

**BENTONİT, POLİAKRİLAMİD-BENTONİT
VE POLİAKRİLAMİD-BENTONİT-FİTİK ASİT
YAPILARINA BAZI RADYOAKTİF METALLER
İLE DEMİR VE ÇİNKO ADSORPSİYONU**

**SELÇUK ŞİMŞEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2001**

114186

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENTONİT, POLİAKRİLAMİD-BENTONİT VE
POLİAKRİLAMİD-BENTONİT-FİTİK ASİT YAPILARINA BAZI
RADYOAKTİF METALLER İLE DEMİR VE ÇİNKO ADSORPSİYONU**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI
2001**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Hülya GÜLER

Üye : Yrd.Doç.Dr. Özlem CEYHAN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ulvi ULUSOY

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

3.11.2001

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof.Dr.Necati ÇELİK 7



**Bentonit, Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik
Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller ile Demir ve Çinko
Adsorpsiyonu**

Selçuk ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

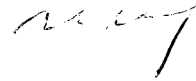
KİMYA ANABİLİM DALI

2001

Danışman
Ulvi ULUSOY

Bölümü-Ünvanı
Fizikokimya-Yrd.Doç.Dr.

İmza



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	3
1.1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	3
1.1.2 Adsorpsiyon izotermi	4
1.1.3. Giles adsorpsiyon izotermi	5
1.1.4. Adsorpsiyon denklemleri	7
1.1.5. Adsorpsiyon termodinamiği	7
1.2. Kil Mineralleri ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri	9
1.3. Hidrojeller	11
1.4. Fitik Asit	12
1.5. İyon Değiştirici Reçineler	14
1.6. Radyoaktivite, Doğal Radyoaktif Seriler ve Temel Bozunma Türleri	16
1.6.1. Gama ışımmasının madde ile etkileşimi	19
1.6.2. Gama sayım sistemi	21
2. DENEYSEL TEKNİK	24
2.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih	24
2.2. Kullanılan Maddeler	24
2.3. Poliakrilamidin (PAA) Hazırlanması	24
2.4. Poliakrilamid-Bentonit (PAA-B) Yapılarının Hazırlanması	25

2.5. Anyon Değiştirici Reçinenin Hazırlanması	25
2.6. FT-IR Analizleri	25
2.7. Sulu özeltiilerden Adsorpsiyon	25
2.7.1. Bentonite fitik asit adsorpsiyonu	25
2.7.2. Poliakrilamid'e fitik asit adsorpsiyonu	26
2.7.3. Poliakrilamid-Bentonit'e fitik asit adsorpsiyonu	26
2.7.4. Desorpsiyon	27
2.8. Sulu özeltiden Metal Adsorpsiyonu	27
2.8.1. Poliakrilamid-Bentonit'e Fe ³⁺ adsorpsiyonu	27
2.8.2. Poliakrilamid-Bentonit'e Zn ²⁺ adsorpsiyonu	27
2.8.3. Poliakrilamid-Bentonit'e UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonu	28
2.8.4. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e Fe ³⁺ adsorpsiyonu	28
2.8.5. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e Zn ²⁺ adsorpsiyonu	29
2.8.6. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonu	29
2.9. Adsorplanan Türlerin Geri Kazanımı	29
2.10. Poliakrilamid – Bentonit – Fitik Asitin Depolanabilirliği ve Tekrar Kullanılabilirliği	29
2.11. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi	30
2.12. Adsorplayıcıların Seçiciliği	30
2.13. Radyoaktif Kayaç özeltisinin Hazırlanması ve Bu özeltiden Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Adsorpsiyon	31
2.14. İyon Değiştirici Reçineden Fe ³⁺ , Zn ²⁺ ve Eu ³⁺ Ayrıştırılması	31
3. BULGULAR VE TARTIşMA	33
3.1. Yapısal Karakterizasyon	33
3.2 Adsorpsiyon alışmalarının Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	39
3.3. Poliakrilamid, Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit'e Fitik Asit Adsorpsiyonu	40
3.4. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e Metal Adsorpsiyonu	44

3.5. Adsorplanan Türlerin Geri Kazanımı	51
3.6.Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid–Bentonit–Fitik Asitin Depolanabilirlik ve Tekrar Kullanılabilirlik Özellikleri	52
3.7.Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi ve Termodinamik Büyükükler	53
3.8. Adsorplayıcıların Seçiciliği	55
3.9. Kayaç Çözeltisinden Adsorpsiyon	57
3.10.Anyon Değişirici Reçineden Fe ³⁺ , Zn ²⁺ ve Eu ³⁺ Metal iyonlarının saflaştırılması	69
4. SONUÇLAR	71
5. KAYNAKLAR	74
6. ÖZGEÇMİŞ	77
7. EKLER	78

ÖZET

Yüksek Lisans

Bentonit, Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Bazı Radyoaktif Metaller ile Demir ve Çinko Adsorpsiyonu

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Ulvi ULUSOY

Özellikle aralarında yüksek soğurum kapasiteli kil mineralleri ve hidrojenlerin de bulunduğu bir çok adsorplayıcı ağır metal kirlilikleri ve diğer atıkların gideriminde kullanılmaktadır. İki ve üç değerli katyonlarla çözünmeyen kompleksler oluşturan fitik asit ise özellikle yağlı tohumlarda, baklagil tohumlarında ve tahıllarda çokça bulunan büyük bir fosfor bileşiğidir.

Bentonit su ile etkileştiğinde jelimsi ve yapışkan bir yapı oluşturur, bu ise bentonitin pratik kullanımını (kolon dolgu maddesi gibi) zorlaştırır. Bir hidrojel olan poliakrilamid ise inert ve pratik kullanılabilirlik özelliklerine sahip bir maddedir. Bu iki farklı özellikteki yapının bir birleşik (kompozit) olarak kullanımı bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Oluşturulan bu yapı ile saf bentonit (B) ve poliakrilamid (PAA) yapılarının adsorpsiyon özellikleri; Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} ve yüksek Uranyum-Toryum içerikli doğal kayaktan özütlenen çözeltiden doğal radyoaktif metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Poliakrilamid-bentonit (PAA-B) yapısının adsorplama özelliklerinin, bu yapıya fitik asit (FA) adsorpsiyonu ile değişimi de yine ilgi metal iyonları için araştırılmıştır. Kullanılan adsorplayıcıların yapısal karakterizasyonları belirlenmiş, ilgi türleri için adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ve derişim ile

değişimleri araştırılarak termodinamik parametreleri türetilmiştir. Ayrıca, saf ve fitik asit adsorplanmış poliakrilamid-bentonit bileşimlerinin adsorplayıcı olarak tekrar kullanılabilirlikleri ve depolanabilirlikleri Fe^{3+} için, seçicilikleri ise Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} içeren çözeltiler için araştırılmıştır. PAA-B ve PAA-B-FA yapıları için adsorpsiyon açısından Fe^{3+} için depolanabilirlik, tekrar kullanılabilirlik araştırılmıştır. Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} için metal seçiciliği ve adsorplanan metallerin 1 M HCl ile geri kazanımları da araştırılmıştır.

Kullanılan adsorplayıcıların yapısal karakterizasyonu FT-IR spektrumları alınarak yapılmıştır. Adsorpsiyon araştırmalarında; Fitik asit kondüktometrik, Zn^{2+} FAAS, UO_2^{2+} UV-Vis spektrofotometrik, Fe^{3+} (radyoaktif ^{59}Fe izleyici kullanarak) ve kayaktan özütlenen doğal radyoaktif element iyonları ise gama spektrometrik [NaI(Tl) dedektör ile kombine çok kanallı analizör içeren sayım sistemi kullanarak] yöntemler ile saptanmıştır.

Poliakrilamid-Bentonit (PAA-B) ve Bentonite Fitik Asitin (FA) -P-OH üzerinden bağlandığı, FT-IR spektrumları ile kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine göre değerlendirilmiş ve ilgili parametreler türetilmiştir. Buna göre PAA'e FA adsorpsiyon izotermine Giles sınıflandırılmasında S tipi olduğu, tüm diğer adsorpsiyon izotermine ise Langmuir izoterm tipine (L-tip) uyduğu bulunmuştur. Langmuir denkleminde türetilen parametreler doğrultusunda PAA-B için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, X_M 'in $Fe^{3+}>Zn^{2+}>UO_2^{2+}$ sıralamasında, PAA-B-FA için ise $Zn^{2+}>Fe^{3+}>UO_2^{2+}$ sıralamasında olduğu bulunmuştur. Kullanılan adsorplayıcılara tutturulan maddelerin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonları incelenerek, Langmuir denkleminde türetilen ve denge sabiti ile ilgili olan K değerleri yardımıyla termodinamik parametreler bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG^0) tüm adsorpsiyon çalışmaları için negatif, adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) ve adsorpsiyon entropisinin (ΔS^0) ise adsorplanan türlere göre pozitif veya negatif olduğu saptanmıştır.

Bu çalışma sonucunda ilk kez oluşturulan PAA-B ve PAA-B-FA kompozitlerinin metal adsorpsiyonunda kullanım kolaylığı sağladığı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. Bu adsorplayıcıların çevre

kirliliğine neden olan metallerin uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Çevre kirliliğine neden olan diğer atıklar (ağır metaller, boya ve pestisit gibi diğer organik kirleticiler vb) için de olası adsorplayıcılar olabilecekleri düşünülmektedir.

Anahtar Sözcükler : bentonit, adsorpsiyon, fitik asit, metaller



SUMMARY

M. Sc. Thesis

The Adsorption of Some Radioactive Metals and Iron and Zinc on to the Structures of Bentonite, Polyacrylamide-Bentonite and Polyacrylamide-Bentonite-Phytic Acid

by

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Dr. Ulvi ULUSOY

Many adsorbents, including clay minerals and hydrogels with high adsorption capacity have been used to remove environmentally toxic industrial waste, intensively. Phytic acid forming complexes insoluble in cations with 2 or 3 valence (FA) is a large phosphore compound which is contained in seeds, oil seeds, and cereal grains in plants.

Bentonite turns to be a gel like sticky materials when interact with water, this feature is a disadvantage for practical use of bentonite in adsorption and separation procedures. Polyacrylamide, on the other hand possesses, have the features of being inert and practically usable in such investigations. This study has been based on the combine use of bentonite (B) and polyacrylamide (PAA), so called the polyacrylamide-bentonite (PAA-B) composite, to improve their individual features, in terms of the usage in adsorption investigations. The adsorption features of the B, PAA and PAA-B have been investigated for the adsorbed ions of Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , and of radioactive elements in secular

equilibrium with U and Th in a solution leached from a rock containing a high amount of U and Th. The effect on the adsorption of FA adsorbed on PAA-B has also been investigated for the ions of interest. In addition to the above interests, the reusability and storability for Fe^{3+} , and the ion selectivity and recoverability with 1M HCl for Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} have also been investigated.

The chemical structure of adsorbents used has been characterised by the use of FT-IR. For determination of the ions adsorbed, conductimetry for FA, FAAS for Zn^{2+} , UV-VIS spectrophotometry for UO_2^{2+} , and gamma spectrometry [NaI(Tl) combined with a multi-channel analyzer] for Fe^{3+} by the use radioactive ^{59}Fe tracer and for the ions of radioactive elements leached from the rock were used.

From the FT-IR spectra, it was confirmed that the FA was bound over the -P- OH to PAA-B and PAA-B-FA. The data obtained from the adsorption studies has been evaluated in accordance with the Langmuir and Freundlich isotherms, and the related parameters have been derived from the isotherms. From these evaluations the isotherm found for FA adsorption on to PAA was an S-type, whilst those for all other ions adsorption on to the all other adsorbents were L-type isotherms according to Giles classification. The maximum adsorption capacities, X_m , derived from the Langmuir equation for the PAA-B for the ions adsorbed were in an order of $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$, whilst those obtained for PAA-B-FA were $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{UO}_2^{2+}$. The thermodynamic parameters were derived from the temperature dependent equilibrium concentrations and the parameter, K, which is equilibrium constant, obtained from the Langmuir equation. Negative free enthalpy (ΔG^0) of the adsorption has been found for the all adsorbents, which suggest the adsorption occurs spontaneously, whilst positive or negative adsorption enthalpy (ΔH^0) and adsorption entropy (ΔS^0) have been found, as depending upon the structural features and the nature of the adsorbents.

In conclusion, it was found that the composite of PAA-B and its derivative modified with the FA, which is used the first time in this investigation can be used intensively in the adsorption studies, so they are having high adsorption capacities. It is foreseen that these composites can be used for the removal of

metals and other disposals (heavy metals, dye and pesticides etc.) causing environmental waste and for the waste management.

Key words : bentonite, adsorption, phytic acid, metals



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmalarımı yönlendiren Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Ulvi ULUSOY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım ve yazım aşamasında desteğini esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Özlem CEYHAN'a teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında manevi desteğini esirgemeyen eşim Eylem ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	5
Şekil 1.2. Fitik asitin molekül yapısı	13
Şekil 1.3. İyon değişim teorisinin bir anyon değiştirici reçinede açıklaması	15
Şekil 1.4. Çapraz bağlı anyon ve katyon değiştirici reçine	16
Şekil 1.5. Uranyum serisi	17
Şekil 1.6. Toryum serisi	18
Şekil 1.7. Aktinyum serisi	18
Şekil 1.8. ^{59}Fe için β^- bozunmaları ve bunu izleyen uyarılmış düzeylerden geçişlerle ilgili γ -ışınlarının şematik gösterimi	19
Şekil 1.9. Compton etkisinin şematik gösterimi	20
Şekil 1.10. NaI(Tl) için dedektör ve zırhlamanın şematik gösterimi	22
Şekil 1.11. Zemin değeri ve ^{59}Fe e ait örnek spektrum	22
Şekil 1.12. Kayaç'a ait örnek spektrum	23
Şekil 3.1. Bentonit'in FT-IR spektrum	33
Şekil 3.2. Poliakrilamid'in FT-IR spektrumu	34
Şekil 3.3. Poliakrilamid ve Poliakrilamid-Bentonit'in FT-IR spektrumu	35
Şekil 3.4. Fitik Asit'in FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.5. Bentonit ve Bentonit-Fitik Asit'in FT-IR spektrumu	37
Şekil 3.6. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.7. Poliakrilamide fitik asit adsorpsiyon izotermi	41
Şekil 3.8. Bentonite fitik asit adsorpsiyon izotermi	42
Şekil 3.9. Bentonit-Poliakrilamid'e fitik asit adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 3.10. Poliakrilamid-Bentonit'e 2, 24 ve 48 saat için Fe^{3+} adsorpsiyon izotermi	45
Şekil 3.11. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Fe^{3+} adsorpsiyon izotermi	46
Şekil 3.12. Poliakrilamid-Bentonit'e Zn^{2+} adsorpsiyon izotermi	47
Şekil 3.13. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Zn^{2+} adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 3.14. Poliakrilamid-Bentonit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermi	49

Şekil 3.15. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 3.16. Poliakrilamid-Bentonit'in Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının farklı kombinasyonlarındaki seçiciliği	56
Şekil 3.17. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının farklı kombinasyonlarındaki seçiciliği	56
Şekil 3.18. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{212}Pb adsorpsiyon izotermi	58
Şekil 3.19. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{208}Tl adsorpsiyon izotermi	59
Şekil 3.20. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{226}Ra adsorpsiyon izotermi	60
Şekil 3.21. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{228}Ac adsorpsiyon izotermi	61
Şekil 3.22. Poliakrilamid-Bentonit'e tam skala adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 3.23. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{212}Pb adsorpsiyon izotermi	63
Şekil 3.24. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{208}Tl adsorpsiyon izotermi	64
Şekil 3.25. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{226}Ra adsorpsiyon izotermi	65
Şekil 3.26. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{228}Ac adsorpsiyon izotermi	66
Şekil 3.27. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e tam skala adsorpsiyon izotermi	67
Şekil 3.28. Anyon değiştirici reçineden Zn^{2+} , Fe^{3+} , ve Eu^{3+} metal iyonlarının saflaştırılması işleminde ilgi metallerin 0.5 ve 0.005 M HCl ile geri kazanımı	70
Ek 1: Zn^{2+} için çalışma grafiği	78
Ek 2: Fitik asit için çalışma grafiği	79
Ek 3. UO_2^{2+} için çalışma grafiği	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	3
Çizelge 1.2. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	8
Çizelge 3.1. Poliakrilamide fitik asit adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	40
Çizelge 3.2. Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit yapılarına fitik asit adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	42
Çizelge 3.3. Poliakrilamid-Bentonit ve Bentonit'e fitik asit adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich parametreleri ve ilgili denklemlere uyumlulukları	43
Çizelge 3.4. Poliakrilamid-Bentonit'e Fe^{3+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	45
Çizelge 3.5. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Fe^{3+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	46
Çizelge 3.6. Poliakrilamid-Bentonit'e ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Zn^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	47
Çizelge 3.7. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	48
Çizelge 3.8. Poliakrilamid-Bentonit'e metal adsorpsiyonu için bulunan Langmuir ve Freundlich parametreleri ilgili denklemlere uyumu	50
Çizelge 3.9. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e metal adsorpsiyonu için bulunan Langmuir ve Freundlich parametreleri ve ilgili denklemlere uyumu	50
Çizelge 3.10. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit yapılarına adsorplanmış olan metallerin 1 M HCl geri kazanım sonuçları	51
Çizelge 3.11. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in depolanabilirlik sonuçları	52
Çizelge 3.12. Poliakrilamid-Bentonit'in tekrar kullanılabilirlikleri	53
Çizelge 3.13. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in tekrar kullanılabilirlikleri	53
Çizelge 3.14. Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit'e fitik Asit adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler	54
Çizelge 3.15. Poliakrilamid-Bentonit'e metal adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler	54

Çizelge 3.16. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e metal adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler	54
Çizelge 3.17. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e metal adsorpsiyonunun % adsorpsiyon sonuçları	55
Çizelge 3.18. Poliakrilamid-Bentonit'e ²¹² Pb adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	58
Çizelge 3.19. Poliakrilamid-Bentonit'e ²⁰⁸ Tl adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	59
Çizelge 3.20. Poliakrilamid-Bentonit'e ²²⁶ Ra adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	60
Çizelge 3.21. Poliakrilamid-Bentonit'e ²²⁸ Ac adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	61
Çizelge 3.22. Poliakrilamid-Bentonit'e tam skala sayımlardan yararlanarak yapılan adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	62
Çizelge 3.23. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e ²¹² Pb adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	63
Çizelge 3.24. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e ²⁰⁸ Tl adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	64
Çizelge 3.25. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e ²²⁶ Ra adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	65
Çizelge 3.26. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e ²²⁸ Ac adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar	66
Çizelge 3.27. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e tam skala sayımlardan yararlanarak yapılan adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	67
Çizelge 3.28. Poliakrilamid-Bentonit'e kayaç çözeltilerinden adsorpsiyon için bulunan parametreler ve izotermilerin doğrusallık ve Langmuir denklemine uyumu	68
Çizelge 3.29. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e kayaç çözeltilerinden adsorpsiyon için bulunan parametreler ve izotermilerin doğrusallık ve Langmuir denklemine uyumu	68
Çizelge 3.30. Eu ³⁺ 'un 0.1 mg'ı ve değişen Fe ³⁺ ve Zn ²⁺ içeren örneklerin anyon değiştirici reçine kullanımı ile saflaştırılmasında farklı yükleme ve sıyırma çözeltilerindeki davranışı	69

KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bentonit
PAA	Poliakrilamid
FA	Fitik Asit
B-FA	Bentonit-Fitik Asit
PAA-B	Poliakrilamid-Bentonit
PAA-B-FA	Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit



1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal kirlilikleri giderimi, nadir bulunan U, Th gibi metallerin geri kazanımı ve bir çok endüstriyel atığın çevreye verdiği zararın önlenmesinde, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan adsorplayıcıların kullanımı önem kazanmaktadır (Pradas ve ark., 1994, Miragava ve ark., 1986, Qadeer ve ark.,1994). Özellikle kil mineralleri yüksek soğurum kapasiteleri, şekil seçiciliği ve istenmeyen durumlarda su moleküllerinin hareketlerinin kısıtlanması gibi özellikleriyle en bilinen adsorplayıcılardan biridir. Kil minerallerinin adsorpsiyon verimini artırmak amacı ile bazı dönüşüm-değişim işlemleri yapılabilmektedir. Bu amaca yönelik kili, asitle etkileştirme, ısıl etkileştirme, inorganik ve organik katyonlarla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi bir takım işlemler uygulanmaktadır (Domb ve ark., 1988, Pradas ve ark., 1994).

Hidrojeller de yüksek su tutma kapasiteleri ve asal (inert) özelliklerinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle hidrojel yapısındaki fonksiyonel grupların etkinleştirilmesi ya da hidrojin su tutma özelliğine killer gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yapıların eklenmesi ile oluşturulabilen yeni yapıların kullanılabilirlikleri artırılmaktadır (Domb ve ark.,1983).

