Advanced short course on sewage, Treatments- Practices- Management For Agriculture Use in the Mediterramean Countries. P: 283- 320
- 7- ALPASLAN, N.; (1997) "Evsel Atıksuların Kireçle Arıtılabilirliği, Çevre Korumasında Kireç", Editör- Curik, S: 42- 48. - İstanbul
- 8- ALOSMAN, M.S., KOPULEV, B.A., (1986), "Sanayi Atıklarının ve Doğal Kaynaklı Atıkların Değerlendirilmesi Tekniği", Kimya Sanayi Derg. S: 18- 47 Moscow
- 9- RİSTO, K. E.,(2000); "Purification of Metals Plating Rinse Waters With Cheleating ion Exchangers", Hydrometallurgy, P: 56, 93- 108
- 10- APAK, R., TÜTEN, E., HUGÜL, M., HIZAL, J.; "Ağır metallerin doğal ve atık sulardan karma adsorbanlar ile giderilmesi" (1998) Water. Res. P:32 - 430
- 11- GÜNAY, E., ERTOK, H., "Kula yöresindeki Bazalt curuflarının hafif yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi" MTA yayınları, No:7397, 1393, G-975 Ankara- 1983
- 12- ERCAN, T., GÜNAY, E., DİNÇEL, A.,vd., "Kula – Selendi yörelerinin Jeolejisi ve Volkanitlerinin Petrolojisi", MTA Enst. Jeoleji Dairesi yayn. No: IV/ 01.6.01.0702. Ankara- 1980
- 13- Jaoui, P., Canel, J., " Manisa- Aydın- Kula- Gördes bölgesi jeolejisi hakkında rapor" MTA yayınları No: 2068 Ankara-1946
- 14- ERİNÇ, S., (1970) ; "Kula ve Adala arasında Genç Volkan Reliefi", I. Ü. Coğrafya Enst. Derg. S: 17, P: 7- 22
- 15- ÇELİK, M., (1972); "Fosil İnsan Ayak İzleri", Prospektör Derg. S: 1 P: 107- 122
- 16- DİNÇEL, A., ve Ota (1975): "Volcanic Rocks of Turkey ", Bull. Geol. Suru. Japan. V: 26
- 17- ERCAN, T., (1979); "Batı Anadolu, Trakya ve Ege adalarındaki Senazoyik Volkanizması", Jeoleji Müh. Dergisi, S: 9 P: 23- 46

- 18- BORSI, G., FERRARA, F., vd. (1972):" Geochronology and Petrology of Recent Volcanics of Eastren negean Sea: Z. Deutsch. Geol. Ges. Hannover, 123, P: 521
- 19- CAN, A., (1966): "Menderes Masifi Buldan bölgesine ait Uşak L. 21- C₄ ve d₃ aplfataları jeolejisi raporu", MTA Rapor No: 5192 MTA- Ankara
- 20- WASHINGTON, H. S., (1894): "On the Basalts of Kula"; Amer. Jour. Sci. V: XLVII P:114
- 21- WASHINGTON, H. S., (1900): " The Composition of Kulaite"; Jour. Of Geology V:8 P: 610- 620
- 22- . IRVINE, T.N., BARAGAR, W.R.A. (1971): "A Guide to the chemical classification of the common volcanic rocs"; Canadian Jour. Earth. Scien. V :8 P: 523- 548
- 23- MACDONALD, G.A., KATSURA, T., (1964): "Chemical Composition of Havaian Lavas: Jour. Petrology V: 5/1 P: 82- 133
- 24- RITTMANN (1953): "Magmatic character and tectonic position of the indonesian Volcanoes"; Bull. Volcan. S: II. V: 14 P: 45- 58
- 25- RITTMANN (1962): "Volcanoes and their activity"; John Wiley and Sons, Newyork, London, 305 PP
- 26- RITTMANN (1952): "Nomenclature of Volcanic rocks"; Bull. Volcan. S: II. V: 12 P: 75- 102
- 27- ARAMAKI, S., (1963): "Geology of the Asamo Volcano Jeo. Fac.",Sc.Univ.Tokyo.Sec.V: 14 P:233- 439
- 28- OSBORN, E.F. (1959): "Role of Oxygen pressure in the crystallization and differentiation of Basaltic magma"; Ibdid, V: 257, P: 609- 647
- 29- MIYASHIRO, A. (1975): "Petrology and plate tectonics", Rev. Geophys. Sp. Phys. V:13 P: 94- 98
- 30- CHURCH, B. N. (1975): Quantitave Clasification and Chemical Comparison of Common volcanic rocks", Geol. Soc. Amer. Bull. V: 86, P:257- 263
- 31- H. de La ROCHE (1978): "La chimie des roches presente'e' etinterprete'e' d'apres La structure de leur focies mineral dans L'espace des variables chimiques", Chemical Geoloy V:21 P: 63- 86.