Fitik asit [myo-inositol heksakis (dihidrojen fosforik asit); $C_6H_{18}O_{24}P_6$] özellikle yağlı tohumlarda, baklagil tohumlarında ve tahıllarda çokça bulunan büyük bir fosfor bileşimidir. İki ve üç değerli katyonlarla çözünmeyen kompleksler oluşturması nedeni ile bitkisel kökenli gıda endüstrisinde insan için yaşamsal önemli eser elementlerin (Fe, Zn, Ca vb.) biyoyararlılığını olumsuz etkiler. Bu nedenle, gıda yapısından ayrıştırılan fitik asit gıda endüstrisinin önemli bir yan üründür. Fitik asit eser düzeyde ağır metal iyonlarının giderimi için kompleksleştirici ajan ve fitik asit türevlerinin üretiminde başlangıç maddesidir (Loewus, 1983)

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan bentonit su ile etkileştiğinde jelimsi ve yapışkan bir yapı oluşturur, bu ise bentonitin pratik kullanımını (kolon dolgu maddesi gibi) zorlaştırır. Bir hidrojel olan poliakrilamid ise inert ve pratik

kullanılabilirlik özelliklerine sahip bir maddedir. Bu iki farklı özellikteki yapının bir birleşik (kompozit) olarak kullanımı bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Oluşturulan bu yapı ile saf bentonit ve poliakrilamid yapılarının adsorpsiyon özellikleri; Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} ve yüksek Uranyum-Toryum içerikli doğal kayaçtan özütlenen çözeltiden doğal radyoaktif metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Oluşturulan poliakrilamid-bentonit yapısının adsorplama özelliklerinin, bu yapıya fitik asit adsorpsiyonu ile değişimi de yine ilgi metal iyonları için araştırılmıştır. Kullanılan adsorplayıcıların yapısal karakterizasyonları belirlenmiş, ilgi türler için adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ve derişim ile değişimleri araştırılarak termodinamik parametreleri türetilmiştir. Ayrıca, saf ve fitik asit adsorplanmış poliakrilamid-bentonit bileşimlerinin adsorplayıcı olarak tekrar kullanılabilirlikleri ve depolanabilirlikleri Fe^{3+} için, seçicilikleri ise Fe^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} içeren çözeltiler için araştırılmıştır. Bunlara ek olarak kromotografik saflıkta anyon değiştirici reçine kullanımı ile demir, çinko ve nadir toprak elementlerden europyum için bu elementlerin birbirinden ayrıştırılabilirlikleri araştırılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit yüzey arasında oluşur. Bir başka deyişle, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* denir.

Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda büyük önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 1.1.'de görülmektedir. (Gregg, 1965)

Çizelge 1.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-Gaz	Gaz adsorpsiyonu, sürtünme, süblimleşme, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, katıların katı ve gaz vermek üzere parçalanması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi ve kataliz
Katı-Sıvı	Çözülmüşlerin adsorpsiyonu, elekt-rolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz ve katı sollar
Katı-Katı	Adezyon, kohezyon, sürtünme, alaşımların direnci ve katılar arasındaki tepkimeler
Sıvı-Gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük ve sis
Sıvı-Sıvı	Emülsiyonlar

1.1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Yüzeyde tutunma, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile gerçekleşiyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* ya da *van der Waals adsorpsiyonu*, adsorplanan ve adsorplayıcı arasında oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa buna da *kimyasal adsorpsiyon* adı verilir (Gregg, 1965). Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan maddenin doğrudan teması sonucu olay tek tabakalı; fiziksel adsorpsiyonda ise çok tabakalı olabilmektedir.

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon serbest enerjisi en çok -20 kJmol^{-1} dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan

enerji miktarı düşüktür. Bu enerji, tutunan maddenin yapısındaki kimyasal bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ile yüzey arasında daima bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyonun serbest enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır.

1.1.2 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine ya da denge basıncına karşı adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda genel olarak beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilen bu beş tip adsorpsiyon izotermi kısaca şu olayları açıklamaktadır. (BET, 1938)

Tip1. Tek tabakalı kaplanmayı açıklayan izoterm tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabakalı kaplanmadan öteye gidilmediğinden Langmuir tipinde bu izoterm gözlenmektedir.

Tip 2. Fiziksel adsorpsiyonda çok sık karşılaşılan bir izoterm tipidir. Çok tabakalı kaplanmayı açıklamaktadır.

Tip 3. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Ender rastlanan bir izoterm tipidir.

Tip 4. Sık gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe uymaktadır.

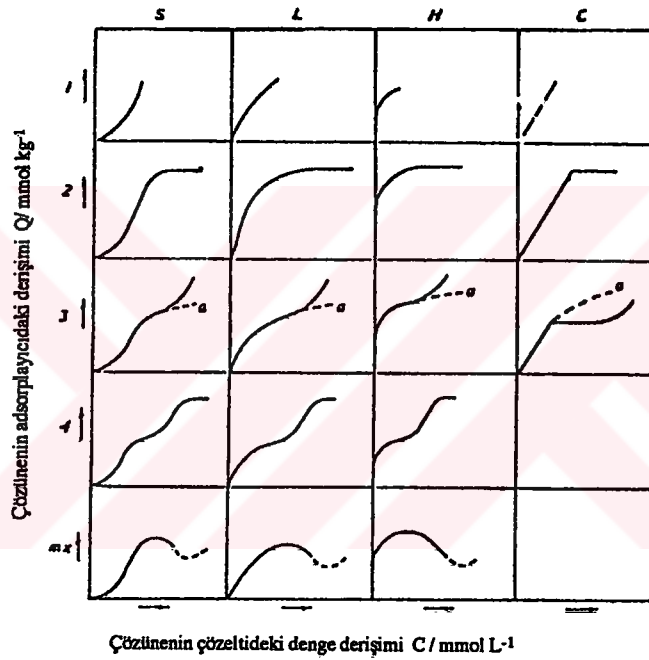
Tip 5. Adsorplama gücü düşük ve sık gözenek içeren katılardaki adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Ender rastlanılmaktadır.

Yukarda anılan izotermelerde, çözücü ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Çözelti adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır.

1.1.3. Giles adsorbsiyon izotermeleri

Giles ve arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir.

Organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermeleri, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılır ve bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermeleri sınıflandırma sistemi Şekil 1.1'de verilmiştir. (Giles ve ark., 1973)



Şekil 1.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi

Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür.

S eğrileri: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde düşey olarak yerleştiğini göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

- Monofonksiyoneldir, yani molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır,
- Adsorplanan tabakada düzenli düşey istiflenmeye neden olacak kadar az moleküller arası etkileşime sahiptir,

- Adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

Bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin izole birimler olarak kalmaktansa birleşme eğiliminde olduklarına işaret etmektedir.

L eğrileri ya da Langmuir izotermi: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceğini göstermektedir. Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu da adsorplanan çözünen moleküllerinin düşey olarak yönlendiğine ve çözücü ile bir yarışmanın söz konusu olamayacağına işaret etmektedir.

Bu tip eğriyi veren sistemlerde adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır ve eğer adsorplanan moleküller baş-başaya ya da uç-uca adsorplanmış ise çözücü ile yarışma çok az olmaktadır.

H eğrileri (yüksek ilgi): Bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorplandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlar ile yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorlanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

C eğrileri (sabit dağılım): Doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon "çözücüsüz adsorpsiyon" terimi ile ifade edilmektedir. Farklı derecelerde kristallığe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.

Bu sınıfların alt grupları, eğrinin orijinden uzaklaştıkça gösterdiği gidiş, platonun önemin ve eğimdeki değişikliklere göre düzenlenmiştir (Giles ve ark., 1973). Çözünen moleküllerin tek tabakada adsorplanması ile yeni bir yüzey oluşmaktadır. Bu tek tabakalı yüzeyi oluşturan moleküllerin yönelmeleri

nedeniyle yeni yüzey ile çözültide bulunan çözünen molekülleri arasında zayıf bir etkileşim olduğunda eğride uzun bir plato görülür, yüksek bir etkileşim olduğunda ise eğri hızla yükselir ve plato görülmez. BET izotermelerindeki beş tip eğri sırasıyla Giles izotermelerindeki H2, L3, S1, L4 ve S2 eğrilerine karşılık gelmektedir(Ceyhan, 1996).

1.1.4. Adsorbsiyon denklemleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çizelge 1.2. de adsorpsiyon izotermeleri eşitlikleri ile birlikte gösterilmiştir.

1.1.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ' μ_a ' gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(P/P^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından

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

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G/RT$$

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

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında, $K = 1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Burada ΔG^0 adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Bu bağıntılar kullanılarak, Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

Çizelge 1.2. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri (Altın ve ark., 1998'den yararlanarak düzenlenmiştir)

<u>İzoterm</u>	<u>Eşitlik</u>
Langmuir	$Q = \frac{KCX_M}{1 + KC}$
Freundlich	$Q = (KC)^\beta$ veya $Q = aC^\beta$
Langmuir-Freundlich	$Q = \frac{(KC)^\beta X_M}{1 + (KC)^\beta}$
Redlich-Petersen	$Q = \frac{KCX_M}{1 + (KC)^\beta}$
Toth	$Q = \frac{KCX_M}{[1 + (KC)^\beta]^{1/\beta}}$
Dubin-Radushkevich	$\ln Q = -\beta [\ln^2(KC)] + \ln X_M$
Doğrusallaştırılmış Langmuir	$\frac{C}{Q} = \frac{C}{X_M} + \frac{1}{K X_M}$
Lineweaver-Burk	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{X_M} + \frac{1}{X_M KC}$
Eadie-Hoffstee	$Q = X_M - \frac{Q}{KC}$
Doğrusallaştırılmış Freundlich	$\ln Q = \beta \ln K + \beta \ln C$ veya $\ln Q = \ln a + \beta \ln C$
Karşılaştırmalı Langmuir	$Q_1 = \frac{(Mk_1/k_2)(c_1/c_2)}{1 + k_1/k_2(c_1/c_2)}$ $\frac{c_1/c_2}{Q} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{X_M} + \frac{1}{X_M} \frac{c_1}{c_2}$

Q; adsorplayıcının gramı başına adsorplanmış madde miktarı (mol/g adsorplayıcı); C; denge derişimi (mmol/L), X_M ; maksimum adsorpsiyon kapasitesi; β , heterojenlik derecesi ($0 < \beta < 1$) a; adsorplananın adsorplayıcıya ilgisi ile ilgili bir parametredir.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı (q_i) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Formül seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim alınarak,

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

şeklinde de düzenlenebilir.

Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG^0) ve adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) arasındaki

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

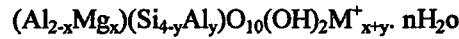
eşitliğinden adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) bulunur.

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi, (ΔG^0) daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) ise, adsorplanan moleküllerin türüne göre artı veya eksi işaretli olabilmektedir.

1.2. Kil Mineralleri ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri

Killer, feldispathı volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik değişimleri ile oluşmuş hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. Kil mineralleri tetraeder ve oktaeder levhaların belli bir kristal sistemine göre üst üste dizilmeleriyle oluşmuş ve tabakalar arasında değişebilir katyonlar ya da su molekülleri içeren boyutları 2 mikrondan küçük olan minerallerdir. Oktaeder yapıyı oluşturan birimlerin şekli düzgün sekiz yüzlü olup merkezde alüminyum, demir ya da magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomlarından eşit uzaklıkta oksijen atomları ya da hidroksil grupları bulunmaktadır. Tetraeder yapıyı oluşturan birimlerin geometrik şekli düzgün dört yüzlü olup merkezde silisyum atomu köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen atomları bulunmaktadır. Genel yapısı bu şekilde olan kil mineralleri tabaka ve zincir yapılarına, boyutlarına ve genişleme özelliklerine göre sınıflandırılmıştır(Grim, 1968).

Bentonit olarak bilinen minerallerin asıl bileşenleri montmorillonitlerdir. İdeal formülleri



şeklindedir. Burada M değişebilir katyon, x ve y oktaeder ve tetraeder tabakalardaki yer değiştirmeleri göstermektedir ve genelde $x > y$ dir. Bu killer 2:1 tipi tabaka yapısına sahiptir. İki silisyum tetraeder levha (T) arasında bir alüminyum oktaeder levhanın (O) oksijen bağları ile oluşan tabakalarının (TOT) belirli aralıklarla yinelenmesi ile oluşur.

Montmorillonit grubu yapı olarak aynı fakat içerdiği değişebilir katyonlar bakımından farklı olan birkaç tip içerir. Ayrıca katyonlardan başka tabakalar arası su da içerebilir. Su yapıda üç ayrı şekilde bulunur: 1) Kil yapısına difüzlenebilen serbest su, 2) Değişebilir katyonların etrafında bir hidrasyon küresi oluşturan bağlı su, 3) Silikat yüzeyine hidrojen bağı ile bağlanan su molekülleri.

Montmorillonitin değişim merkezlerinde yer alan katyonlar başka inorganik ve organik katyonlar ile yer değiştirebilirler. Bu değişim sonucunda organik katyonun boyutuna ve şekline bağlı olarak iki farklı yapı ortaya çıkar. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar yapıya girdiğinde bunlar ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer alırlar.

On karbon atomundan daha kısa zincir yapısına sahip olan organik katyonlar yapıya girdiğinde bazı boş alanlar kalır. Bu şekilde olan bir yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren bir özellik taşır.

Killer birçok inorganik ve organik bileşik ile etkileşerek değişik özelliklere sahip kompleksler oluşturabilirler. Kil-organik etkileşimleri, silikat tabakaları, inorganik katyonlar ve su ile organik moleküller arasında gerçekleşen çeşitli tepkimeleri kapsar. Organik iyonlar ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşim genelde elektrostatiktir fakat fiziksel ve Coulombik olmayan kuvvetler de bu etkileşime katkıda bulunabilir. Adsorplanacak tür ve kil minerali arasındaki kimyasal çekim inorganik katyonun doğasına (mol kütlesi, boyut, şekil vb.), organik molekülün yapısına (mol kütlesi, zincir uzunluğu vb.), organik molekülde yer alan hidrofobik gruplar, pozitif yüklü gruplar ($-NH_3^+$), negatif yüklü gruplar ($-COO^-$, fenolat, $-SO_3^-$), elektronegatif gruplar ($-C\equiv O$, $-C-O-C-$, $-OH$) ve π bağları ($-C=C-$, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlıdır.

Kil mineralleri ile organik ve inorganik bileşikler arasındaki soğurum; iyon değişimi (katyon ve anyon değişimi), kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz oluşumu, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyonu, hidrojen bağı (su köprüsü, organik-organik hidrojen bağı, organik-kil hidrojen bağı), π elektronlarının verilmesi ile olan adsorpsiyon, dispersiyon kuvvetleri ile olan adsorpsiyon ve hidrofobik bağlanma gibi mekanizmalar ile açıklanabilmektedir (Kowalska ve ark., 1994).

1.3. Hidrojeller

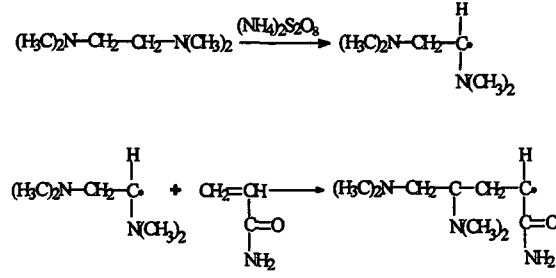
Büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel gruplar bulunduran basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşikler polimer olarak tanımlanır. Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış ya da az sayıda çapraz bağlanmış polimerler ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Bu gruplar içerisinde çapraz bağlı polimerler uygun çözücülerde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler. Bu özelliği ile çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler “Jel” olarak tanımlanır.

Polimerler içerisinde üç boyutlu çapraz bağlı ve su sever gruplar içeren ağ yapılı polimerler “hidrojel” olarak tanımlanır. Bu özellikleri ile hidrojeller, hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrojeller yapılarına kütlelerinin en az %20’si kadar su alabilirler. Çapraz bağlı ağ yapıdaki bağlar kovalent ya da iyonik bağlardır. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral, iyonik hidrojeller ve içiçe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır.

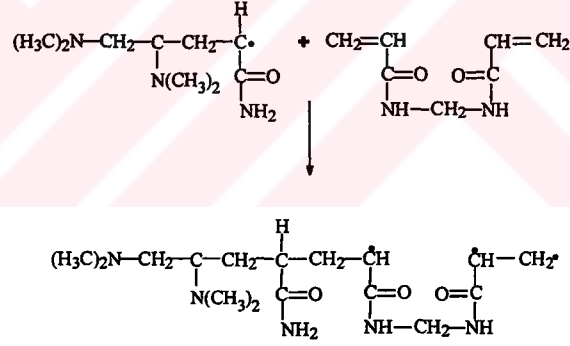
Hidrojel özelliği gösteren bir polimerde su sever gruplar olan hidroksil, karboksil, karboksil amin ve amid gibi grupların polimer ana zinciri ya da yan dallarında bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlanan su, jelin kütlelerini ve hacmini artırır ve jel şişmeye başlar. Bu grupların sayısı arttıkça jelin şişmesi de artar.

Şişmiş bir jelde, polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan bağlı su, polimerin su sevmez grupları çevresinde toplanan ve sıkı bağlı olmayan ara yüzey suyu ve polimerin gözeneklerini dolduran serbest ya da kütle suyu olmak üzere üç tür su bulunmaktadır (Çaldıran, 1997).

Bu özellikleri ile artan kullanım alanı bulan polimerlerin içerisinde en yaygın olanlarından biri de poliakrilamid hidrojelidir. Çapraz bağlı bir polimer olan poliakrilamidin oluşum mekanizması daha önce yapılan çalışmalarda açıklanmıştır. Akrlamid'in N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı ile olası tepkimenin başlama basamağı aşağıda gösterilmiştir.



Büyüme basamağında akrilamid radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve zincir aşağıdaki gibi büyür (Çaldıran, 1997).

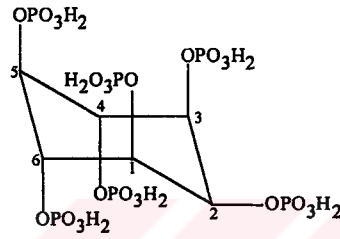


1.4. Fitik Asit

Myo-inositol heksakis (dihidrojenfosfat), inositol hekzafosforik asit; $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ($660.08 \text{ g mol}^{-1}$), bitkilerde bulunan fosfor bileşikleri içerisindeki en büyük yüzdeye sahip fosfor bileşiğidir. Calciphos; %20 Ca, %14 P, %2 Fe içeren, Phytin; kalsiyum ve magnezyum içeren, $C_6H_9Na_9O_{24}P_6$ en bilinen tuzlarıdır. Sodyum phytate eser düzeyde ağır metal iyonlarının giderimi için kompleksleştirici ajan olarak kullanılır ve inositol'ün imalatında başlangıç materyalidir (Merck Index, 1989).

Fitik asit özellikle yağlı tohumlarda, baklagil tohumlarında ve tahıllarda çokça bulunur. İki ve üç değerli katyonlarla çözünmeyen kompleksler oluşturur. Bu nedenle tohumlarda kalsiyum, magnezyum ve demir gibi eser elementler ile oluşan tuzları şeklinde bulunurlar.

Fitik asitin sodyum tuzunun elementer bileşimi ve kapalı molekül formülü $C_6H_6O_{24}P_6Na_{12} \cdot 3H_2O$ olarak bulunmuştur (Vohra ve ark.,1965). Fitik asit, Myo-inositol heksakis (dihidrojenfosfat)'e ait moleküler yapının O'Neill, 1980'den alınan açık gösterimi Şekil 1.2. de sunulmuştur.



Şekil 1.2. Fitik asitin molekül yapısı (O'Neill ve ark.,1980)

Bitkilerdeki Phytase enzimi fitik asiti hidrolize ederek tohumun gelişimindeki fosfatı oluşturur. Phytate insan için yaşamsal önemli metallerle sindirim sisteminde çözünmeyen kompleks yapılar oluşturması nedeni ile gıdaların biyoyararlılığında önemli rol oynar. Nitekim gıda ihtiyacının büyük oranda "phytate" içeriği yüksek kepekli yiyeceklerden sağlandığı az gelişmiş ülkelerde Zn ve Fe eksikliğine bağlı sağlık sorunlarının varlığı bilinirken, yine aynı nedenle olarak gelişmiş ülkelerde de yüksek oranda kepek içeren yiyecek tüketiminin gün geçtikçe yaygınlaşması, soyadan üretilen çeşitli ürünlerin minerallerin temel kaynağı olan etin yerini alması ve "cereal" ürünlerinin artan tüketimi sağlıkla ilgili endişeleri artırmaktadır (O'Dell ve ark.,1972, O'Neill ve ark.,1980)

Biyolojik maddelerdeki inositol ve esterleri gibi polifosfatlar olarak bulunan organik fosfat bileşiklerinin Fe^{3+} ile çöktürülerek ayrıştırılması en bilinen yöntemdir. Bu fosfatlar asidik koşullarda çökerken inorganik fosfat çökmez ve çöktürülen fosfatın kimyasal bileşimi bu yöntemle tanımlanamaz (DeBoland ve ark.,1975, Tsao ve ark.,1997). Phytate'ın saflaştırılması için genellikle anyon

değiştirici reinlerin de kullanımında yer aldığı kromotografik yöntemler kullanılır (Graf ve ark.,1982, Ellis ve ark.,1985).

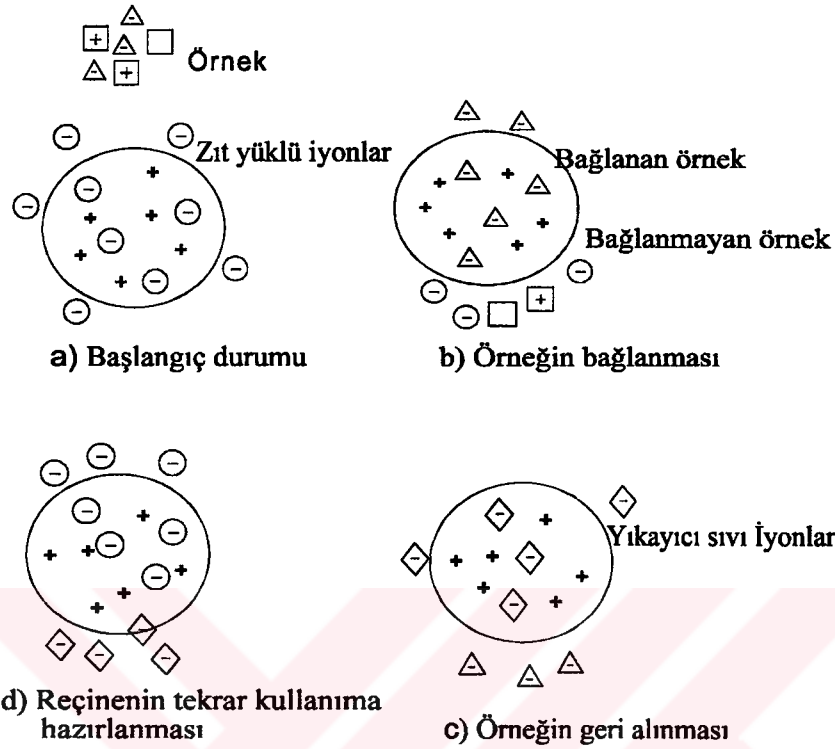
1.5. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değişim yönteminde reçinedeki zıt yüklü iyonlar örnekteki benzer iyonlarla yer değiştirirler. Katyon değiştirici reçinede anyonlar ve nötral moleküller reçine ile etkileşmezken, katyonlar reçine tarafından tutulur. Anyon değiştirici reçinede ise katyonlar ve nötral moleküller reçine ile etkileşmezken anyonlar reçine tarafından tutulur. Örnek iyonlar reçineye yüklendiğinde reçinede adsorplanırlar. İyon değişen türü geri kazanmak için ya örnekten iyon değiştiriciye daha çok ilgili olan bir çözelti ya da örneğin reçineye ilgisine eşit ya da daha az olan bir iyonun yüksek derişimdeki çözeltisi kullanılır. Tipik bir iyon değişim mekanizması anyon değiştirici reçine için Şekil 1.3. de verilmiştir.

Değişim kapasitesi reçineler için ayırmada önemli bir parametredir. Reçinenin değişim kapasitesi, birim hacmi veya kütesinin iyon değişim sayısıdır ve reçine yatak hacminin veya kütesinin eşdeğeri olarak ifade edilir (BioRad. Manual).

İyon değiştirici reinelerde önemli bir kavram da dağılım katsayısıdır. İki farklı Şekilde ifade edilir. i) Hacim dağılım katsayısı D_v , (Reçine yatak hacminin mililitresi başına adsorplanmış iyon miktarı/çözeltinin mililitresindeki madde miktarı) ve ii) Ağırlık dağılım katsayısı D_g , (kuru reçinenin gramı başına adsorplanmış miktar/çözeltinin mililitresindeki madde miktarı) olarak tanımlanırlar. D_v ve D_g reçine yoğunluğuna bağlıdır ve birbirlerine dönüştürülebilirler (Saito, 1984).

İyon değişim çalışmalarında çeşitli deneysel faktörler verimi etkilemektedir: Bu faktörler; reçinenin çeşidi ve yapısı, reçinenin tanecik boyutu, yükleme çözeltisinin akış hızı, kolon boyutu, yıkanacak (elue edilecek) maddenin çeşidi, sıcaklık ve yükleme Şeklinde sıralanabilirler. (Saito, 1984).



Şekil 1.3. İyon değişim teorisinin bir anyon değiştirici reçinede açıklaması

- Negatif yüklü iyonlar $[\ominus]$ reçinedeki pozitif yüklü merkezlere $[+]$ iyonik olarak bağlanırlar.
- Örnekteki negatif yüklü iyonlar $[\Delta^-]$ reçinedeki aynı iyonlarla yer değiştirerek tutunurken nötral $[\square]$ ve pozitif yüklü iyonlar $[\square^+]$ bağlanmadan doğrudan geçerler.
- Reçineye tutunan iyonlar yıkayıcı sıvıdaki iyonlarla $[\diamond^+]$ ile yer değiştirirler.
- Yeniden kullanılabilirlik için reçine başlangıç koşulundaki iyon içeren çözelti ile yıkanır.

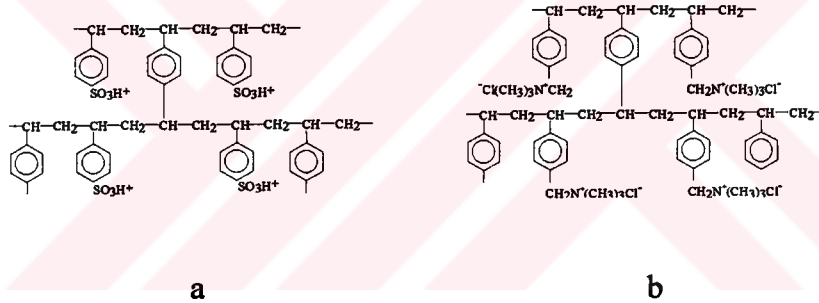
İyon değiştirici reçinelerin kullanım alan ve amaçlarına göre sınıflandırması aşağıda sunulmuştur.

- Şelat oluşturan iyon değiştirici reçineler; tampon saflaştırma, biyolojik çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanımı, metal iyonlarının ön deriştirilmesi, ligand değiştirici kromatografi, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} gibi metallerin saflaştırılması amacıyla kullanılır.
- Karışık iyon değiştirici reçineler; su deiyonizasyonu, tuz giderimi, kimyasal saflaştırma, ampholyteslerin geri kazanımı, formamid, üre gibi maddelerin deiyonizasyonu için kullanılır.

3. Katyon değiştirici reçineler; peptidlerin ayrılması, amino asitlerin saflaştırılması, metal ayrılması, katı faz katalizi çalışmalarında kullanılır.
4. Anyon değiştirici reçineler; enzim denemeleri, nükleotid ve nkleosidlerin geri kazanımı, eser metal analizi, organik asitlerin ayrılması araştırmalarında kullanılır.

Katyon ve anyon değiştirici reğinelerde yaygın olarak kullanılan sülfonil grubu içeren katyon değiştirici reçine ve kuaterner amonyum grubu içeren anyon değiştirici reçinelerin yapısını gösteren Şekil aşağıda sunulmuştur (Şekil 1.4.).

Bunlara ek olarak zelti ve reçine arasındaki diğer etkileşimler, iyon değişimine ek olarak iyonik veya iyonik olmayan türlerin ayrılmasında da kullanılabilir. Bu işlemlerde, adsorpsiyon, dağılım, iyon dışlama, ligand değişimi, moleküler eleme ve kompleks oluşturma mekanizmaları rol oynar (Bio-Rad).



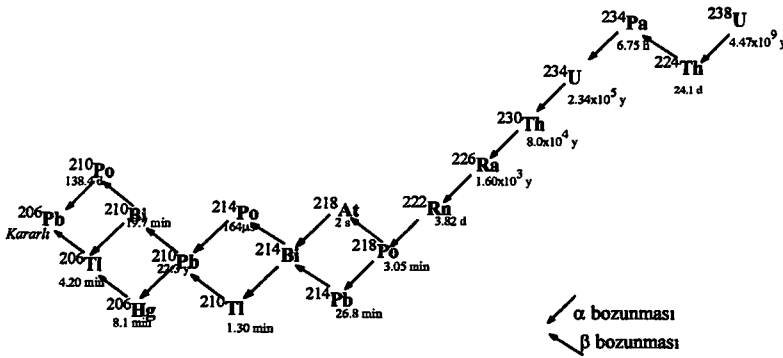
Şekil 1.4. a) AG 50 W apraz bağlı asidik katyon değiştirici reçine
b) AG 1 apraz bağlı bazik anyon değiştirici reçine

1.6. Radyoaktivite, Doğal Radyoaktif Seriler ve Temel Bozunma Türleri

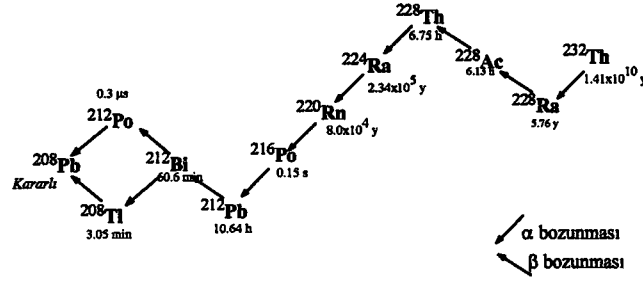
Radyoaktivitenin bir elementin atomu ile ilgili, elementin içinde bulunduğu kimyasal veya fiziksel halinden bağımsız bir özellik olduğu ilk kez 1898 yılında Pierre ve Marie Sklodowska Curie tarafından rapor edilmiştir. 1903 yılında Rutherford ve Soddy bu tanımı daha da netleştirerek, radyoaktivitenin bir kimyasal atomun bir başka atoma kendiliğinden dönüşüm süreci olduğunu ve bu sürecin atom içinde atom altı dönüşümlerle ilgili olup radyoaktif ışımanın bu dönüşüm süreçlerine eşlik ettiğini açıklamışlardır. Radyoaktivitenin sonsuz olmadığı ve sresinin bozunma olasılıkları açısından değerlendirildiğinde bir

formülle açıklanabileceği 1905 yılında E.von Scweidler tarafından gösterilmiştir. Genel olarak radyoaktif bozunma yasası olarak bilinen bu denklem, $N=N_0e^{-\lambda t}$ olarak gösterilir. Burada N_0 ve N sırası ile başlangıç ($t=0$) ve ölçüm yapılan andaki (t) radyoaktif çekirdeklerin sayısını, λ ise radyoaktif bozunma sabitini tanımlayıp; radyoaktif çekirdeklerin herhangi bir 't' anındaki miktarından yarısı miktarına düşmesine kadar ki geçen süre yarılanma süresi olarak tanımlanır. $t_{1/2}$ ile λ arasında $\lambda=\ln 2/t_{1/2}$ bağıntısı vardır.

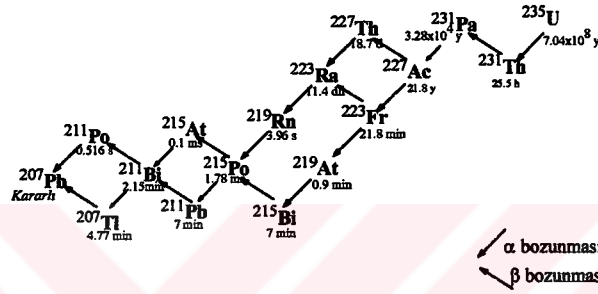
Radyoaktivitenin keşfi doğal radyoaktif elementlerin araştırılması ile ilgilidir. 19. yüzyıl sonları ve 20. yüzyıl başlarında U ve Th'un bilinen elementler arasında oluşu ve bu elementlerin saf halleri ve doğal ortamlarındaki (mineraller) ölçülen radyoaktivitelerinin farklılığı hem U ve Th'un bozunma ürünü çekirdeklerinin de radyoaktif olduğunu, hem de izotopların keşfini beraberinde getirmiştir. Buna yönelik araştırmalar doğada 3 radyoaktif serinin varlığını göstermiştir. Bunlar; ^{238}U ile başlayıp kararlı ^{206}Pb ile sonlanan $4n+2$ serisi olarak da adlandırılan Uranyum Serisi (Şekil 1.5.), ^{234}Th ile başlayıp kararlı ^{208}Pb ile sonlanan ve $4n$ serisi olarak da adlandırılan Toryum Serisi (Şekil 1.6.) ve ^{235}U ile başlayıp kararlı ^{207}Pb ile sonlanan ve $4n+3$ serisi olarak da adlandırılan Aktinyum serileridir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.5. Uranyum ($4n+2$) serisi



Şekil 1.6. Toryum (4n) serisi



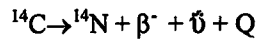
Şekil 1.7. Aktinyum (4n+3) serisi

Radyoaktivite çekirdekten genellikle bir parçacık nitelikli bozunma ürününün atılması şeklinde yürür. Bu parçacıklar α , β^- ve β^+ olmak üzere 3 tiptir.

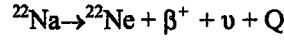
α bozunması; 2 proton ve 2 nötron bir α ($\equiv \text{He}^{2+}$) parçacığı olarak yayımlanır ve genellikle ağır çekirdekte görülen bir bozunma türüdür. Q bozunmada salınan enerjiyi göstermek üzere aşağıdaki bozunma α bozunması için örnek verilebilir.



β^- bozunması; periyodik cetvelde yer alan yaklaşık tüm elementlerin radyoaktif izotoplarında görülebilen bir bozunma türü olup, çekirdeğin bir elektron yayımladığı ($\equiv e^-$) bozunmadır ve bunun sonucu olarak aşağıda örnekle açıklandığı gibi bozunma yapan çekirdeğin atom numarası bir artar, β^- bozunmasında çekirdekten bir de antinötrino, $\bar{\nu}$, yayımlanır.

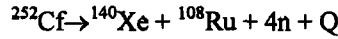


β^+ bozunması; bu bozunma da bir β -bozunma türü olup, çekirdekten bir pozitron ($\equiv e^+$) yayınlanır ve çekirdeğin atom numarası bir azalır. Pozitron bozunmasına bir nötrino yayınlanması da eşlik eder.

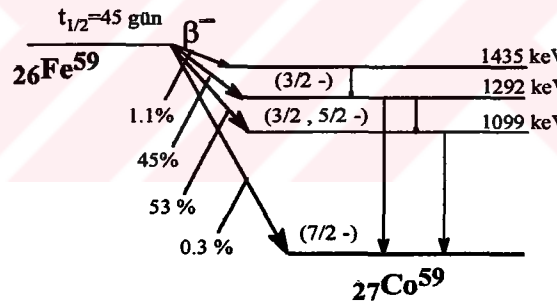


Kararsız çekirdeğin atomdaki alt kabuklardan (K,L) birinden elektron yakalayarak atom numarasını bir azaltması da pozitron yayınlamada görülen çekirdek dönüşümü ile eşdeğer bir süreçtir.

Ağır çekirdeklerin birden fazla kimyasal element ve parçacıklara parçalanabildiği diğer bir tür bozunma ise kendiliğinden fisyon olarak tanımlanır.



α bozunması, β bozunması veya kendiliğinden fisyon bozunmasından sonra oluşan yeni çekirdek uyarılmış düzeyde bulunabilir. Bu düzeyden temel enerji düzeyine dönüşüm sırasında elektromanyetik bir ışımaya yayınlanır bu ışımaya γ -ışınması adımlı alır (Şekil 1.8).



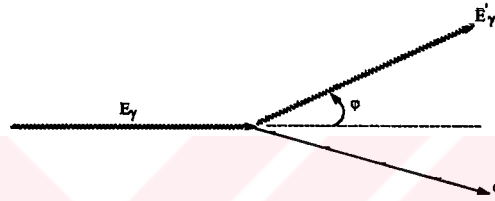
Şekil 1.8. ^{59}Fe için β^- bozunmaları ve bunu izleyen uyarılmış düzeylerden geçişlerle ilgili γ -ışınmalarının şematik gösterimi (Lederer ve ark. 1967'den düzenlenmiştir)

Bu çalışmada Fe adsorpsiyonunu saptamada kullanılan ^{59}Fe izleyici ve kayaç çözeltilisinden adsorpsiyondaki radyoaktif elementler gama spektrometrik yöntemle ölçüldüğünden γ -ışınmasının madde ile etkileşimi özel olarak açıklanmıştır, diğer bozunma türlerinin madde ile etkileşimi ilgi dışıdır.

1.6.1. Gama ışınmasının madde ile etkileşimi

γ -ışınması-madde etkileşiminde gözlenen olaylar 3 mekanizma ile açıklanır.

1. Fotoelektrik olay: Çekirdekten yayınlanan gama fotonu tüm enerjisini (E_γ) atomun iç yörünge elektronlarından (K,L) birisine aktarır ve bu elektron gelen fotonun enerjisi ile bağlanma enerjisi (E_b) arasındaki farka eşit bir kinetik enerji (E_k) ile atılır.
2. Compton olayı: γ fotonları elektronla etkileştiğinde enerjisinin tümünü elektrona aktarmayabilir (Şekil 1.9). Bu durumda kısmi enerji aktarımı sonrası E_γ dan kalan E'_γ enerjisi, E_γ doğrultusu ile E'_γ doğrultusu arasındaki açığa (φ) bağlı olarak



Şekil 1.9. Compton etkisinin şematik gösterimi

$$\frac{1}{E'_\gamma} - \frac{1}{E_\gamma} = \frac{1 - \cos\varphi}{E_0}$$

bağıntısı ile verilir burada E_0 elektronun durağan kütle enerjisi eşdeğeridir (511 keV). Minimum E'_γ , E_γ nın zıt yönde geri saçılması ($\varphi=180^\circ$) ile mümkün olacaktır,

$$(E'_\gamma)_{\min} = \frac{E_0}{2} \frac{1}{1 + \frac{E_0}{2E_\gamma}}$$

ve çoğu durumda $E_\gamma \gg E_0$ olduğundan saçılma ile ilgili $(E'_\gamma)_{\min}$ değeri ~ 250 keV olur. Bu nedenle bir γ -spektrumu incelendiğinde Compton saçılmaları fotopikini 250 keV solundan başlar.

3. Çift oluşumu: Enerjinin kütleyle dönüştüğü tek olaydır. Bu olayda elektronun hareketsiz kütle enerjisinin iki katına eşit enerjiden daha büyük enerjiye sahip bir gama fotonu ($E_\gamma > 1022$ keV) genellikle Pb gibi büyük kütleli bir çekirdek etki alanından geçerken bir elektron ile bir pozitrona dönüşür. Bu olayı daima yok olma

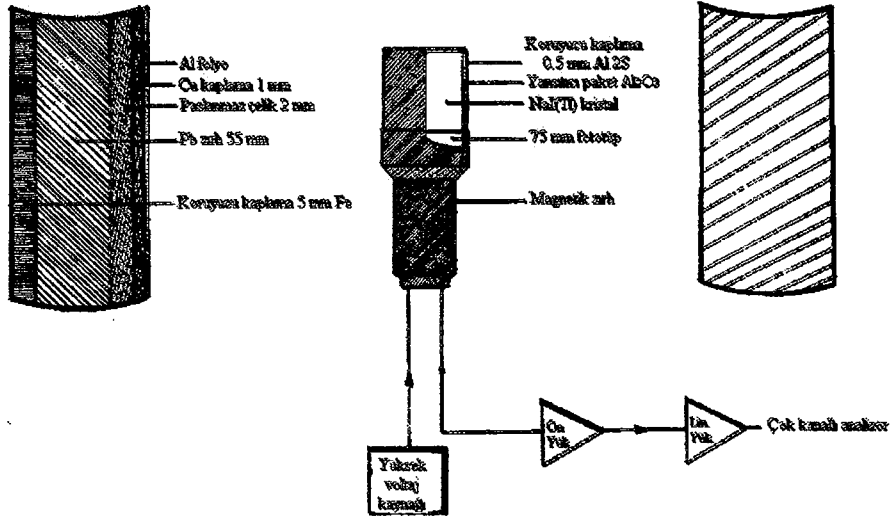
(annihilation) olayı izler, yani pozitron 511 keV enerjili bir gamaya dönüştür (Friendlander ve ark. 1981).

1.6.2. Gama sayım sistemi

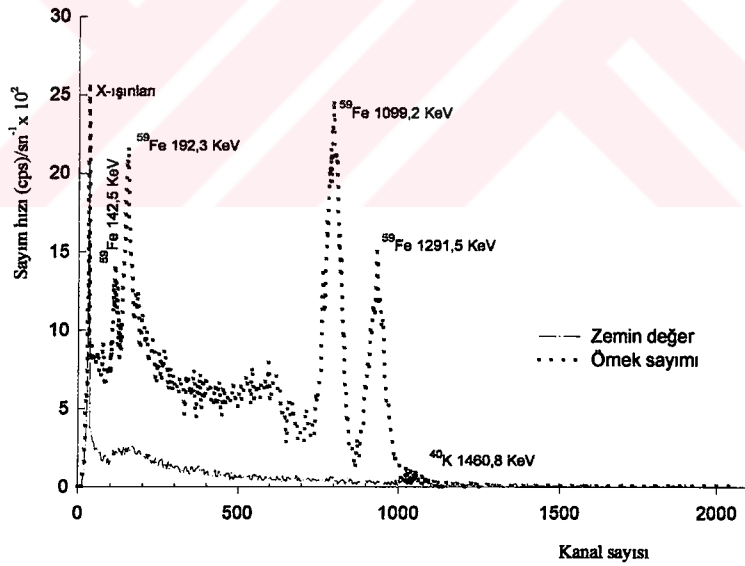
Yukarıda mekanizmaları açıklanan γ -ışınmasının madde ile etkileşiminin nicel büyüklüklere dönüştürülmesine dayalı sistemler γ -sayım sistemleri olarak bilinir. Bu sistemlerde madde ile etkileşimin verimli bir şekilde ölçülebilir niceliklere dönüştürülmesi bir dedektörde gerçekleşir. Bu dönüşüm bir sintilasyon olayı olup sintilatör madde ise dedektör olarak kullanılır. En bilinen γ -dedektörleri yarı iletkenlerden yapılır; NaI(Tl), Ge(Li) ve HPGe en bilinen örneklerdir. Dedektörler ilgi aktif kaynağın aktivitesini daha verimli ölçmek amacı ile doğal kaynaklı ışınların etkisinin minimuma indirilmesi için genelde Pb'den yapılan bir zırhlama sistemi içinde kullanılır.

γ -ışınması ile dedektör etkileşimi bu araştırmada kullanılan NaI(Tl) dedektör için şu şekilde açıklanabilir. Gama ışınmasının NaI(Tl) kristalinde oluşturduğu yukarıda açıklanan madde ile etkileşim tipleri ile ilgili olarak koparılan elektronlar yüksek voltajla destekli foto çoğaltıcı tüpten geçirilerek düşük elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım önce bir ön yükselteç, sonra da lineer bir yükselteçten geçirilerek çok kanallı analizöre aktarılır. Sonuç akımların karşı geldiği enerji ve şiddetleri (ilgi radyoaktivitenin büyüklüğüne bağlı) analog-dijital dönüştürücü yardımı ile bir spektruma dönüştürülür. Bu çalışmada kullanılan ve aşağıda özellikleri verilen NaI(Tl) dedektörü de içeren sayım sistemi (HARSHAW 12S tip, Almanya) ve zırhlama Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Kullanılan sayım sisteminden alınan ^{59}Fe izleyici ve radyoaktif kayaç için spektrum örnekleri Şekil 1.11 ve 1.12.'de gösterilmiştir.