- 32- ERCAN, T., DİNÇEL, A., vd., (1978) "Uşak yöresindeki Neojen havzalarının jeolejisi: T.J.K. Bült. C:21 S:2 P: 97- 107
- 33- ERCAN. T., DİNÇEL. A., METİN, S., TÜRKECAN, A., GÜNAY, E., (1977): " Uşak yöresi ve Volkanitlerinin Petrolojisi", MTA Yayn. Rapor No: 6354 MTA- ANKARA
- 34- TAŞKIN, C., (1974): " Manisa ili Alaşehir ilçesi civarında çimento hammadde imkanlarının araştırılması", MTA yayn. Rapor No: 5298. MTA- ANKARA
- 35- TAŞDEMİR, A., (1977): "Demirci- Salihli- Gördes üçgeni içindeki sektörlerde bulunan uranyum sahaları " Prospektör derg. S: 3, P: 78-125

- 36- MIZUIKE, A., (1982); "Enricment Techniques for Inorganic Trace Analysis", Springer-Verlag, Berlin
- 37- GUTZEIT, M., (1979); Pharm. Ztg., 24, 229
- 38- MARSH, J. (1836), Edinburg New Phill. J. ,21, 229
- 39- MINCZEWSKI, J., CHAWASTOWSKA, J., DBYCYNSKI, R., (1982); "Separation and Precon Centration Medhods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York
- 40- YOE, J. H., KOCH, H.J., (1957); Trace Analysis, Wiley, New York
- 41- Rodden, C.J., (1950); Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Mc-Graw Hill, New York.
- 42- ALLMARIN, I. P.,(1965); Methods for Analysing High Purity Materials, Moscow
- 43- KAISER, H., (1973); Pure Appl. Chem., 34- 35
- 44- MINCZEWSKI, J., (1962), Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34- 123
- 45- CHENG, K.L., (1961); Anal. Chem., 33, 783
- 46- HLANICKI, A., (1962); Talanta, 9, 549
- 47- SIME Rodney. J. ; Physical chemistry, Sounders college Publishing- 1990, 528-532
- 48- SANDEL, E.B., ONISHI, H., (1978); "Photometric Determination of Traces- of Metals", General Aspects, Wiley, New York
- 49- MASSEE, R. Et. Al., (1981); Anal. Chim. Acta, 127, 181
- 50- ISSAQ, H.J. and ZIELINSKI, W.L., (1974); Anal. Chem., 46, 1328
- 51- MAJER, J. R., KHALIL, S.E.A., (1981); Anal Chem. Acta, 126, 175
- 52- DOLEZAL, J. Et al., (1968); Decomposition Techniques in Inorganic Analysis, London.
- 53- GORSUCH, T.T., (1970); The Destruction of Organic Matter, Oxford.
- 54- MARSHALL, M.A., MOTTOLA, H.A., (1985); Anal. Chem., 57, 3, 729- 733.
- 55- ROBERSON, D.E., (1972); Contaminasyon Problems in Trace Elements Analysis and Ultrapurification, New york, 207.