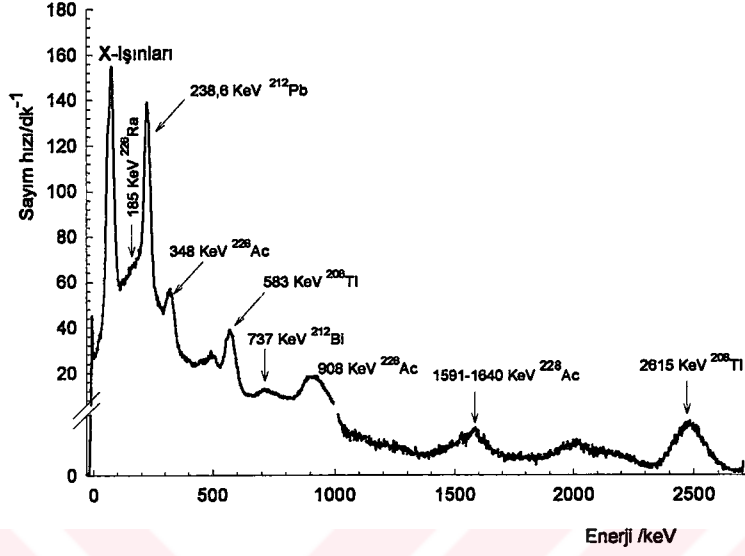
Dedektör tipi	NaI(Tl)
Kristal boyutu	7.6cm x 7.6cm (3"x3")
λ_{max} (nm)	410
Bozunma sabiti (μs)	0.23
Kırılma indisi	1.85
Yoğunluk (kg.m^{-3})	3.670
Sintilasyon dönüşüm verimi	%100
Çözümleme gücü (661,5 KeV'de)	%7



Şekil 1.10. NaI(Tl) için dedektör ve zırhlamanın şematik gösterimi (Ulusoy, 1987)



Şekil 1.11. Zemin değeri ve ^{59}Fe e ait örnek spektrum



Şekil 1.12. Kayaç'a ait örnek spektrum

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1. DeneYlerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu alışma, Cumhuriyet Üniversitesi (SİVAS) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı ve Fen Edebiyat Fakültesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (FEMAL) Ocak 2000-Temmuz 2001 tarihleri arasında yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak Na-Bentonit (Sigma, Germany), poliakrilamid ve bentonit-poliakrilamid yapılarının hazırlanmasında; akrilamid monomer (Merck, Germany), apraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (Sigma,U.S.A), başlatıcı amonyum persülfat (Merck, Germany), hızlandırıcı olarak N,N,N',N' tetrametil etilen diamin (Sigma, U.S.A.) kullanılmıştır. Fitik asit (%16.3 H₂O, %30.2 Na, % 20.7 Ca, Sigma, U.S.A.), analitik saflıkta metalik Zn, Fe, ve uranil nitrat-UO₂(NO₃)₂.6H₂O (Merck, Germany) kullanılmıştır.

Fe³⁺ iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında izleyici olarak radyoaktif ⁵⁹Fe (0.5 M HCl içinde FeCl₃ 315,93 µg Fe/0.045 mL, 200 µCi Amersham, U.S.A), uranil iyonlarının denge derişiminin spektrometrik olarak belirlenmesinde kompleksleştirici madde olarak sodyum salisilat-C₆H₄(OH)COONa (Merck, Germany) kullanılmıştır.

İyon değiştirici reçine olarak Dovex AG-1X 8 anyon değiştirici reçine (BioRad U.S.A) kullanılmıştır. Araştırmada Merck, Germany retimi ve eser element analizleri için uygun analitik saflıkta asit ve diğer kimyasallar kullanılmıştır.

2.3. Poliakrilamidin (PAA) Hazırlanması

Toplam yaklaşık 2 g PAA hazırlanması için 2 g akrilamid ve 0.2 g çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) 10 mL suda zlm ve üzerine 1mL amonyum persülfat (20 mgmL⁻¹), 100 µL hızlandırıcı (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) eklenmiştir. Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan

örnekler tanecik boyutu ~1 mm olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

2.4. Poliakrilamid-Bentonit (PAA-B) Yapılarının Hazırlanması

2 g bentonit 20 mL su içerisinde alınarak homojenleşene kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bentonit/PAA kütle oranı 2/1 olacak şekilde PAA'in hazırlanmasında kullanılan maddeler bu karışıma eklenerek PAA-B oluşturulmuştur. Jelleşen örnekler alınarak iletkenliğin yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşmasına kadar birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu ~1 mm olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

2.5. Anyon Değiştirici Reçinenin Hazırlanması

10 g Dovex-1-X8 anyon değiştirici üzerine 50 mL 9 M HCl eklenerek bir kaba alınmıştır. Bu yöntemle hazırlanan reçineden 5 mL'lik hacimler kullanılmıştır. Bu miktar 20x1 cm uzunluk ve çaptaki kolonlarda 2.5x1 cm paket hacmine sahiptir.

2.6. FT-IR Analizleri

B, PAA, PAA-B, FA ve FA ile etkileştirilerek oluşturulan PAA-B-FA ve B-FA örneklerinin 10 mg'ı 90 mg KBr ile öğütülerek homojenleştirilmiş ve 10 ton.cm⁻² basınç uygulayacak şekilde ayarlanan mekanik bir presleyici yardımı ile diskleri hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, 100 mg KBr'den hazırlanan disk zemin madde (background) seçilerek 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında FT-IR spektrometrede (Mattson 1000, UK) alınmıştır.

2.7. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon

2.7.1. Bentonite fitik asit adsorpsiyonu

0.1 g'lık bentonit örnekler tartılarak üzerlerine 1.5×10^{-3} - 1.3×10^{-3} molL⁻¹ (150-1250 ppm) derişim aralığında FA içeren çözeltilerden eklenmiş ve 10 mL'ye tamamlanmıştır. Karışımlar bir su banyosunda 25 °C'de aralıklarla karıştırılarak

24 saat süre bekletilmiş, 2500 devir dk^{-1} 'da santrifüjlenerek denge çözeltileri alınmıştır. Denge çözeltileri 10 mL saf su ile 20 mL'ye tamamlanmış ve iletkenlikleri bir iletkenlik ölçüm cihazında (CMD 750 WPA, U.K) okunmuştur. Okunan iletkenlik değerleri $0.05 \times 10^{-3} - 1.6 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (50-1500 ppm) aralığında hazırlanan çözeltilerle oluşturulan iletkenlik ayar eğrisinde yerine konularak denge derişimleri hesaplanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan iletkenlik ölçümü ile FA derişimini saptama yöntemi, literatürde verilen klasik $FeCl_3$ ile çöktürme yönteminin (DeBoland, 1975) rastgele seçilen bazı örneklere uygulanması ile doğrulanmıştır. Bunun için 10 mL örnek denge çözeltilisine, içerisinde ^{59}Fe izleyici içeren 10 mL su ve %5 Na_2SO_4 ile %0.4 $FeCl_3$ içeren 0.2 M HCl eklenmiştir. Oluşan demir fosfat çökeltisi ile dengedeki çözeltinin aktivitesinden yararlanarak, örneklerin FA içeriği aynı yöntemle bilinen FA çözeltileri oluşturulan ayar eğrisi (Ek 2) kullanılarak saptanmıştır.

2.7.2. Poliakrilamid'e fitik asit adsorpsiyonu

Hazırlanan PAA örneklerinden 0.1 g'lık miktarlar tartılarak üzerine $0.08 \times 10^{-3} - 1.9 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (70-1750 ppm) derişim aralığında FA içeren çözeltilerden eklenmiş, 10 mL'ye tamamlanmış ve karışımlar bir su banyosunda $25^\circ C$ 'de aralıklarla karıştırılarak 24 saat süre ile bekletilmiştir. Denge derişimleri 2.7.1. anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.7.3. Poliakrilamid-Bentonit'e fitik asit adsorpsiyonu

Hazırlanan PAA-B örneklerinden 0.1 g'lık miktarlar tartılarak üzerine $0.08 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (70-1400 ppm) derişim aralığında FA içeren çözeltilerden eklenmiş, 10 mL'ye tamamlanmış ve karışımlar bir su banyosunda $25^\circ C$ 'de aralıklarla karıştırılarak 24 saat süre ile bekletilmiştir. Denge derişimleri 2.7.1 anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.7.4. Desorpsiyon

0.1 g'lık miktarlar olarak tartılan B, PAA ve PAA-B örneklerine 4.5×10^{-3} molL⁻¹ (4200 ppm) sabit FA derişiminde FA tutturulduktan sonra denge çözeltileri alınmıştır. Katı faz yıkama süresi kısa olacak şekilde 2x5 mL damıtık su ile yıkandıktan sonra 10 mL su eklenmiş ve karışımlar bir su banyosunda 25 °C'de aralıklarla karıştırılarak 24 saat süre ile bekletilmiştir. Denge derişimleri 2.7.1 anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.8. Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonu

Tüm metal adsorpsiyon çalışmalarında (radyoaktif kayaç çözeltilerinden adsorpsiyon araştırması da dahil) adsorplanan tür ile ilgili çözeltinin pH'ının daima asidik ortam sağlayacak şekilde 3-4 aralığında olmasına dikkat edilmiştir. pH ayarlamaları için gerektiğinde HCl veya NaOH kullanılmıştır. Bu pH aralığı özellikle FA ile ilgili çalışmalar için önemlidir (Vohra ve ark., 1965).

2.8.1. Poliakrilamid-Bentonit'e Fe³⁺ adsorpsiyonu

0.1 g miktarlarda tartılan PAA-B örneklerine 0.7×10^{-3} – 8.9×10^{-3} molL⁻¹ (40-500 ppm) aralığında Fe³⁺ içeren çözeltiler ⁵⁹Fe izleyici ile birlikte eklenmiş, toplam hacim 10 mL'ye tamamlanarak bir su banyosunda 25 °C'de aralıklarla karıştırılarak bekletilmiştir. Bu çözeltilerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınan örnekler 5 mL'ye tamamlanarak NaI(Tl) dedektör ile kombine ND-65 çok kanallı analizörden oluşan gama sayım sisteminde sayılmıştır. Örnek ve örneklerin hazırlanmasında kullanılan miktarda izleyici içeren standart çözeltiler kontak geometride sayılmış, ⁵⁹Fe için 1099 keV'da gözlenen pik alanlarından hesaplanan birim zamandaki sayım değerlerinden (sayım.s⁻¹) yararlanarak % Fe³⁺ adsorpsiyonları, buradan da denge derişimleri ve adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır.

2.8.2. Poliakrilamid-Bentonit'e Zn²⁺ adsorpsiyonu

0.1 g miktarlarda örneklere 0.2×10^{-3} – 4.0×10^{-3} molL⁻¹ (15-260 ppm) aralığında Zn²⁺ içeren çözeltiler eklenmiş, toplam hacim 10 mL'ye tamamlanarak

bir su banyosunda 25 °C'de aralıklarla karıştırılarak bekletilmiştir. Bu çözeltilerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınan örneklerin absorpsiyon değerleri gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (FAAS, UNICAM.929, UK) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçülen absorpsiyon değerleri için derişim değerleri, 0.08×10^{-6} – 76.9×10^{-6} molL⁻¹ (0.05-5 ppm) aralığında hazırlanan standart Zn²⁺ çözeltileri ile oluşturulan ve Ek 1'de verilen ayar eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır.

2.8.3. Poliakrilamid-Bentonit'e UO₂²⁺ adsorpsiyonu

0.1 g miktarlarda örneklere 0.9×10^{-3} – 2.8×10^{-3} molL⁻¹ (25-750 ppm) aralığında UO₂⁺² içeren çözeltiler eklenmiş, toplam hacim 10 mL'ye tamamlanarak bir su banyosunda 25 °C'de aralıklarla karıştırılarak bekletilmiştir. Bu çözeltilerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınan örnekler 10 mL'ye seyreltilmiş, üzerine 1 mL %1'lik sodyum salisilat çözeltisi eklenmiş ve 30 dk su banyosunda bekletilmiştir. Oluşan renkli komplekslerin 462 nm'deki soğurum değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) ölçülmüştür. Ölçülen soğurum değerlerinin derişim karşılıkları 0.9×10^{-3} - 1.8×10^{-3} molL⁻¹ (25-500 ppm) aralığında hazırlanan UO₂⁺² standartları ile oluşturulan ve Ek 3'te verilen ayar eğrisi yardımı ile hesaplanmıştır.

2.8.4. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e Fe³⁺ adsorpsiyonu

0.1 g PAA-B örneklerine 4.5×10^{-3} molL⁻¹ (4200 ppm) sabit FA derişiminde adsorpsiyon çalışılmış ve 2.7.3'de verilen yöntem kullanılarak PAA-B-FA örnekleri oluşturulmuştur. Örnekler su ile yıkanmış ve üzerine 0.7×10^{-3} – 8.9×10^{-3} molL⁻¹, (40-500 ppm) aralığında Fe³⁺ ve ⁵⁹Fe izleyici içeren toplam 10 mL çözeltiler eklenmiştir. 25 °C'de bekletilen örneklerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınmış ve çözeltilerin denge derişimleri 2.8.1'de anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.8.5. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e Zn^{2+} adsorpsiyonu

0.1 g tartılan PAA-B örneklerine 4.5×10^{-3} molL⁻¹ (4200 ppm) sabit FA derişiminde adsorpsiyon çalışılmış ve 2.7.3'de verilen yöntem kullanılarak PAA-B-FA örnekleri oluşturulmuştur. Örnekler su ile yıkanmış ve üzerine 0.5×10^{-3} - 5.4×10^{-3} molL⁻¹ (30-350 ppm) aralığında Zn^{2+} içeren toplam 10 mL çözeltiler eklenmiştir. 25 °C'de bekletilen örneklerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınmış ve çözeltilerin denge derişimleri 2.8.2'de anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.8.6. Poliakrilamid-Bentonit –Fitik asit'e UO_2^{2+} adsorpsiyonu

0.1 g tartılan PAA-B örneklerine 4.5×10^{-3} molL⁻¹ (4200 ppm) sabit FA derişiminde adsorpsiyon çalışılmış ve 2.7.3'de verilen yöntem kullanılarak PAA-B-FA örnekleri oluşturulmuştur. Örnekler su ile yıkanmış ve üzerine 0.5×10^{-3} - 5.0×10^{-3} molL⁻¹ (130-1350 ppm) aralığında UO_2^{2+} içeren toplam 10 mL çözeltiler eklenmiştir. 25 °C'de bekletilen örneklerden 2, 24 ve 48 saat sonra 1 mL'lik kısımları alınmış ve çözeltilerin denge derişimleri 2.8.3'de anlatılan yöntemle ölçülmüştür.

2.9. Adsorplanan Türlerin Geri Kazanımı

Metal adsorpsiyon çalışmalarından (Bölüm 2.8.1-2.8.6) elde edilen katı fazlar (metal adsorplanmış PAA-B ve PAA-B-FA yapıları) alınarak 5 mL 1 M HCl ile 4 saat (maksimum geri kazanım, desorpsiyon süresi) etkileştirilmiş ve ilgili metallerin ilgili koşuldaki geri kazanımları araştırılmıştır. Çalışılan elementlerin denge derişimleri adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan yöntemlerle ölçülmüştür.

2.10. Poliakrilamid–Bentonit–Fitik Asitin Depolanabilirliği ve Tekrar Kullanılabilirliği

0.1 g PAA-B örneklerine 4.5×10^{-3} molL⁻¹ (4200 ppm) sabit FA derişiminde adsorpsiyon çalışılmış ve 2.7.3'de verilen yöntem kullanılarak PAA-B-FA örnekleri oluşturulmuştur. Katı faz 2x5 mL su ile yıkandıktan sonra kapalı tüplere alınmıştır. PAA-B-FA örneklerinin Fe^{3+} adsorpsiyonundaki değişim, örneklerin

hazırlanmasını izleyen 4 hafta süre ile izlenmiştir. Fe^{3+} derişimleri 2.8.1'de anlatılan yöntemle ölçülmüştür. PAA için adsorpsiyon araştırması çalışma boyunca sürdürüğünden PAA için depolanabilirliğin özel olarak çalışılmasına gerek duyulmamıştır.

PAA-B ve PAA-B-FA örnekleri kolonları alınmış, üzerlerine ^{59}Fe izleyiciyi de içeren 3.1×10^{-3} (175 ppm) derişiminde 10 mL Fe^{3+} çözeltileri eklenmiş, 2 saat bekleme sonrasında alınan denge çözeltilerinden $\% \text{Fe}^{3+}$ miktarları saptanmıştır. Adsorplanan Fe^{3+} 2x5mL 1M HCl ile yıkanarak geri kazanılmış ve aynı kolonların Fe^{3+} adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği 5 kez yinelenmiştir.

2.11. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi

0.1g PAA-B örneklerine $4.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (4200 ppm) sabit FA derişiminde 5 ve 40 $^{\circ}\text{C}$ 'de adsorpsiyon çalışılmış, 2.7.3'de verilen yöntem kullanılarak PAA-B-FA örnekleri oluşturulmuştur. FA denge derişimleri ise 2.7.1'de anlatılan yöntemle ölçülmüştür. Oluşturulan PAA-B-FA yapılarına herbir metalin adsorpsiyonunun 5 ve 40 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklardaki değişimi, $2.7 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ (150 ppm), $2.2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ UO}_2^{2+}$ (585 ppm) ve $2.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (160 ppm) Zn^{2+} derişimli çözeltilerden 10 mL eklenip 2 saat süre sonundaki derişim değişimlerinden yararlanarak ölçülmüştür. Aynı işlem $2.7 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (150 ppm) Fe^{3+} , $0.4 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (100 ppm) UO_2^{2+} ve $2.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (160 ppm) Zn^{2+} metal derişimlerinde PAA-B için ilgi sıcaklıklarda yinelenmiştir.

2.12. Adsorplayıcıların Seçiciliği

Sabit FA derişiminde hazırlanan PAA-B-FA (Bölüm 2.7.3) ve PAA-B'in 0.1 g miktarlarına metal derişimi $8.9 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$, $7.7 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, ve $1.8 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ UO}_2^{2+}$ (herbiri 500 ppm) olan çözeltiden 10 mL eklenerek 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmiştir. Denge derişimlerinden yararlanarak ilgi yapıların metal seçicilikleri araştırılmıştır.

2.13. Radyoaktif Kayaç Çözeltisinin Hazırlanması ve Bu Çözeltiden Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit Yapılarına Adsorpsiyon

Bu çalışma için U ve Th içeriği yüksek olan bir kayaç örneği kullanılmıştır. Kayaç örneği 5x10 mL sıcak kral suyu ile işleme sokulmuş ve çözeltiler alınmıştır. Elde edilen çözelti buharlaştırılmış ve kalan hacim toplam 20 mL'ye seyreltilmiştir. Bu yolla hazırlanan çözeltinin kütle/hacim içeriği kayacın işlem öncesi ve sonrası kütlelerinden yararlanılarak 50 mgmL^{-1} bulunmuştur. Bu çözeltiden alınan 5 mL'lik hacimler üzerine çözelti pH'ı 3 olana kadar 1M NaOH eklenmiş ve sonuç hacimler 10 mL'ye tamamlanmıştır. Radyoaktif kayaç çözeltisi kullanılan sayım sisteminde 25 dk sayılmış ve elde edilen spektrumdaki pikler U ve Th serileri için verilen gama spektrumlarından (Adams ve ark., 1970) yararlanarak tanımlanmıştır.

0.1g örnekler halinde tartılan PAA-B ve $4.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (4200 ppm) sabit FA ile etkileştirilerek hazırlanan PAA-B-FA yapılarına radyoaktif kayaç çözeltisinden 0.5-3.5 mL hacim aralığında miktarlar eklenmiş ve 24 saat 25°C de bekletilmiştir. Denge çözeltilerinin aktiviteleri ile hazırlanan standard çözelti aktivitesi, ilgi radyoaktif elementler için saptanan pik sayımları kıyaslanmış ve adsorpsiyon miktarları aktivite cinsinden ($\text{sayım dk}^{-1}\text{g}^{-1}$) hesaplanmıştır.

2.14. İyon Değiştirici Reçineden Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Eu^{3+} Ayrıştırılması

Herbiri 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1 mg Fe^{3+} (^{59}Fe izleyici de içeren) Zn^{2+} ve 0.1 mg Eu^{3+} içeren 5 mL'lik çözeltiler, içinde önceden 9 M HCl içinde bekletilmiş 1 g anyon değiştirici reçine içeren 5 adet kolona aktarılmıştır. Kolonlar Kraus (1953) tarafından verilen yöntem uygulanarak 5 mL 5M HCl (istenmeyen iyonların uzaklaştırılması için), 10 mL 0.5 M HCl (Fe^{3+} iyonunun geri kazanımı için) ve 10 mL 0.005 M HCl (Zn^{2+} iyonunun geri kazanımı için) ile 1 mL dk^{-1} akış hızında yıkanmıştır. Yıkama çözeltilerinin Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Eu^{3+} içerikleri gama spektrometresi ve FAAS kullanılarak saptanmıştır. Yukarıdaki iyon derişimlerine

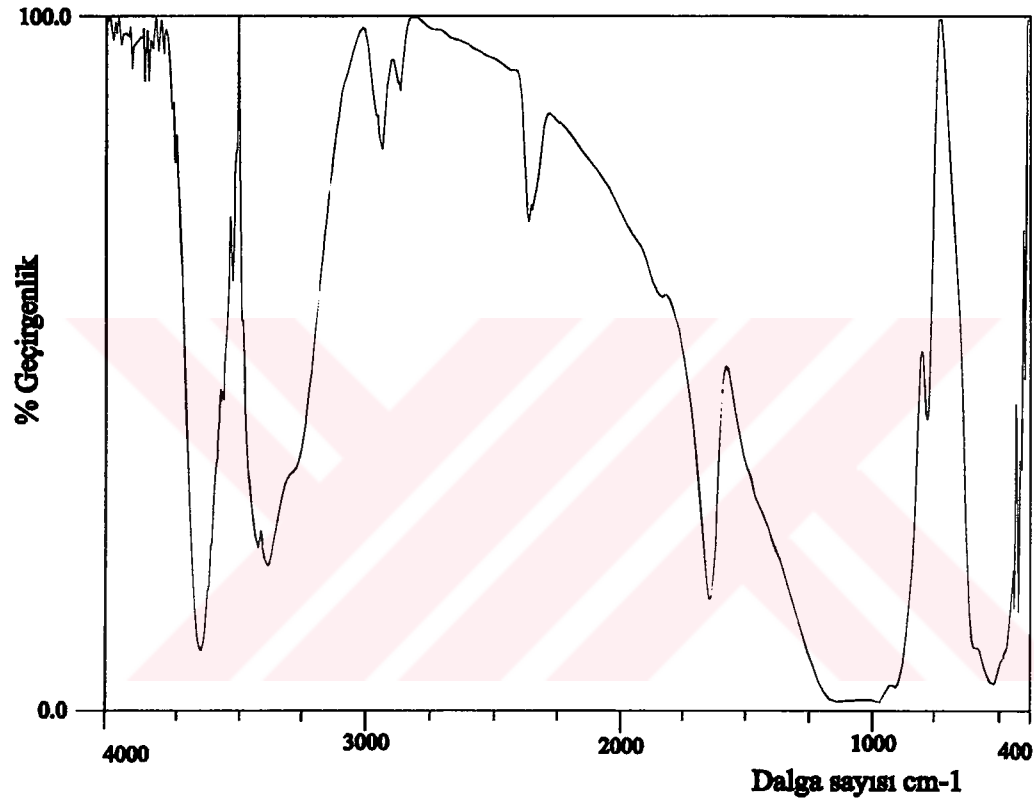
sahip sentetik çözeltiler için araştırılan bu yöntemle, 1g anyon değiştirici içeren bir kolonun tüm Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarını tutması için optimum aralık saptanmıştır.

Kül hale getirilmiş gayta örneğinden 0.1 ve 0.2 g'lık örnekler tartılarak 10 mL kral suyu (HCl/HNO_3 v/v, 3:1) içinde çözüldürülmüştür. Çözüldürme işleminde ayrıca organik yapıların uzaklaştırılması için 4x1 mL H_2O_2 aralıklarla eklenmiştir. Kuruluğa kadar ısıtılan örnekler 9 M HCl ile toplam hacim 10 mL olacak şekilde tüplere alınmıştır. Anyon değiştirici reçinenin ilgili miktarı (1g reçine/5 mL su) kolona aktarılmıştır. 9 M HCl içerisinde hazırlanan örnek çözeltilerin 5 mL si yüklenmiştir. Yükleme çözeltileri kolonlardan geçirildikten sonra, kolonlar 5 mL 5M HCl, 10 mL 0.5 M HCl ve daha sonra da 10 mL 0.005 M HCl ile 1 mL dk^{-1} akış hızında yıkanmıştır. Kolon yıkama çözeltilerinin Fe^{3+} ve Zn^{2+} içerikleri saptanarak bu metallerin saflaştırılabilirlikleri araştırılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

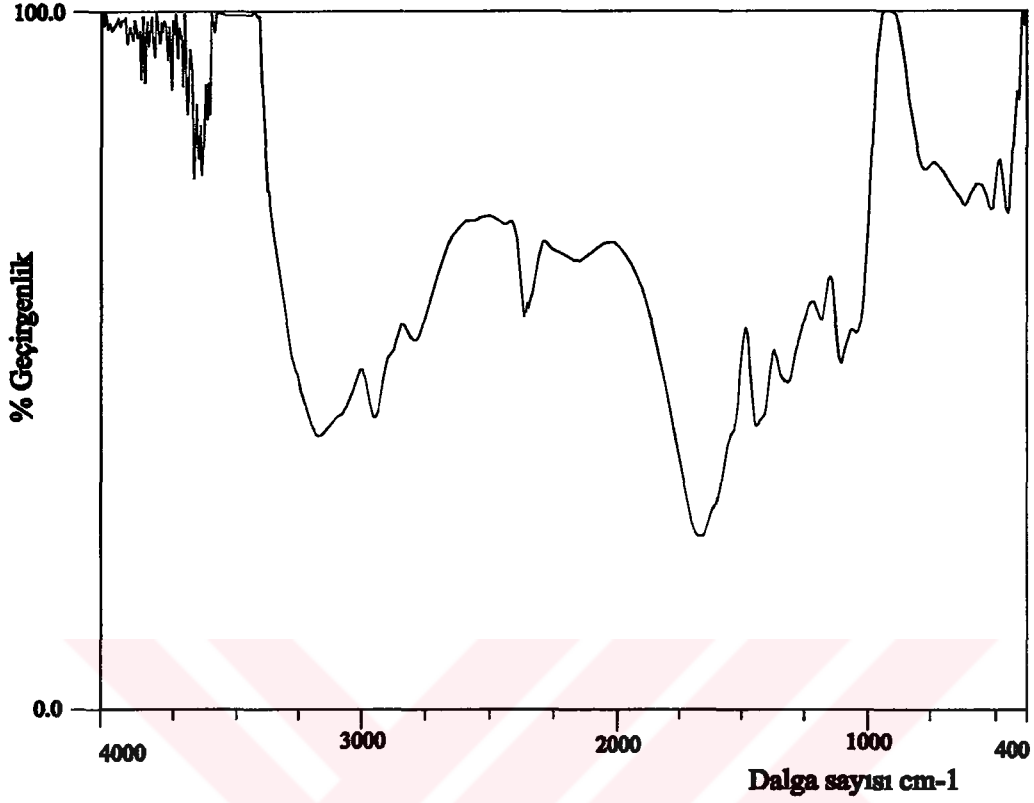
3.1. Yapısal Karakterizasyon

Bu çalışmada kullanılan adsorplayıcıların hazırlanmasında kullanılan maddelerin ve hazırlanan adsorplayıcıların FT-IR spektrumları Şekil 3.1.-3.6'da sunulmuştur.



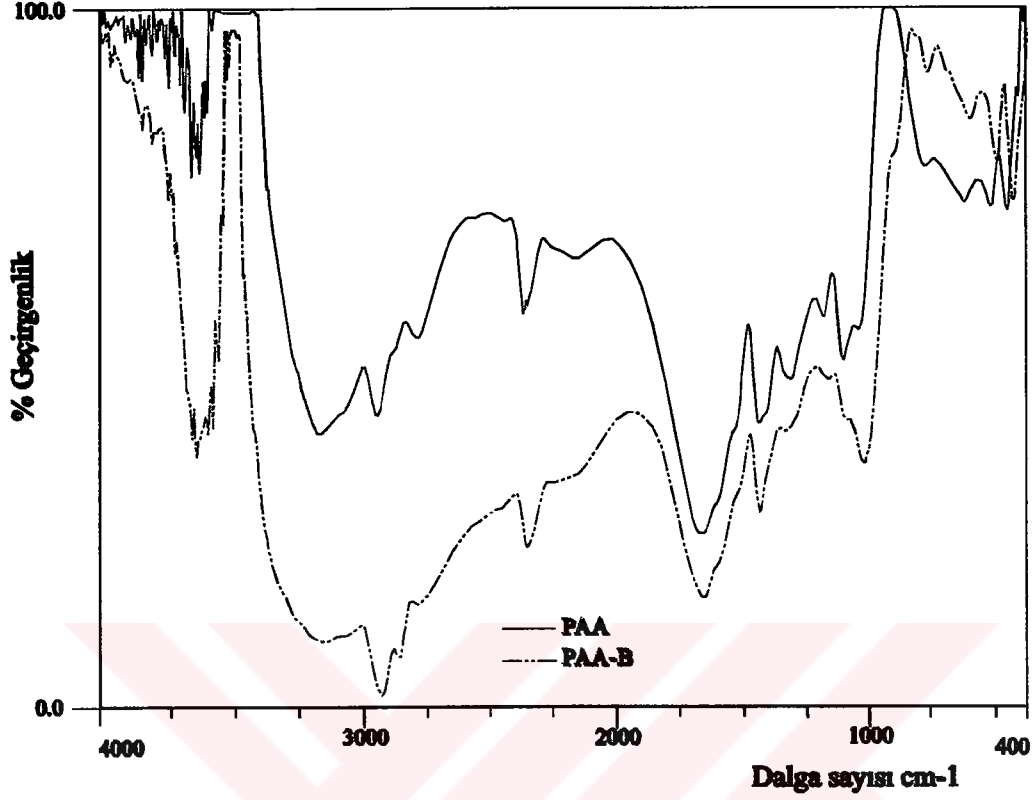
Şekil 3.1. Bentonit'in FT-IR spektrumu

B'in FT-IR spektrumu incelendiğinde 3642 cm^{-1} 'deki pikin (Mg, Al)..O..H. gerilme titreşimine, 1651 ve 3300-3412 cm^{-1} 'deki piklerin H-O-H gerilme titreşimine, 425 ve 1089 cm^{-1} 'deki görülen piklerin Si-O gerilme titreşimine, 808 cm^{-1} 'deki pikin (Al,Mg)-O-H gerilme titreşimine, 553 cm^{-1} 'deki pikin ise Al-O-H gerilme titreşimine ait pikler olduğu saptanmıştır. Bu pikler bentonite ait karakteristik piklerdir. (Ceyhan 1996)



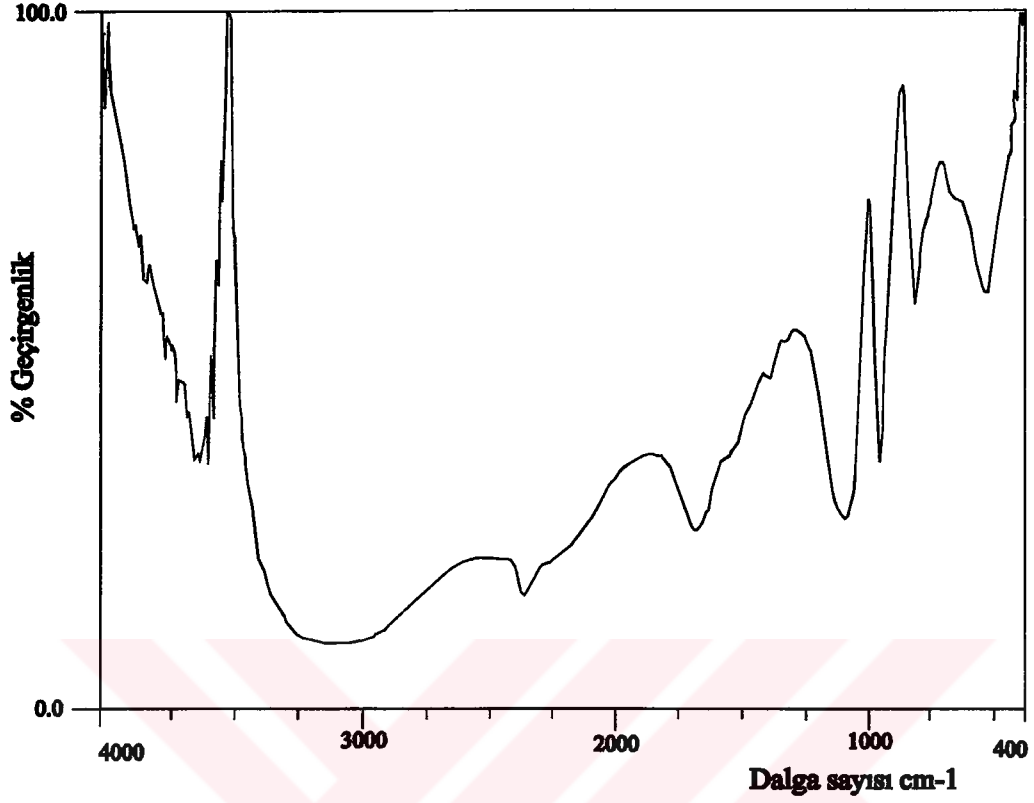
Şekil 3.2. Poliakrilamid'in FT-IR spektrumu

PAA FT-IR spektrumunda 3600 cm⁻¹'deki band NH₂ grubunu göstermektedir. 2950 cm⁻¹'deki pik C-H gerilme titreşimine ait piktir. 1600-1700 cm⁻¹'deki band ise karboksil ve amid grubundaki (CONH₂) gerilimine ait titreşim frekanslarıdır. 1450-1500 cm⁻¹'deki bandlar CH₂ gerilim frekansına, 1000-1200 cm⁻¹'deki bandlar C-N gerilimine ait piklerdir (van der Maas, 1972).



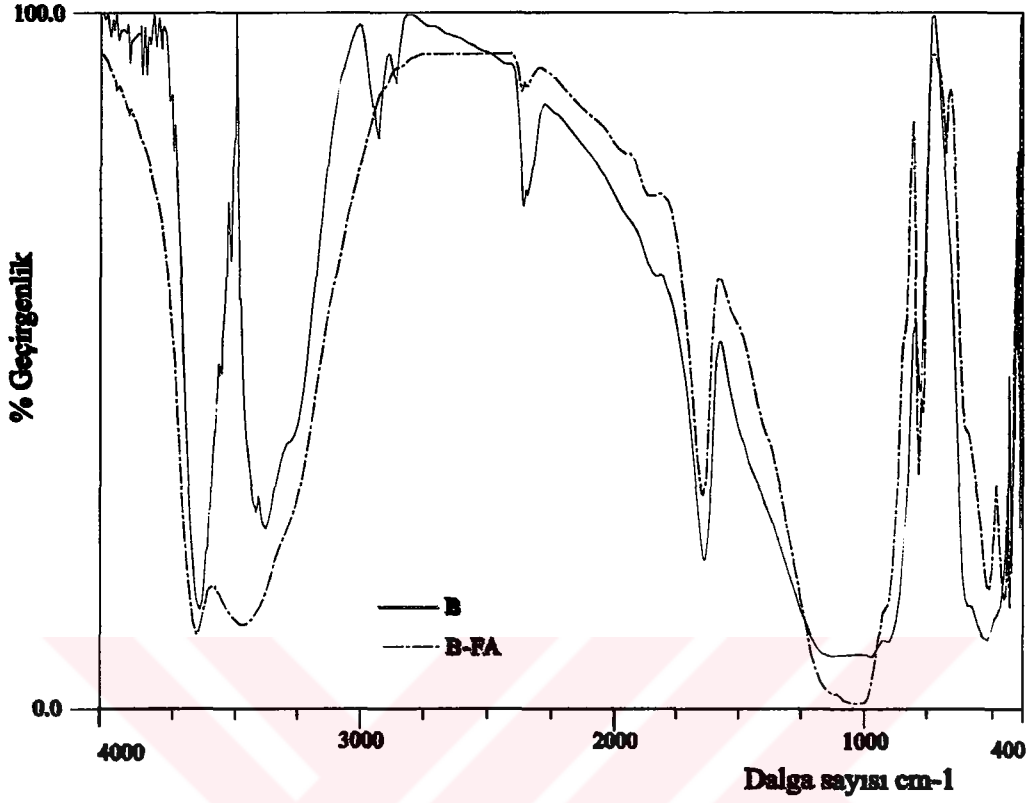
Şekil 3.3. Poliakrilamid ve Poliakrilamid-Bentonit'in FT-IR spektrumu

PAA ve PAA-B yapısının FT-IR spektrumu incelendiğinde PAA'e ait karakteristik piklerin kalmakta (örneğin 1600-1700 ve 1100-1200 cm^{-1} aralıklarındaki pikler) olduğu görülmektedir. Buna ek olarak B'e ait olan 808 cm^{-1} (Al,Mg)-O-H, 1089 cm^{-1} deki Si-O ve 3642 cm^{-1} 'deki (Mg,Al) ..O...H gerilme bandları da PAA-B yapısında görünmektedir (van der Maas, 1972).



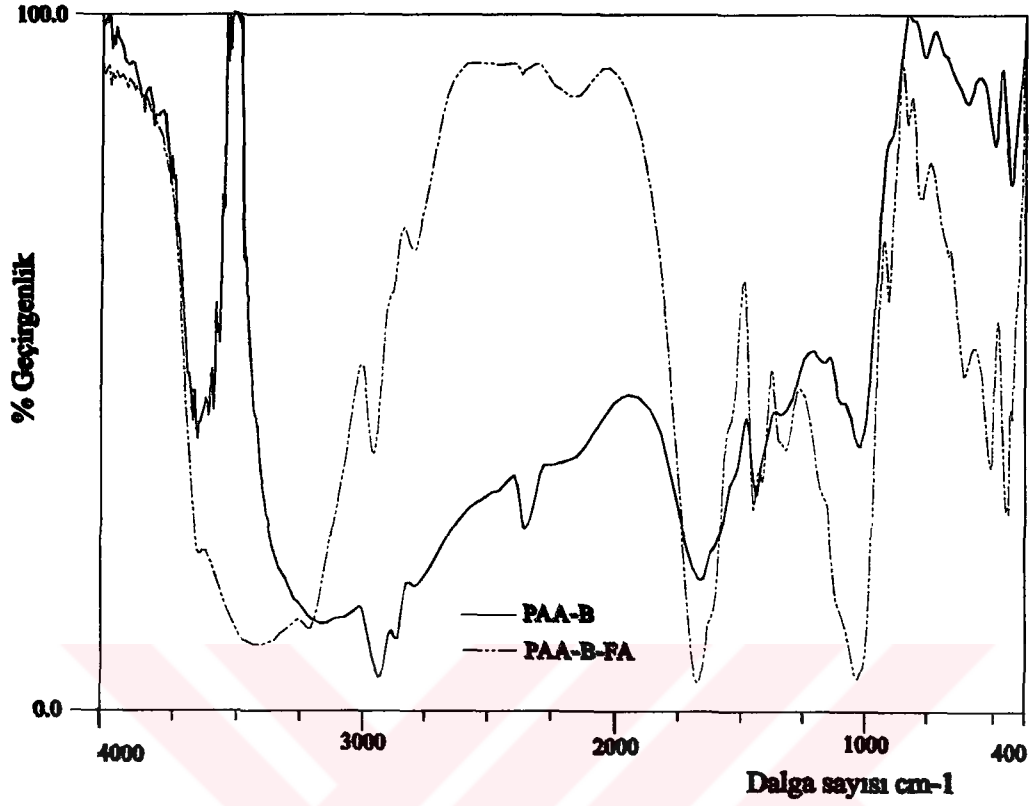
Şekil 3.4. Fitik Asit'in FT-IR spektrumu

FA'in FT-IR spektrumu incelendiğinde 3592 cm^{-1} 'moleküller arası OH gerilimine, $2700-3100 \text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme titreşimine, $2560-2700 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin P-O-H (fosforik asit O-H) gerilme titreşimine, 1140 cm^{-1} 'deki pikin P-O gerilme titreşimine, 987 cm^{-1} 'deki pikin P-O-C gerilme titreşimine ve 553 cm^{-1} 'deki pikin de O-P-O grubuna ait olduğu görülmektedir. Bu pikler Fitik Asitin karakteristik pikleridir (van der Maas, 1972).



Şekil 3.5. Bentonit ve Bentonit-Fitik Asit'in FT-IR spektrumu

B ve B-FA'in FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, B-FA spektrumundaki B yapısına ait karakteristik piklerin kaldığını, buna karşın FA'e ait olan ve $2560-2700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen P-O-H karakteristik piklerini de içeren $2000-3000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinin kaybolduğu görülmektedir. Bu da FA'in B'e P-O-H yapısındaki oksijen üzerinden bağlanmakta olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in FT-IR spektrumu

PAA-B ve PAA-B-FA'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında PAA-B spektrumunda görülen (Mg-Al)..O...H'ait 3640 cm^{-1} ve FA'e ait olan $2560-2700 \text{ cm}^{-1}$ deki bölgelerin kaybolduğu görülmektedir. Bu da FA'in PAA-B'e P-O-H yapısındaki oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. Spektrumlarda FA ve PAA-B'e ait diğer karakteristik piklerin bulunduğu da görülmektedir.

3.2 Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan Q miktarları (mol g^{-1}),

$$Q = \left[\frac{C_i - C_d}{g} \right] \times V$$

denkliği ile hesaplanmıştır. Burada C_i ; adsorplananın başlangıç derişimini (mol L^{-1}), C_d ; denge derişimini (mol L^{-1}), g ; adsorplayıcının kütlesini (g), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

Oluşturulan $Q-C_d$ izotermelerinin Langmuir ve Freundlich ile doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich (Çizelge 1.2) denkliklerine uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak bulunan uyumluluk (regresyon) katsayısı 'r' ile denetlenmiştir. Bulunan 'r' değerlerine aşağıdaki t-regresyon testi uygulanmış (Miller, 1988) ve anlamlılık için $p < 0.01$ eşiği seçilmiştir.

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

Hesaplanan 'r' değerleri anlamlı bulunan Langmuir ve Freundlich izotermelerinden ilgili parametreler (K, X_m, a ve β) hesaplanmıştır. Bulunan bu parametreler adsorpsiyon derecesi ile ilgili olduğundan, FA ve metal adsorpsiyon çalışmalarında adsorblayıcıların kıyaslanmasında kullanılmıştır.

K değerleri ve farklı sıcaklıklarda ölçülen denge derişimleri ve bölüm 1.3.5'de verilen denklikler kullanılarak termodinamik parametreler ($\Delta G^0, \Delta H^0$ ve ΔS^0) hesaplanmıştır.

Adsorbentlerin metal iyon seçiciliğinin araştırılmasında, % adsorpsiyonları (%Q) hesaplarken,

$$\%Q = \left(\frac{C_0 - C_d}{C_0} \right) \times 100$$

denkliği kullanılmıştır. Burada C_0 ve C_d metalin başlangıç ve denge derişimleridir (Pradas ve ark., 1994).