- 56- YENER, J., AKSU, Z., (1999); Tr.j. of Engineering and Environmental Science, 23, 93-104
- 57- TERZKY, A.P., (2001); Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 177:1:23 – 45
- 58- CONSIDINE, R., DENOYEL, R., PENDLETON, P., vd, (2001); Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 179: 2-3;271- 280
- 59- EI- HENDAWY, A. N., SAMRA, S.E., GIRGIS, B.S., (2001); Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 180:3:209- 221

- 60- KIM, Jin-Wha., SOHN, M.H., KIM, D. S., SOHN, S.M., KWON, Y.S.,(2001); Journal of Hazardous Materials, 85:3: 301- 315
- 61- EKİNCİ, C., KÖKLÜ, Ü., ÇOBAN, F.(1999);" Sivrihisar sepiyolit kiline Cu, Co, Ni gibi eser elementlerin adsorpsiyonunu ve zenginleştirilmesi"İ.Ü.Müh.Fak.,9.Ulusal Kil Semp.10-15 Eylül. İst.
- 62- SABAH, E., KARA, M., ÇINAR, M., ÇELİK, M.S., (1999);" Sepiyolit türü doğal killere üzerine anorganik iyonların adsorpsiyonunu". İ.Ü. Müh. Fak., 9. Ulusal Kil Semp. 10- 15 Eylül. İst.
- 63- BAŞSARI, A., AKYÜZ, T., (1999); "uranyumun Tokat bentonitine adsorpsiyonunu incelemişlerdir ",İ.Ü. Müh. Fak., 9. Ulusal Kil Semp. 10- 15 Eylül. İst.
- 64- AYKIL, S., SAĞLAM, M., (1991);") Zeolit X ve kreselgurh türü killeri uranyum adsorpsiyonu", Ege Üniv. Nük. Bil. Yük. Lis. Tez. -
- 65- AYKIL, S., ASLANI, M.A.A., AYTAŞ, S., (1998); Jour of Alloys and Compounds. 271/273, 769-773
- 66- AYTAŞ, Ş., AYKIL S., ASLANI, M.A.A., AYTEKİN, U.,(1999); Jour. of Radionanalytical and Nuclear Chem. Vol: 240 No: 3 793- 976
- 67- ASLANI, M.A.A., ERAL, M., AKYIL, S.,(1998); Jour. of Radionanalytical and Nuclear Chem. Vol: 238 No: 1-2 123- 127
- 68- WANG, X., FORSSBERG, K.S.E., BOLIN, J.,(1989); Seandinavian Journal of Metallurgy. 18. 262- 277
- 69- KHAODHAR, S., AZIZIAN, M.F.,OSATHAPHAN, K., NELSON, P.O., (2000); Water, Air and Soil Pullution. 119: 105- 120. 2000- Acedemic Publisher. Printed in the Netherlands.
- 70- YOSHIZUKA, K., SAKAMATO, Y., vd. (1990); Hydrometallurgy. 23. 309- 318
- 71- ABUSAFI, A., YÜCEL, H., KARADENİZ ÜNV. Kimya Kong. Trabzon
- 72- GÜRAL, Ş., YÜCEL H.; Karadeniz Üniv. Kimya Kongersi- Trabzon
- 73- KAYNAR, Ü., AYCAN,Ş.,;"Doğal Materyallerle Bakır (II) kirliliğinin giderilmesi üzerine bir çalışma", XIV. Ulusal Kimya Kong. Diyarbakır- 2000
- 74- KAYNAR, Ü.,AYCAN.Ş.,;" Doğal Materyallerle Endüstriyel atıklardaki Bakır (II) kirliliğinin artırılması", Gap-2000 Çevre Kong. Şanlıurfa- 2000
- 75- Koçak, S., AYCAN,Ş.,;"Doğal Materyallerle Kurşun (II) kirliliğinin giderilmesi üzerine bir çalışma", XIV. Ulusal Kimya Kong. Diyarbakır- 2000
- 76- AYCAN, Ş.,KAYNAR, Ü.,;"Doğal materyallerden Kula kili ile uçucu kül olan Soma Termik Santrali atıklarına bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu", XV. Ulusal Kimya Kong- İst- 2001
- 77- Madencilik Özel İhtisas komisyonu Metal Madenler alt Komisyonu: "Bakır Cevheri ve Pirit Çalışma Grubu Raporu", DPT. 2459- öik- 511. 1135, Ankara-1996
- 78- www. MTA. Gov.tr/ madenler/ bakır html.

- 79- [www. Pro solition/ copper. com](http://www.Pro solition/ copper. com)
- 80- www. Pro solition/ Compounds of Copper
- 81- www. esk-kanmer.org.tr/ htm/ bakir. Htm.
- 82- www.vesbo.com.tr
- 83- www. Saglik.gov.tr./ Gıda Gv.html.
- 84- www. Delkim.com.tr
- 85- www. Delkim.com.tr/ besin html
- 86- LAWRENCE, A ., KAPLAN, S., AMEDEO, J. P., “ Clinical Chemistry Theory”, Analysis and Correlation. Second Edition
- 87- JOHN Dull M. D. : Ph D. Curtis D. Klaasser : Ph. D. Mary O. Amdm: Ph. D. “Casaretf and Daul’s toxilogy the Basic Science of Poisons”
- 88- SARIKAYA, Y.; “Fizikokimya” Ankara- 1997
- 89- ATKINS, P.W. ; “Physical Chemistry”, Universty Lecturer and Fellow of Lincoln College” Oxford- 1994
- 90- ALBERTY, R. A., SILBERTY, R.J.; “Phsical Chemistry” CANADA- 1992
- 91- SİNE RODNEY, J.; “Physical Chemistry”, Souders college publishing- 1990
- 92- SHOMAKER, DAVID P., GARLEND, Carl. W., WİBLER, J.,W.; “Experiments in Physical Chemistry “Mc Grow- Hill Book co- Singapore -1989
- 93- BAHTİYAR, M., (1986); T.Ü. Tekirdağ Ziraat Fak. Yayın No: 260
- 94- SAĞLAM, M.T., (1994); Toprak Kimyası, T.Ü. Ziraat fak. Yayın No: 190
- 95- ALKAMADE, C.Th. J. And MILATZ, J.M.V.; (1955), J. Opt, Soc, Am., 45, 583
- 96- ÇOTURA, S., (1994); “Buiaşık Makinalarında kullanılan parçaların UV- GB’de Spektroskopik Analizi. E.Ü. Bit.Tezi.- İzmir
- 97- YILDIZ, A., GENÇ, Ö., (1993); Enstrümental Analiz , H.Ü. Yayınları Ankara- 1993
- 98- GÜNDÜZ, T., (1993); Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık. – Ankara
- 99- WİLLAR, H.H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A., SETTLEF.A.,(1998); Instrmental Methods of Analysis, Wadsworth Inc., California.
- 100-SAPMAZ, E.,(1992); uv- gb Spektroskopisi ile bir iyon molekül Reaksiyon Kinetiğinin incelenmesi, E.Ü. bit. Tezi -İzmir
- 101-BAVER, H.H., CHRISTIAN, G.D., O’REILLY, J.E., (1978); Instrmental analysis, Allyn and Bacon Inc., Boston, London, Sydney, Toronto.
- 102-AYCAN, Ş.,(1998); “Türev Spektroskopisi”, Seminer Ders Notları, C.B.Ü.- Manisa
- 103-YEŞİLADA, A., THEOBALD, A.E., HİDER, R.C.,(1992); J. Pharm. Biomed. Aral., 10. 699- 703, Ref. R.N., 9004- 10- 8

- 104- MÜLLER, K.; (1930), Z. Phys., 65,739.