Kayaç çözeltisinden radyoaktif element iyonların adsorpsiyonu araştırmasında bulunan izotermelerin tümü Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasında C tipe uyduğundan dağılım katsayısı (K_d),

$$K_d = \left(\frac{Q}{C_d} \right)$$

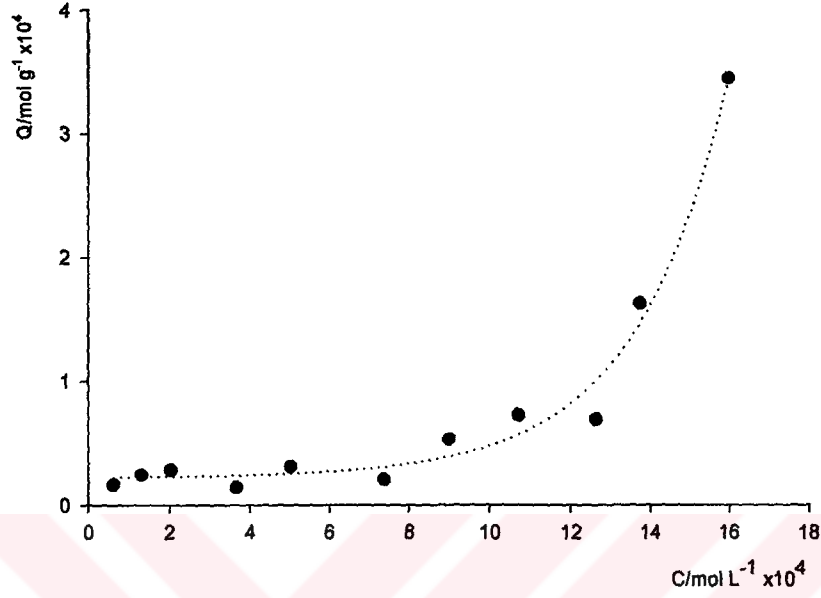
Q (sayımdk-1g-1) ve C_d (sayımdk⁻¹mL⁻¹) olmak üzere, denkliği ile hesaplanmıştır (Miragaya ve ark., 1986).

3.3. Poliakrilamid, Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit'e Fitik Asit Adsorpsiyonu

Bentonit, Poliakrilamid ve Poliakrilamid-Bentonit'e fitik asit adsorpsiyonu için hesaplanan C_d ve Q değerleri Çizelge 3.1.-3.2 ve adsorpsiyon izotermi ise Şekil 3.7-3.9'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Poliakrilamide fitik asit adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_i/\text{mol.L}^{-1} \times 10^6$	$C_d/\text{mol.L}^{-1} \times 10^6$	$Q/\text{mol.g}^{-1} \times 10^6$
75.6	61.8	16.5
151.0	130.8	24.4
226.8	202.8	28.4
377.6	365.5	14.2
528.5	502.5	30.7
755.0	737.6	20.6
943.8	898.8	53.0
1333.0	1072.0	72.5
1321.0	1264.0	68.9
1510.0	1374.0	162.8
1888.0	1601.0	344.0



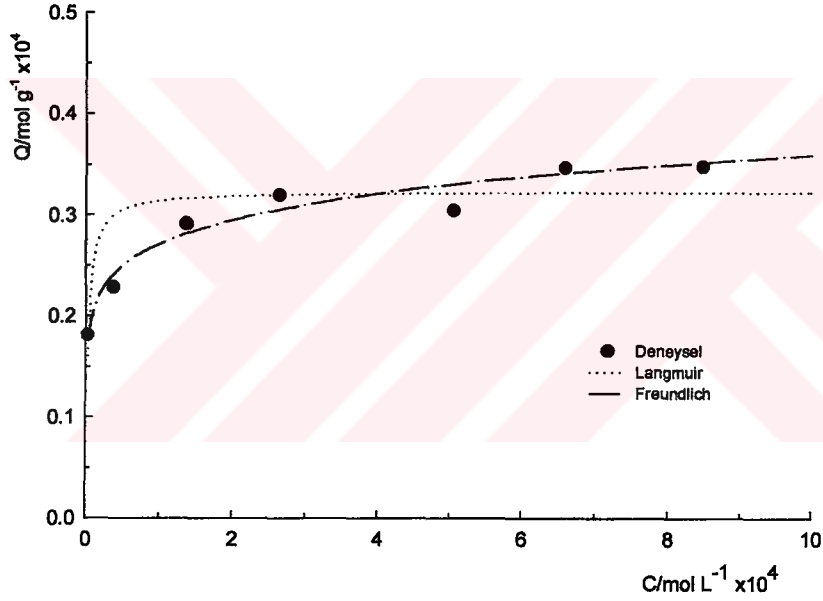
Şekil 3.7. Poliakrilamide fitik asit adsorpsiyon izotermi

PAA'e FA adsorpsiyon izotermine Giles adsorpsiyon izoterminden S tipi izoterme uygun olduğu bulunmuştur. Bu izoterm sınıfında, adsorplarıcı düşük derişimlerde çözünenen çok çözücüü tercih etmektedir. Yüksek derişimlerde görülen adsorpsiyon artışı ise adsorpsiyonun tabakalı olduğu şeklinde açıklanmaktadır (Giles ve ark., 1973).

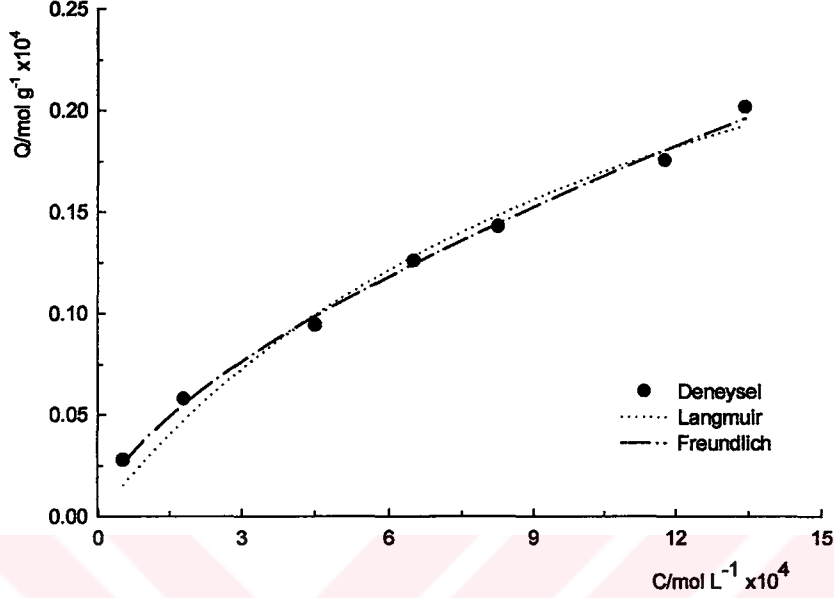
PAA'e FA adsorpsiyonunun düşük derişimlerdeki miktarları çok küçük, yüksek derişimlerde çalışma yapmak ise ekonomik olmadığından PAA-FA'e metal adsorpsiyonu araştırılmamıştır.

Çizelge 3.2. Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit yapılarına fitik asit adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_i/\text{mol.L}^{-1}\times 10^6$	$C_d/\text{mol.L}^{-1}\times 10^6$	$Q/\text{mol.g}^{-1}\times 10^6$	$C_i/\text{mol.L}^{-1}\times 10^6$	$C_d/\text{mol.L}^{-1}\times 10^6$	$Q/\text{mol.g}^{-1}\times 10^6$
Bentonit			Poliakrilamid-Bentonit		
151.7	2.9	18.1	75.6	52.3	2.8
227.4	37.8	22.8	226.7	178.4	5.8
379.1	136.5	29.1	528.8	450.3	9.4
855.4	264.0	31.9	755.5	650.5	12.6
758.1	505.0	30.4	944.5	825.4	14.3
947.6	658.8	34.6	1322.0	1176.0	17.5
1137.0	847.4	34.8	1511.0	1343.0	20.1



Şekil 3.8. Bentonite fitik asit adsorpsiyon izotermi.



Şekil 3.9. Bentonit-Poliakrilamid'e fitik asit adsorpsiyon izotermi

Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit yapılarına Fitik asit adsorpsiyon izotermelerinin Giles adsorpsiyon izotermelerinden L tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Bu türlerde adsorpsiyon tek tabakalıdır. Bölüm 3.2. de verilen denklemlerden yararlanarak Langmuir ve Freundlich parametreleri türetilmiştir. Bu parametreler ve adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumlulukları Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Poliakrilamid-Bentonit ve Bentonit'e fitik asit adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich parametreleri ve ilgili denklemlere uyumlulukları

Adsorplarıcı	Langmuir		Freundlich				
	X_m (mol.g ⁻¹)	K (Lmol ⁻¹)	r^*	a	β	r^*	n^s
B	3.65×10^{-5}	2.98×10^4	0.997	8.18×10^{-5}	0.120	0.982	7
PAA-B	2.79×10^{-5}	1.45×10^3	0.955	1.02×10^{-3}	0.600	0.999	7

* anlamlı korelasyon $p < 0.01$

^s izotermde yer alan nokta sayısı

Çizelgede de görüldüğü gibi B ve PAA-B'e FA adsorpsiyonu izotermelerinin her iki adsorpsiyon denkleminde de uyumu anlamlıdır ($p < 0.01$). X_m değerlerine bakıldığında bu değerlerin iki yapı içinde yaklaşık aynı büyüklükte olduğu görülmekte iken B için bulunan K değeri PAA-B için bulunandan yaklaşık 20 kat daha büyüktür. B lehine büyük olan bu fark FA adsorpsiyonunun B için daha istemli olduğunu göstermektedir. Bu konu termodinamik açıdan ilgili bölümde tartışılmıştır.

Freundlich parametreleri ise değişkenlik göstermekte olup, bu parametrelerle Langmuir parametreleri arasında anlamlı bir karşılaştırma yapılamamıştır. Nitekim literatürde de bu parametrelerle ilgili yorumlara yer verilmemektedir (Altın ve ark., 1997). Ancak heterojenlik derecesi, $\beta < 1$ olduğundan adsorplanan miktarın adsorplananın artan derişimi ile bağıl olarak azalmakta olduğu bilinmektedir (Dousset ve ark., 1994).

3.4. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e Metal Adsorpsiyonu

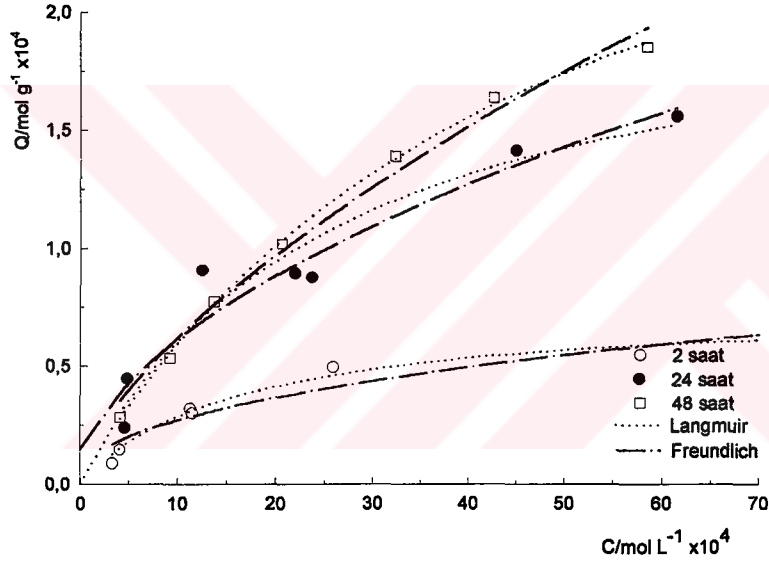
PAA-B'e metal adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanan miktarlar 2, 24 ve 48 saat için ölçülmüştür. Adsorpsiyonun Fe^{3+} için zamanla değiştiği, Zn^{2+} ve UO_2^{2+} için ise 2 saatte tamamlandığı bulunmuştur. Bu nedenle metal adsorpsiyonları Fe^{3+} için 2,24 ve 48 saat için ayrı ayrı tartışılırken, Zn^{2+} ve UO_2^{2+} için 2 saatlik ölçüm çalışmaları değerlendirilmiştir. PAA-B-FA'e metal adsorpsiyon araştırmalarında ise üç metalde de adsorpsiyon 2 saatte tamamlandığından ilgili metal izotermeleri yalnızca 2 saat için verilmiştir.

PAA-B ve PAA-B-FA'e metal adsorpsiyonları C_d ve Q değerleri ile bunlardan oluşturulan adsorpsiyon izotermeleri; Fe^{3+} için Çizelge 3.4-3.5 ve Şekil 3.10-3.11'de, Zn^{2+} için Çizelge 3.6 ve Şekil 3.12-3.13 ve UO_2^{2+} için Çizelge 3.7 ve Şekil 3.14-3.15'de sunulmuştur.

Her bir metal adsorpsiyon izotermi için Bölüm 3.2 de verilen denkliklerden yararlanarak Langmuir ve Freundlich parametreleri türetilmiştir. Bu parametreler ve adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumlulukları Çizelge 3.8-3.9'de verilmiştir.

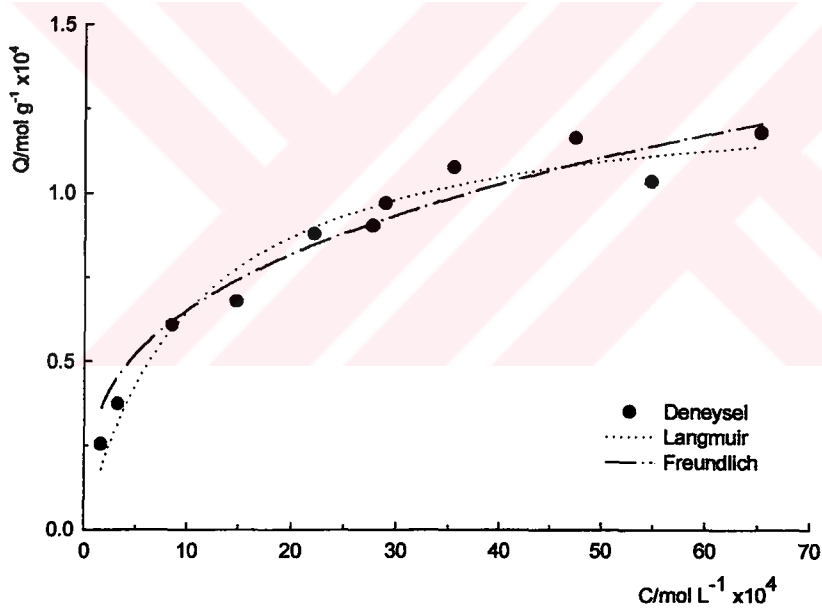
Çizelge 3.4. Poliakrilamid-Bentonit'e Fe^{3+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_e/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$	$C_e/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$	$C_e/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$
2 saat		24 saat		48 saat	
330.4	8.8	457.1	23.6	412.5	28.1
408.9	14.3	480.4	44.5	917.9	53.2
1132.0	31.8	1241.0	90.2	1371.0	77.1
1152.0	29.8	2186.0	88.9	2061.0	101.4
2580.0	50.0	2366.0	87.5	3227.0	138.4
7095.0	59.1	4482.0	140.7	4259.0	163.2
		6134.0	155.2	5841.0	184.5

Şekil 3.10. Poliakrilamid-Bentonit'e 2, 24 ve 48 saat için Fe^{3+} adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.5. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Fe^{3+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

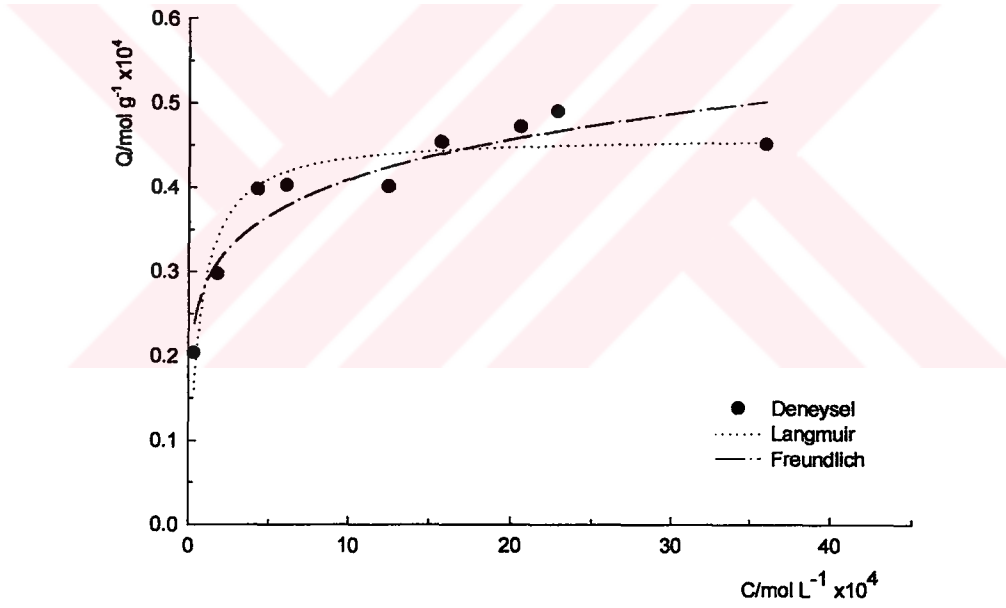
$C_e/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$
321.6	37.2
847.0	60.7
1472.0	67.9
1629.0	25.4
2208.0	87.7
2766.0	90.3
2890.0	96.9
3545.0	107.6
4742.0	116.4
5477.0	103.5
6532.0	118.0



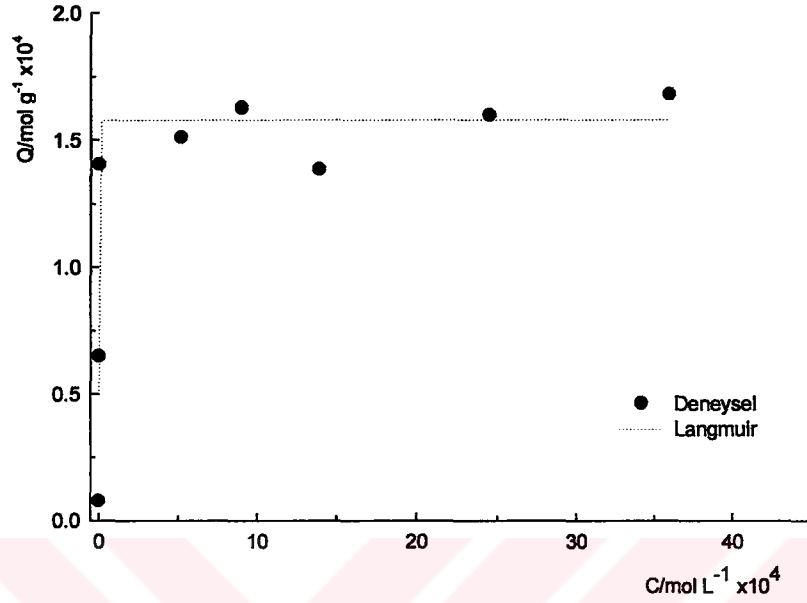
Şekil 3.11. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Fe^{3+} adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.6. Poliakrilamid-Bentonit'e ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Zn^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_d/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$	$C_d/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$
Poliakrilamid-Bentonit		Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit	
33.3	20.4	0.016	7.95
176.5	29.8	0.031	64.99
426.2	39.8	0.046	140.50
608.4	40.3	512.3	151.10
1246.0	40.1	902.3	162.70
1570.0	45.3	1390.0	138.60
2058.0	47.2	2448.0	159.80
2286.0	49.0	3594.0	167.90
3595.0	45.2		



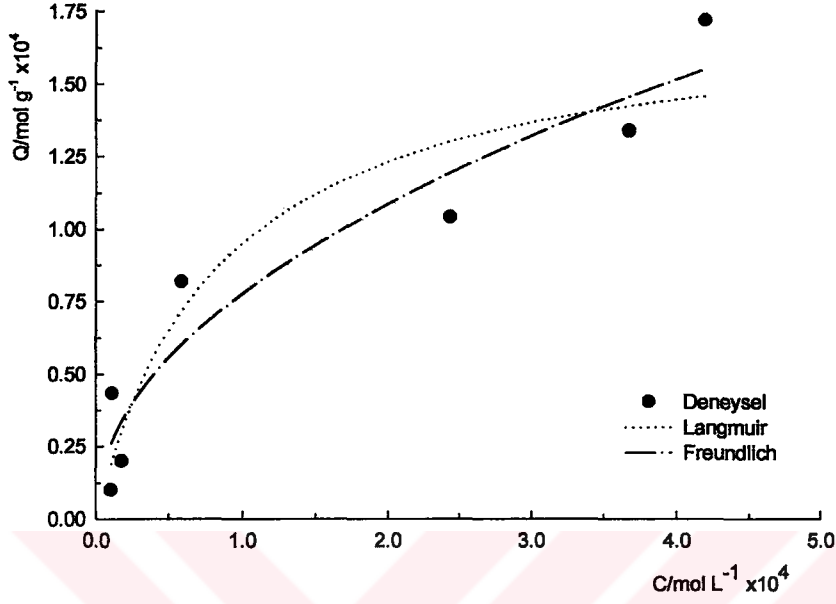
Şekil 3.12. Poliakrilamid-Bentonit'e Zn^{+2} adsorpsiyon izotermi



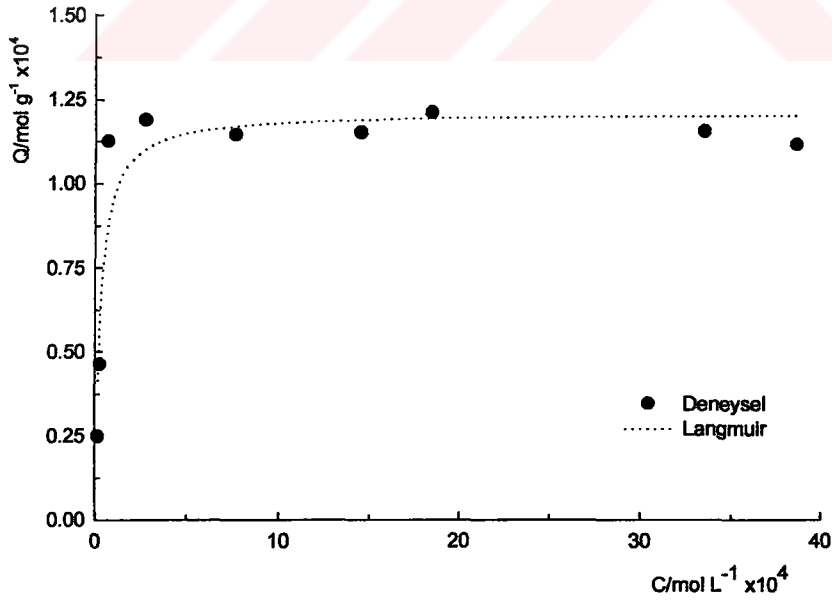
Şekil 3.13. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e Zn^{2+} adsorpsiyon izotermi (Freundlich izotermi uyumlu olmadığından ilgi izoterm verilmemiştir)

Çizelge 3.7. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentoni-fitik asit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_d/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$	$C_d/mol.L^{-1} \times 10^6$	$Q/mol.g^{-1} \times 10^6$
Poliakrilamid-Bentonit		Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit	
10.3	10.0	14.2	24.9
17.4	20.0	23.5	46.3
11.1	43.3	65.2	112.6
58.5	81.9	274.4	118.9
243.7	104.1	765.6	114.4
367.4	133.7	1449.0	115.2
419.6	171.9	1844.0	121.1
		3349.0	115.6
		3862.0	111.7



Şekil 3.14. Poliakrilamid-Bentonit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon izoterminin grafiksel gösterimi



Şekil 3.15. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e UO_2^{2+} adsorpsiyon izoterminin grafiksel gösterimi (Freundlich izoterminin uyumlu olmadığından ilgili izoterm verilmemiştir)

Çizelge 3.8. Poliakrilamid-Bentonit'e metal adsorpsiyonu için bulunan Langmuir ve Freundlich parametreleri ve ilgili denklemlere uyumu

Metal	Langmuir			Freundlich			
	X_m (mol.g ⁻¹)	K (Lmol ⁻¹)	r^*	a	β	r^*	n
Fe ³⁺							
2 saat	7.63x10 ⁻⁵	538.0	0.988	1.55 x10 ⁻³	0.606	0.947	6
24 saat	2.26 x10 ⁻⁴	344.3	0.934	3.76 x10 ⁻³	0.609	0.935	7
48 saat	3.35 x10 ⁻⁴	215.1	0.997	8.43 x10 ⁻³	0.723	0.996	7
#Zn ²⁺	4.73x10 ⁻⁵	12.1x10 ³	0.997	1.42 x10 ⁻⁴	0.180	0.957	9
#UO ₂ ²⁺	1.93x10 ⁻⁴	7.97x10 ³	0.935	1.3 x10 ⁻²	0.560	0.895**	7

* anlamlı korelasyon p<0.01

** anlamsız korelasyon p>0.01

adsorpsiyon süreleri 2 saattir

Çizelge 3.9. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e metal adsorpsiyonu için bulunan Langmuir ve Freundlich parametreleri ve ilgili denklemlere uyumu

Metal	Langmuir			Freundlich			
	X_m (mol.g ⁻¹)	K (Lmol ⁻¹)	r^*	a	β	r^*	n
#Fe ³⁺	1.31x10 ⁻⁴	1027.4	0.991	12.42	0.013	0.904	11
#Zn ²⁺	1.65x10 ⁻⁴	2.33x10 ⁴	0.997	3.29x10 ⁻⁴	0.110	0.649**	8
#UO ₂ ²⁺	1.14x10 ⁻⁴	6.63x10 ⁵	0.999	0.46	0.210	0.789	9

* anlamlı korelasyon p<0.01

** anlamsız korelasyon p>0.01

adsorpsiyon süreleri 2 saattir

Çizelge 3.8. ve 3.9. incelendiğinde PAA-B'de Zn²⁺, PAA-B-FA'de UO₂²⁺ izotermine Freundlich izotermi uygulandığında istatistiksel olarak uyum bulunamamıştır (p>0.01). Fe³⁺ adsorpsiyonunda 2, 24 ve 48 saat için bulunan Langmuir parametreleri karşılaştırıldığında zamanla adsorpsiyon arttığından, X_m değerleri de beklendiği gibi artmakta ancak 24 ve 48 saatler için bulunan değerler yaklaşık aynı kalmaktadır. Buna paralel olarak, artan zamanla K değerlerinin küçülmesi adsorpsiyonun büyük kısmının ilk 2 saatte tamamlanıyor olduğunu göstermektedir. Nitekim PAA-B-FA'e Fe³⁺ adsorpsiyonu incelendiğinde bulunan X_m değeri PAA-B için bulunandan yaklaşık 50 kat büyük olup, adsorpsiyon 2 saatte tamamlanmaktadır.

Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} için bulunan Langmuir parametreleri karşılaştırıldığında hem Fe^{3+} hem de Zn^{2+} için bulunan X_m değerlerinin PAA-B-FA>PAA-B olduğu, UO_2^{2+} için ise yaklaşık aynı kaldığı bulunmuştur. Tüm iyonlarda PAA-B-FA için bulunan K değerlerinin PAA-B için bulunandan büyük olması, PAA-B yapısına katılan FA'in adsorpsiyon istemliliğini artırdığını açıklamaktadır.

Adsorplanan iyonla ilgili ve adsorplayıcının heterojenlik derecesine bağlı adsorpsiyon enerjisi ile ilgili olan Freundlich parametreleri arasında adsorplayıcılar açısından anlamlı bir karşılaştırma yapılamamaktadır (Polyzopoulos ve ark., 1984 ve Gianfreda ve ark., 1991). $0 < \beta < 1$ değeri adsorplanan miktarın adsorplananın artan derişimi ile bağlı azalmasının bir ölçüsüdür (Dousset ve ark., 1994)

3.5. Adsorplanan Türlerin Geri Kazanımı

PAA-B ve PAA-B-FA yapılarına adsorplanmış metallerin 5 mL 1 M HCl ile geri kazanımlarının metal iyonlarına göre dağılımı Çizelge 3.10'da sunulmuştur.

Çizelge 3.10. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit yapılarına adsorplanmış olan metallerin 1 M HCl geri kazanım sonuçları

Metal	% Geri Kazanım	
	PAA-B	PAA-B-FA
Zn^{2+}	76.7	87.6
Fe^{3+}	71.2	80.5
UO_2^{2+}	26.4	45.7

Geri kazanım % lerinin her iki adsorplayıcı içinde $Zn^{2+} > Fe^{3+} > UO_2^{2+}$ sıralamasında olduğu bulunmuştur. Metaller için % geri kazanımları sıralamasının her iki adsorplayıcı için de aynılığı ve % geri kazanımların adsorplayıcılar açısından PAA-B-FA>PAA-B olması, oluşturulan PAA-B-FA yapısının kullanım avantajı sağlayacağını göstermektedir.

3.6. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asitin Depolanabilirlik ve Tekrar Kullanılabilirlik Özellikleri

PAA-B-FA yapısının adsorplama özelliğinin zamanla değişimi yani oluşturulan yapının kararlılığı bu yapıların hazırlanmasını ve izleyen bir hafta aralıklı 4 hafta boyunca Fe^{3+} adsorpsiyonundaki değişim izlenerek ölçülmüştür. PAA-B için böyle bir çalışma yapılmasına gerek duyulmamıştır bunun nedeni PAA-B'in çalışma süresince kullanılmış olmasıdır. Depolanabilirlik ile ilgili sonuçlar Çizelge 3.11'de sunulmuştur.

Aynı bir PAA-B ve PAA-B'in örneklerinin adsorpsiyon için yeniden kullanılabilirliği (rejenerasyon) Fe^{3+} adsorpsiyonundaki değişimin 5 kez izlenmesiyle ölçülmüştür. Bunlarla ilgili sonuçlar Çizelge 3.12-3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'in depolanabilirlik sonuçları

Geçen Süre	* $C_i Fe^{3+} molL^{-1} \times 10^6$	$C_d Fe^{3+} molL^{-1} \times 10^6$	% adsorpsiyon
Başlangıç	2963	1920	35.2
1 hafta sonra	3518	2423	31.1
2 hafta sonra	3659	2759	24.6
3 hafta sonra	3848	2882	25.1
4 hafta sonra	3139	2073	33.9
Ortalama	3425±328	2411±418	30.0±4.9

* Fe^{3+} için başlangıç derişimindeki farklılık adsorplanan FA'in hazırlanan PAA-B-FA örneklerine göre küçük farklılıklar gösteriyor olması ve ilgi derişimlerin adsorplanan FA ile stokiyometrik ilişkisi nedenlidir ($n_{FA}/n_{Fe}=1/6$).

Çizelge 3.11'de verilen ortalama % adsorpsiyon ile başlangıçtan 4 hafta sonra herbir örnek için bulunan % adsorpsiyon arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır (değerlerden hiç biri aykırı değildir, $p<0.05$, Q testi). Bu ise adsorplayıcının Fe^{3+} için adsorplama özelliğinin ilgilenilen süre içerisinde değişmediğini göstermektedir.

Çizelge 3.12. Poliakrilamid-Bentonit'in tekrar kullanılabilirlikleri

Kullanım	$C_i \text{ Fe}^{3+} \text{ molL}^{-1} \times 10^6$	$C_d \text{ Fe}^{3+} \text{ molL}^{-1} \times 10^6$	% adsorpsiyon
1. kullanım	2239	1673	25.3
2. kullanım	2239	1621	27.6
3. kullanım	2239	1563	30.2
4. kullanım	2239	1440	35.7
5. kullanım	2239	1572	29.8
Ortalama	2239	1574±87	29.7±3.9

Çizelge 3.13. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'in tekrar kullanılabilirlikleri

Kullanım	$C_i \text{ Fe}^{3+} \text{ molL}^{-1} \times 10^6$	$C_d \text{ Fe}^{3+} \text{ molL}^{-1} \times 10^6$	% adsorpsiyon
1. kullanım	2963	1920	35.2
2. kullanım	2963	2036	31.3
3. kullanım	2963	2169	26.8
4. kullanım	2963	2029	31.5
5. kullanım	2963	2083	29.7
Ortalama	2963	2047±90	30.9±3.0

PAA-B ve PAA-B-FA'in tekrar kullanılabilirliği 5 kullanım için yaklaşık aynı olup ~%30 değerindedir ve ortalamalar ile maddeler için bulunan her bir değer arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır (aykırı değer testi, Q, $p < 0.05$). Bu sonuçlar ise hem PAA-B hem de PAA-B-FA'in iyi bir adsorplayıcı için gerekli özelliklerden olan tekrar kullanılabilirlik özelliğini de sağladığını göstermektedir.

3.7. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi ve Termodinamik Büyüklükler

Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi ve bulunan termodinamik parametreler B ve PAA-B'e fitik asit adsorpsiyonu için Çizelge 3.14'de, PAA-B ve PAA-B-FA'e metal adsorpsiyonu için ise Çizelge 3.15-3.16'da sunulmuştur.

Çizelge 3.14. Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit'e fitik Asit adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler

	5 °C	40 °C	$K(Lmol^{-1})$	$\Delta G^0(kJmol^{-1})$	$\Delta H^0(kJmol^{-1})$	$\Delta S^0(Jmol^{-1}K^{-1})$
	$C_d molL^{-1} \times 10^6$	$C_d molL^{-1} \times 10^6$				
B	4309.4	4394.9	2.98×10^4	-25.54	0.41	87.1
PAA-B	4069.5	4158.9	1.45×10^3	-18.04	0.45	61.9

B ve PAA-B'e FA adsorpsiyonu için adsorpsiyon enerjisi ile ilgili K parametresinin büyüklüğüne bağlı olan adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0) beklendiği gibi negatif ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu açıklamaktadır. Nicelik açısından ise FA'in B'e adsorpsiyonunun PAA-B'e göre daha istemli olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) her iki yapı içinde yaklaşık aynı nicelikte ve pozitif olup adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Bulunan adsorpsiyon entropilerinin (ΔS^0) her iki yapı için de pozitif oluşu adsorpsiyon sonucu düzensizliğin arttığını açıklamaktadır.

Çizelge 3.15. Poliakrilamid-Bentonit'e metal adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler

	5 °C	40 °C	$K(Lmol^{-1})$	$\Delta G^0(kJmol^{-1})$	$\Delta H^0(kJmol^{-1})$	$\Delta S^0(Jmol^{-1}K^{-1})$
	$C_d molL^{-1} \times 10^6$	$C_d molL^{-1} \times 10^6$				
Fe ³⁺	1133.9	539.3	538.0	-15.58	-15.4	-3.0
Zn ²⁺	1083.1	976.9	12.1×10^3	-23.30	-2.1	71.1
UO ₂ ²⁺	95.9	11.9	7.97×10^3	-22.30	-43.2	-70.1

Çizelge 3.16. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e metal adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve hesaplanan termodinamik büyüklükler

	5 °C	40 °C	$K(Lmol^{-1})$	$\Delta G^0(kJmol^{-1})$	$\Delta H^0(kJmol^{-1})$	$\Delta S^0(Jmol^{-1}K^{-1})$
	$C_d molL^{-1} \times 10^6$	$C_d molL^{-1} \times 10^6$				
Fe ³⁺	1639.3	171.4	1027.4	-17.2	-46.7	-99.0
Zn ²⁺	341.5	60.1	2.33×10^4	-24.9	-35.9	-36.9
UO ₂ ²⁺	4.1	120.2	6.63×10^5	-33.2	69.9	346.0

PAA-B ve PAA-B-FA'e metal adsorpsiyonu için adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0) beklendiği gibi tüm adsorpsiyonlar için negatiftir. İstemlilik açısından ise PAA-B için $UO_2^{2+} > Zn^{2+} \approx Fe^{3+}$, PAA-B-FA için ise $UO_2^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+}$

sıralamasındadır. ΔG^0 'in iki yapı açısından karşılaştırılmasında ise istemlilik PAA-B-FA lehinedir. ΔH^0 'nin değerleri PAA-B için tüm metal iyonlarında negatif ve olayın ekzotermik, PAA-B-FA için ise yalnızca UO_2^{2+} için pozitif ve endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entropileri ise değişkenlik göstermektedir.

3.8. Adsorplayıcıların Seçiciliği

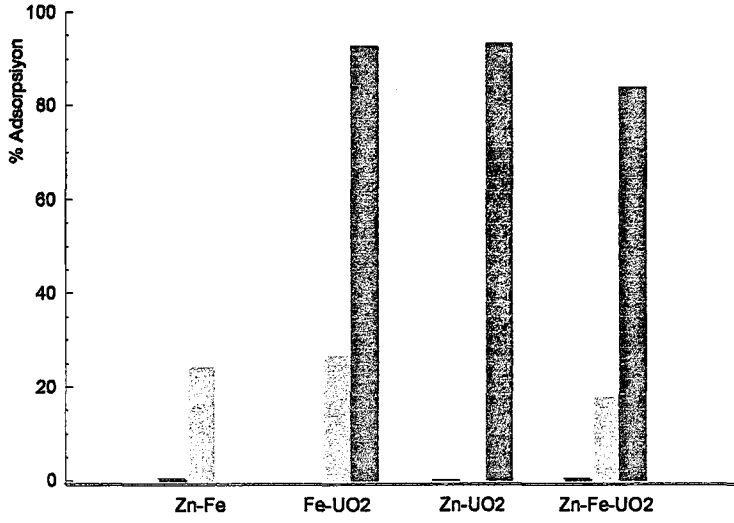
PAA-B ve PAA-B-FA'in ilgi metal iyonları için seçicilikleri bunların ikili ve üçlü kombinasyonları için araştırılmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 3.17'de sunulmuştur. Bulunan sonuçlar ayrıca Şekil 3.16-3.17'de nicelik olarak kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.17. Poliakrilamid-Bentonit ve Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e metal adsorpsiyonunda % adsorpsiyon değerleri

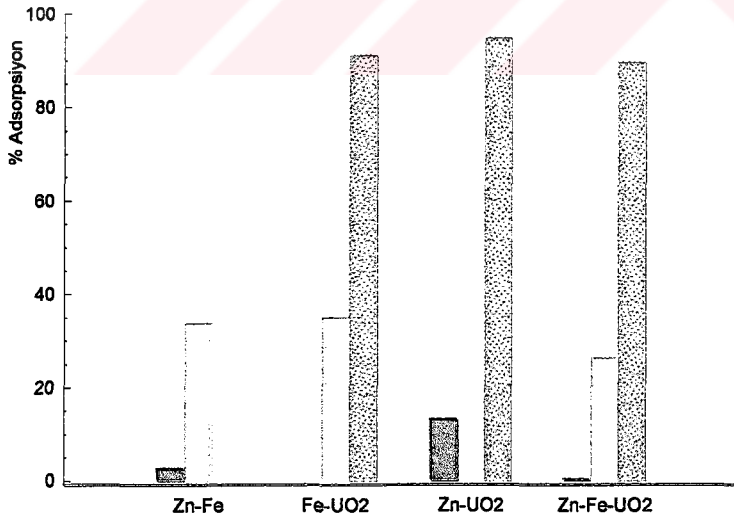
Metal iyonları	% Adsorpsiyon (Bağıl seçicilik)*	
	PAA-B	PAA-B-FA
Fe^{3+}	24.1 (100)	33.8 (93.3)
Zn^{2+}	0.0	2.4 (6.6)
Fe^{3+}	26.4 (22.2)	35.0 (27.8)
UO_2^{2+}	92.5 (77.8)	91.1 (72.2)
Zn^{2+}	0.0	13.0 (12.1)
UO_2^{2+}	93.1 (100)	94.7 (87.9)
Fe^{3+}	17.6 (17.4)	26.3 (22.7)
Zn^{2+}	0.0	0.0
UO_2^{2+}	83.8 (82.6)	89.5 (77.3)

* Adsorplayıcıya adsorplanan toplam iyon miktarının yüzdesi

Çizelge 3.17'de görüldüğü gibi adsorpsiyon her iki adsorplayıcıda da miktar ya da bağıl seçicilik açısından UO_2^{2+} lehinedir. Bu seçici davranış UO_2^{2+} iyonlarının adsorplayıcı yüzeydeki negatif merkezlere iyonik ilgisi ile açıklanabilir. Zn^{2+} , kombinasyonların tümünde adsorplayıcılara adsorplanmamaktadır. Bu ise ancak Zn^{2+} ve Fe^{3+} için iyonik yarıçapların farklılığı ile açıklanabilir (iyonik yarıçaplar Zn^{2+} için 0.74, Fe^{3+} ise 0.64 Å'dir (CRC Handbook, 1992).



Şekil 3.16. Poliakrilamid-Bentonit'in Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının farklı kombinasyonlarındaki seçiciliği



Şekil 3.17. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'in Fe^{3+} , Zn^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının farklı kombinasyonlarındaki seçiciliği

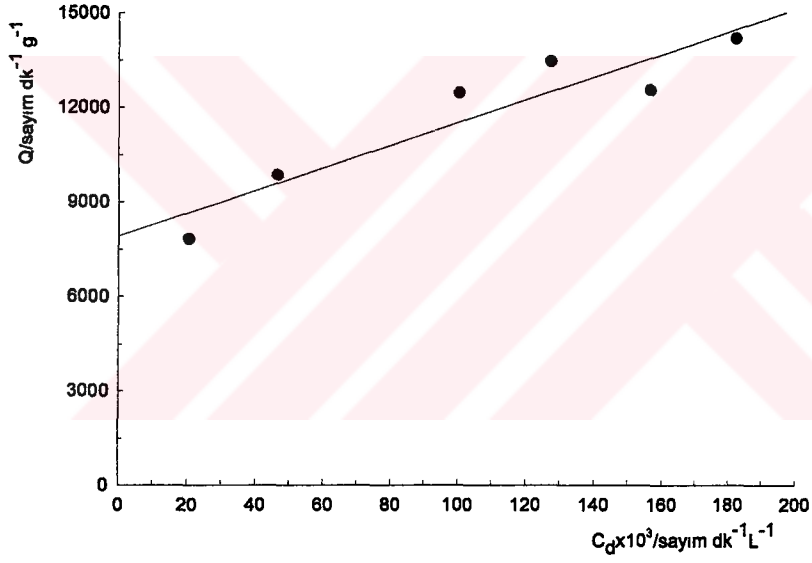
3.9. Kayaç Çözeltisinden Adsorpsiyon

Kayaç çözeltisi çalışmasında, çözelti sayımından bulunan spektrumların (Şekil 1.12) doğal U ve Th kayaç örnekleri için verilen spektrumlarla (Adams ve ark, 1970) karşılaştırılması ile saptanan ve aşağıda çizelgeleri verilen radyoaktif elementlerin adsorpsiyonları araştırılmıştır. İlgili iyonlar için adsorpsiyon izotermi, derişim ve adsorplanan miktarlar aktivite cinsinden ifade edilerek oluşturulmuştur. Tanımlanabilen elementlerle ilgili aktiviteleri de içeren, 1-2700 keV enerji aralığındaki (tam skala) ölçülen aktiviteler için de adsorpsiyon miktarları saptanarak ilgili enerji aralığındaki adsorpsiyon da değerlendirilmiştir.

PAA-B'e ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{226}Ra , ^{228}Ac elementleri ve tam skala sayımlar için adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.18-3.22 ve ilgili izotermi Şekil 3.18-3.22'de, aynı türlerin PAA-B-FA'e ilgili verileri Çizelge 3.23-3.27, izotermi ise Şekil 3.23-3.27'da sunulmuştur.