- 105- GAMAL, A.S., (1996); Analyst, 121, 641-645.
- 106- YALÇIN, S.M., AYCAN, Ş., SUNGUR, S., (1993); Türk. J.Med. Biol. Res., 4 (3), 229-235.
- 107- SHOUKROLLAH, I., (1991); "Determination of Pherylephrine Hydrachloride and Carbinoxamine Maleato in Capsules and Diphenhy Dramine Hydrochloride and Naphatoline Hydrochloride in Nasol Jely by First- Order Driabive UV Spectroscopy", Acta- Phorm, 41, 107- 115, Ref: R.N.: 29-08726.
- 108- PAZOVA, B., ILIEUSKA, M., BOGDANOV, B.,(1991); "Determination of Polythiazide in the Presence of Vanilin in Rezene Tablets by Second- Order Deriative UV-Spectroscopy" , Acta Plarm, 41, 117- 122, Ref. R.N.: 346, 18- 9
- 109- SHOUKROLLAH, I.,(1191); " Determination of Hydracloride and carbinoxamine Maleato in Capsules andDipphenhy dramine Hydrochloride and Naphatoline Hydracloride in Nosal Jely by First- order Driative UV Spectroscopy". Acta- Phorm, 41, 107- 115, Ref. R.N.: 29- 08726.
- 110- CARVIN,V.,BONAZZI,D., GI-PI-ETRA, A.M.(1993); "Analysis of flugtosine Dosage Forms by Derivative UV spectroscopy and ligvid Choromatograpy", Biomed Anal., 9,401- 407, Ref. RN. 2022- 85- 7
- 111- MUKHERJİ, G., AGGARWAL,N.,(1991); "Derivative UV Spectroscopic Determination of Salbutamol Sulphate in the presence of gelatine",int- J- Phorm: 71,187- 191, Ref. RN.: 9000- 70- 8
- 112- PANZOVA,B., ILIEVSKA, M., TREDOVSKA, G.,BOGDANOV,B.,(1991), INT.3. PHORM,70.187- 190,Ref. R.N.:346- 18- 9
- 113- SANTONI, G., MURA, P., PINZAUTI, S.: et al.,(1989); " Simultaneous determination of Naphazoline and Diphenhydramine Hydrachlorides in Nasal Draps by Second- order Derivative UV spectrocopy", int. J. Pharm.,50,75- 78, Rf. R.N.: 550- 99- 2.
- 114- DİMİTRENKO, T.S., SURANOVA, A.V., LUTSEVA,A.I: et. Al.,(1986); "UV Spectroscopic Assay of Procoine and Nitrofular in Multicomponent Collogen Spone, " Formatsiya- Moscow, 35, 41- 43, Ref.R.N.:9007- 35- 5.
- 115- ÖZCAN, T., ORBEY, M.T.,(1986); "Comporison of Three Methots used in the Quantitative determination of Meben dazole in tablets",Gazi.Ünv. Ecz. Derg. 3,47-52, Ref.R.N.: 31431- 39- 7
- 116- YALÇIN, S.M., AYCAN, Ş., SUNGUR, S., (1993); " Efedrin Hidroklorür ve Teofilin içeren tabletlerinüçüncü derece türev Spektrofotometresi ve HPLC yöntemleri ile karşılaştırılmalı Analizi", Kimya 93, IX. Kimya ve Kimya Müh. Semp. – Trabzon

- 117-SCVETZ, D.H., KING, J.C.(1978);"Compatibility and stability of elelectrolytes, vitamins and Antibiotics in Combination with %8 Amino Acids Solutions", Am. J. Hoop Pharm, 35,33- 44, Ref.R.N.: 7728- 77- 6
- 118-MCRAE, M.P., KING,J.C., (1976); "Compability of Antine Oplastic, Antibiotic and Carticostroid Drugs in Intravenous Admixtures", Am. J. Hosp. Pharm. 133, 1010- 1013- Ref.R.N.: 59- 05- 2
- 119-YONG, L., ZHENG,J.M., (1990); Use of Derivative UV spectroscopy to Monitor percutaneoss Absorption of Befunolol HCl", Acta Pharm Sininca Yao Hsueh. Pao, 25, 916, 9191, Ref. R.N.; 395- 79- 8
- 120-GREEN, P.G., HANGRAFT, J.,(1998); "Use of Seceond- Order derivative UV spectrscopy to monitor the Percutaneous Absorption of Naphazoline and Oxprenolol", Int. J.Pharm, 46,193- 198, Ref.R.N.: 6452- 73- 9
- 121-DI PIETRA, A.M., CARVINI, V., RAGGI, M.A.,(1987); Determination of Benzoldehyde Traces in Benzyl Alcohol by Liquid Chromatography (HPLC) and Derivative UV Spectrophotometry", Int. J. Pharm, 35, 813- 20, Ref. R.N.: 100- 52- 7
- 122-TENA, C.R., DELGADO, R.A., SANCHEZ, J.M., et.al.,(1996); "Comparative Study of the Ratio Spectra Derivative and Partial Least Squares Methods Applied to the Simultaneous Determination of Atrazine and Amertyn in Ground Waters", Analyst, 121, 459- 463.
- 123-PADERI, I., PASRISSI, M.,(1994); "Second Derivative Spectrophotometric determination of naproxen in the Presence of its Metabolite in human Plasma", Anlyst, 119, 697- 701
- 124-YILDIZ, A., GENÇ, Ö.; "Enstrümental Analiz", Hacettepe Üviversitesi Yayınları, A- 64, Ankara- 1993
- 125-WELLZ, B.,(1985).; " Atomic Absorption Spectrofotometry, VCH, Wlsgsgesellschaft mbH. D- 6940 Weinheim
- 126-Müller K., (1930) Z. Phys, 6 S, 739.
- 127-Van Loon, J. C. , (1980), "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy, London.
- 128-ALKEMADE, C. Th. J., HOOMAYERS, H. P., LIJINSE, P. L., (1972) Spectrohim. Acta, 27B, 149
- 129-ALKEMADE, C. Th. J., MİLATZ, J. M. V., (1955) J. Opt. Soc. Am. ,45, 583
- 130-ŞEREN, G., (2000); "Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini", Trakya Üniv. Doktora. Tezi, - Edirne
- 131-From J.C. Tully,Surf.Sci. 111;461(1981)
- 132-AYCAN, Ş.,KAYNAR, Ü.;" Gediz Nehrindeki Kimyasal Kirlilik Etmenleri", Gema Çevre Dergis. Yıl:1, Sayı:4- 2000

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Ümit Hüseyin KAYNAR
DOĞUM YERİ : Demirci /MANİSA
DOĞUM TARİHİ : 24.03.1977
ÜNVANI : Kimyager
GÖREVİ : Öğretim Görevlisi
GÖREV YERİ : C.B.Ü. Demirci Eğitim Fakültesi
YABANCI DİLİ : İngilizce
MEDENİ HALİ : Bekar
ÖĞRENİM DURUMU : Lisans: 1995-1999 Celal Bayar Üniversitesi
Yüksek Lisans: 1999- Celal Bayar Üniversitesi

VERDİĞİ DERSLER : Kimya, Fen Bilgisi Öğretimi, Konu Alan Ders Kitabı İnceleme,
Fen Bilgisi Laboratuvarı, Organik Kimya Laboratuvarı (I,II)
Genel Kimya Laboratuvarı (I,II)

ÇALIŞMA KONULARI : Gediz Nehri Ağır Metal Kirliliği ve giderme
Çalışmaları, Atık Sulardaki Ağır Metal Arıtımı,
Adsorban Özellikli Doğal Materyaller,
Bakır (II) Kirliliğinin Giderilmesi,
Çevre Eğitimi, Fen Bilgisi Eğitimi.