Çizelge 3.18. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{212}Pb adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

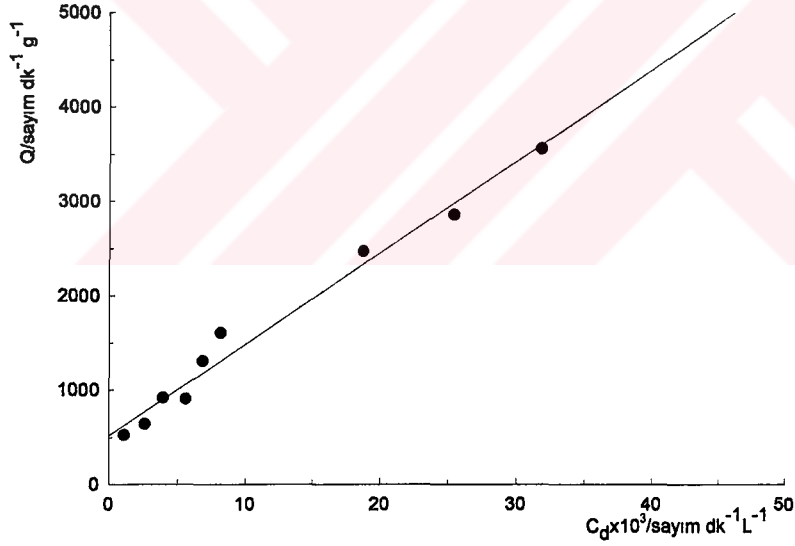
$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
28.2	20.4	7824
56.4	46.5	9848
112.8	100.3	12446
141.0	127.5	13450
169.2	156.6	12534
197.5	182.3	14186



Şekil 3.18. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{212}Pb adsorpsiyon izotermi

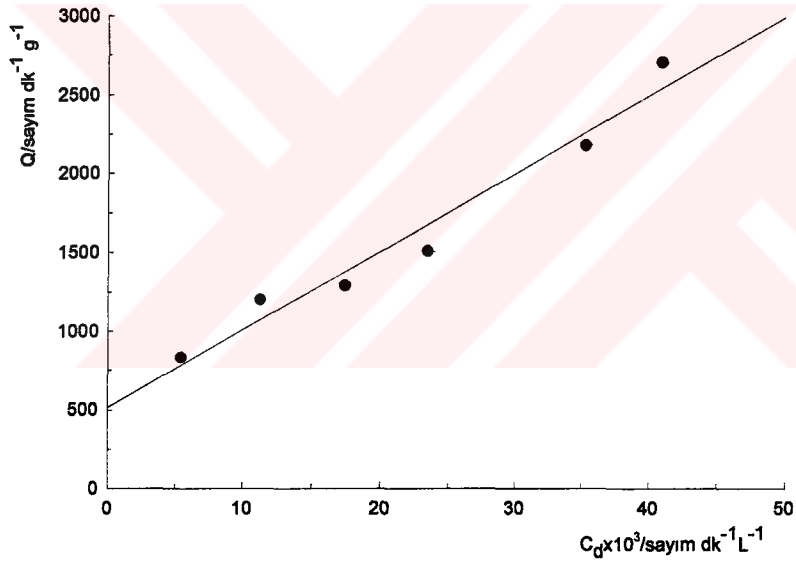
Çizelge 3.19. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{208}Tl adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
1.6	1.1	525
3.3	2.6	640
4.9	4.0	916
6.5	5.6	904
8.1	6.8	1308
9.8	8.2	1608
21.2	18.7	2470
28.3	25.4	2860
35.4	31.8	3558

Şekil 3.19. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{208}Tl adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.20. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{226}Ra adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

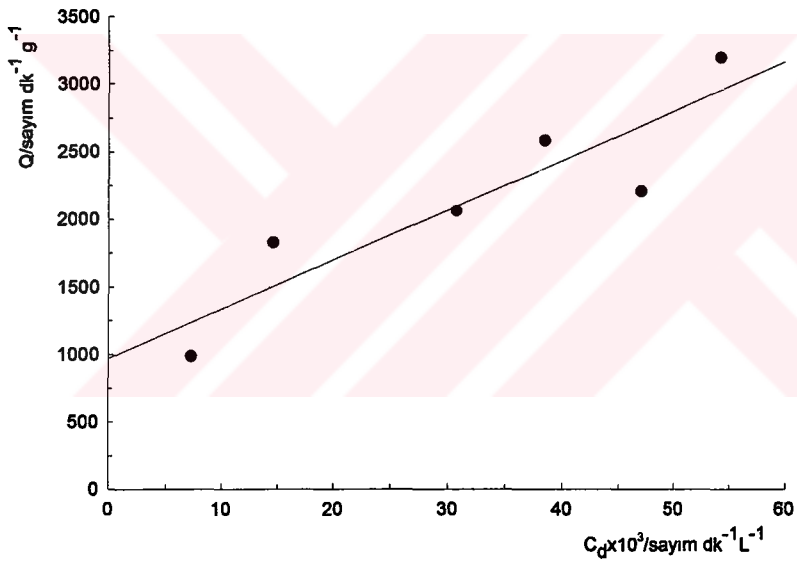
$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
6.2	5.4	830
12.5	11.3	1198
18.7	17.4	1290
25.0	23.5	1510
37.4	35.3	2178
43.7	41.0	2704



Şekil 3.20. Poliakrilamid-Bentonit'e ^{226}Ra adsorpsiyon izotermi

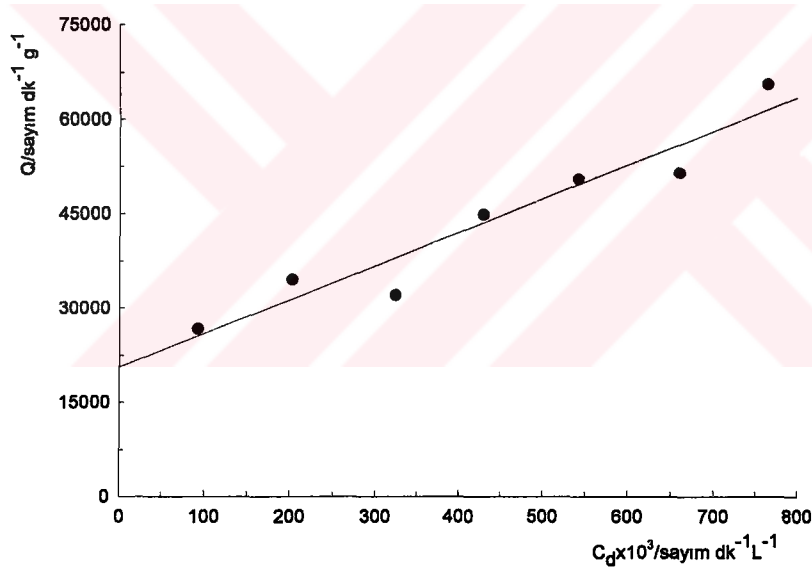
Çizelge 3.21. Poliakrilamid-Bentonit'e ²²⁸Ac adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

$C_0 \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	$C_d \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	Q (sayım dk ⁻¹ g ⁻¹)
8.2	7.2	984
16.4	14.6	1826
32.8	30.8	2062
41.1	38.5	2584
49.3	47.1	2206
59.5	56.3	3196

Şekil 3.21. Poliakrilamid-Bentonit'e ²²⁸Ac adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.22. Poliakrilamid-Bentonit'e tam skala sayımlardan yararlanarak yapılan adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

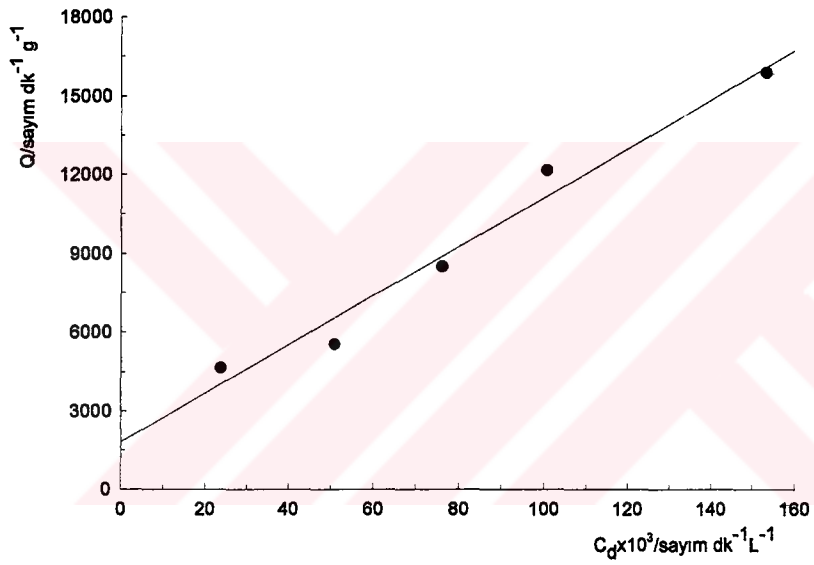
$C_0 \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	$C_d \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	Q (sayım dk ⁻¹ g ⁻¹)
118.5	91.9	26656
237.0	202.5	34468
355.6	323.6	32024
474.0	429.2	44808
592.5	542.1	50424
711.0	659.7	51376
829.5	764.0	65544



Şekil 3.22. Poliakrilamid-Bentonit'e tam skala adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.23. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{212}Pb adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

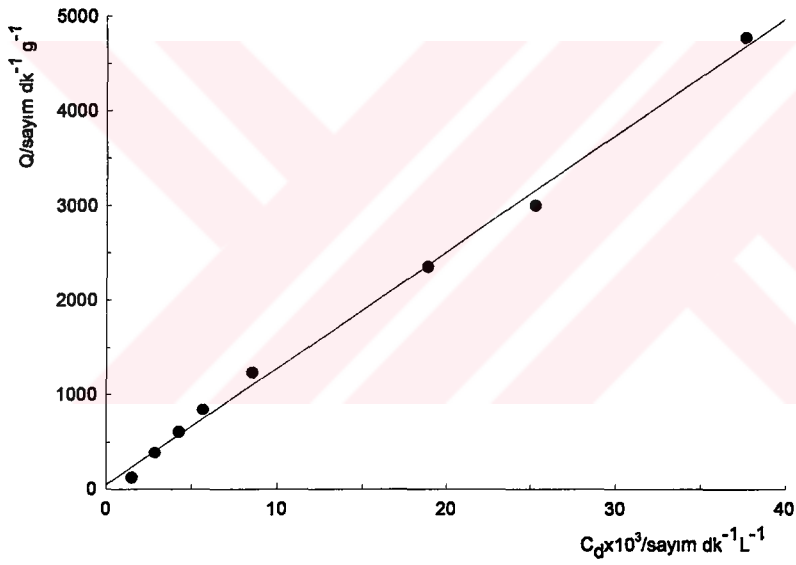
$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
28.2	23.6	4630
56.4	50.8	5544
84.6	76.1	8506
112.8	100.6	12152
169.2	153.3	15872



Şekil 3.23. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{212}Pb adsorpsiyon izoterminin grafiği

Çizelge 3.24. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{208}Tl adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

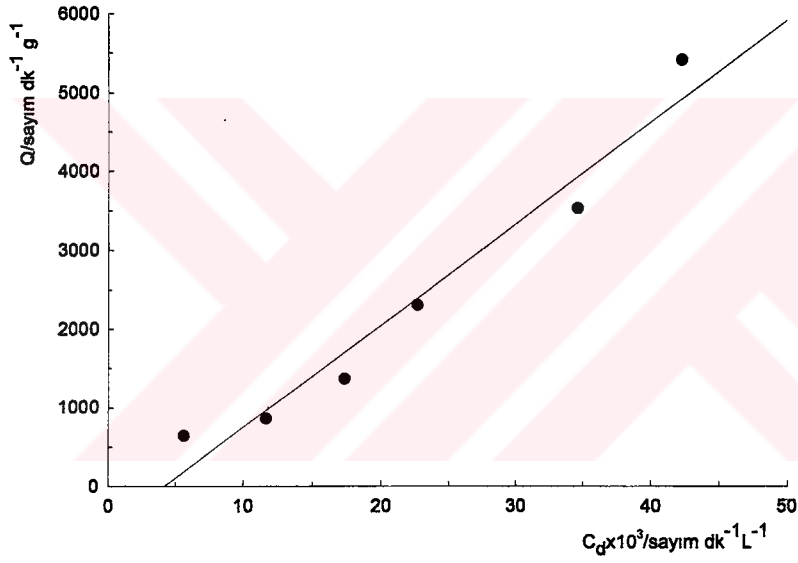
$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
1.6	1.5	120
3.3	2.9	384
4.9	4.3	606
6.5	5.7	840
9.8	8.6	1228
21.2	18.9	2350
28.3	25.3	2996
42.4	37.7	4768



Şekil 3.24. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{208}Tl adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.25. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{226}Ra adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

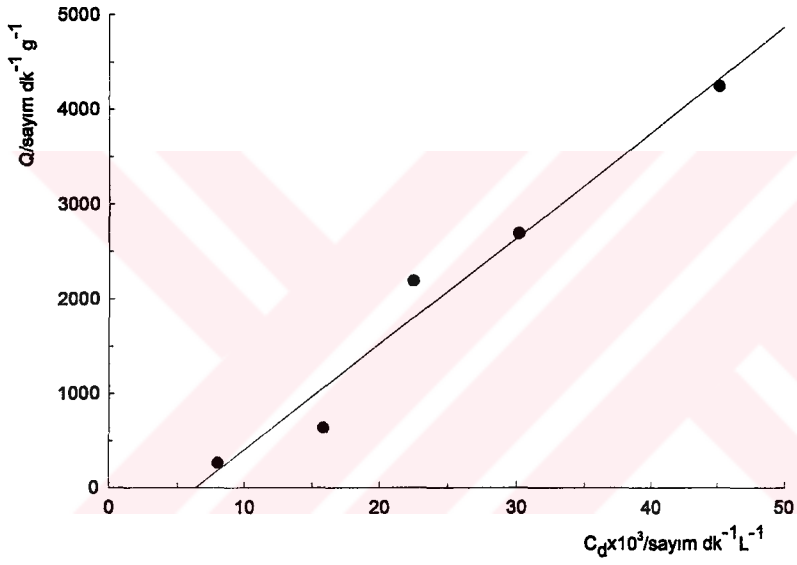
$C_0 \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım $\text{dk}^{-1}\text{L}^{-1}$)	Q (sayım $\text{dk}^{-1}\text{g}^{-1}$)
6.2	5.6	633
12.5	11.6	858
18.7	17.4	1358
25.0	22.7	2298
38.1	34.6	3518
47.7	42.2	5406



Şekil 3.25. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{226}Ra adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.26. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{228}Ac adsorpsiyonu ile ilgili sonuçlar

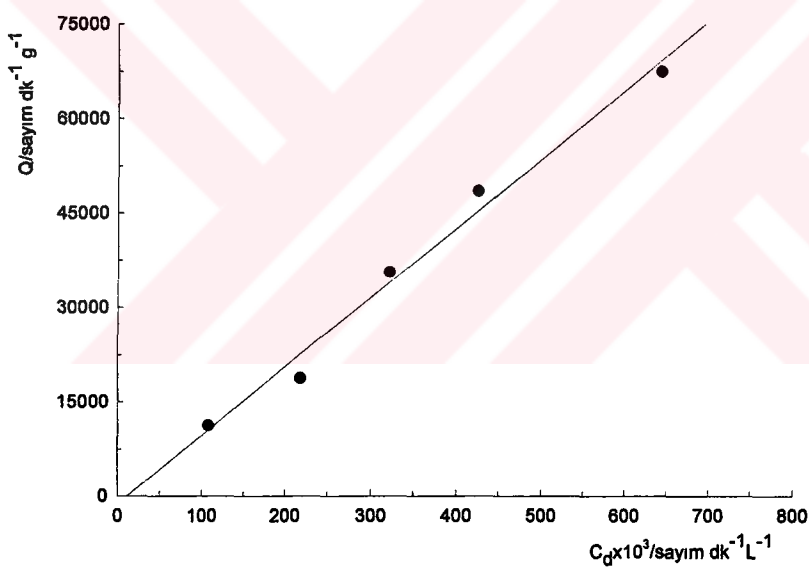
$C_0 \times 10^3$ (sayım dk $^{-1}$ L $^{-1}$)	$C_d \times 10^3$ (sayım dk $^{-1}$ L $^{-1}$)	Q (sayım dk $^{-1}$ g $^{-1}$)
8.2	8.0	261
16.5	15.8	630
24.7	22.5	2185
35.9	30.2	2692
49.3	45.1	4246



Şekil 3.26. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e ^{228}Ac adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.27. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e tam skala sayımlardan yararlanarak yapılan adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$C_0 \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	$C_d \times 10^3$ (sayım dk ⁻¹ L ⁻¹)	Q (sayım dk ⁻¹ g ⁻¹)
118.5	107.3	11244
237.0	218.2	18796
357.5	321.9	35553
474.0	425.6	48472
711.1	643.6	67432



Şekil 3.27. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik asit'e tam skala adsorpsiyon izotermi

Yukarıda verilen tüm izotermelerde görüldüğü gibi izoterm tipi tek tip olup doğrusaldır. Bu tip izotermeler Giles sınıflandırmasında 'C tip' olarak adlandırılmaktadır. İzoterm uygulanan doğrusallık testi ile bulunan doğru formülündeki eğim, dağılım katsayısını (K_d) vermektedir. Ancak izotermelerin Langmuir (doğrusallaştırılmamış) denkleminde uyumlulukları araştırıldığında, bu

izotermilerin Langmuir izotermi olarak da değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Langmuir'e uyumluluktan yararlanarak bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (X_m) de değerlendirilmiştir. PAA-B ve PAA-B-FA için bulunan K_d ve X_m değerleri Çizelge 3.28-3.29'da sunulmuştur.

Çizelge 3.28. Poliakrilamid-Bentonit'e kayaç çözeltisinden adsorpsiyon için bulunan parametreler ve izotermilerin doğrusallık ve Langmuir denklemine uyumu

İzotop	$K_d \text{ Lg}^{-1} \times 10^3$	r^*	Langmuir		n^s
			$X_M \text{ sayım dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$	r^*	
^{226}Ra	49.5	0.982	5500	0.945	6
^{212}Pb	35.8	0.935	16176	0.970	6
^{228}Ac	36.6	0.904**	3723	0.904**	6
^{208}Tl	97.0	0.989	3667	0.826	9
Tam skala sayım	53.4	0.961	80147	0.883	7

* anlamlı korelasyon $p < 0.01$

** anlamsız korelasyon $p > 0.01$

^s izotermelerde yer alan sonuç sayısı

Çizelge 3.29. Poliakrilamid-Bentonit-Fitik Asit'e kayaç çözeltisinden adsorpsiyon için bulunan parametreler ve izotermilerin doğrusallık ve Langmuir denklemine uyumu

İzotop	$K_d \text{ Lg}^{-1} \times 10^3$	r^*	Langmuir		n^s
			$X_M \text{ sayım dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$	r^*	
^{226}Ra	129.1	0.978	6783	0.994	6
^{212}Pb	93.0	0.985	59722	0.978	5
^{228}Ac	112.0	0.984	9717	0.971	5
^{208}Tl	123.0	0.998	22659	0.997	8
Tam skala sayım	109.0	0.993	45.1×10^6	0.992	5

* anlamlı korelasyon $p < 0.01$

^s izotermelerde yer alan sonuç sayısı

PAA-B'e ^{228}Ac adsorpsiyonu ile ilgili izoterm dışında tüm ilgi izotermi için doğrusallık ve Langmuir'e uyumluluk ile ilgili istatistiksel testler bu işlemlerden bulunan regresyon katsayılarının anlamlı olduğunu göstermiştir ($p < 0.01$). K_d değerlerinin PAA-B için $^{208}\text{Tl} > ^{226}\text{Ra} > ^{228}\text{Ac} > ^{212}\text{Pb}$, PAA-B-FA için ise $^{226}\text{Ra} > ^{208}\text{Tl} > ^{228}\text{Ac} > ^{212}\text{Pb}$ sıralamasında olduğu bulunmuştur. Tüm ilgi elementler ve tam skala sayımlar için bulunan K_d değerleri PAA-B-FA > PAA-B şeklindedir.

Langmuir denkleminden bulunan X_m değerleri kıyaslandığında tüm ilgi adsorplananlar için, PAA-B-FA yapısı için bulunan değerler PAA-B için bulunan değerlerden büyüktür. Tam skala sayım için bulunan yaklaşık 500 katlık büyüme oldukça çarpıcıdır.

3.10. Anyon Değiştirici Reçineden Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Eu^{3+} Metal İyonlarının Saflaştırılması

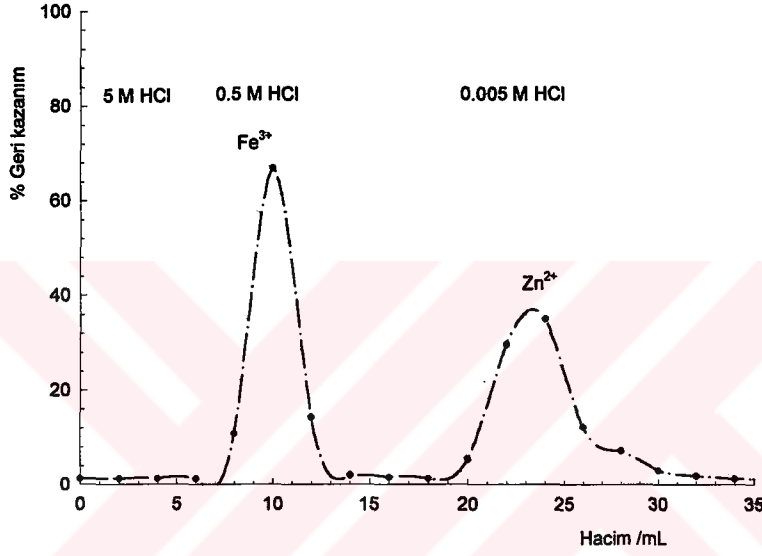
İnsan için yaşamsal önemli eser elementlerin mineral metabolizmalarının kararlı izotop izleyicilerle araştırılmasında, ilgi biyolojik örnekteki izotopik zenginleşmenin izlenebilmesi için bu elementlerin saflaştırılması işlemleri oldukça önem taşır. Burada Kraus, 1953 tarafından anyon değiştirici reçine kullanımı ile Fe ve Zn saflaştırılması için verilen yöntemin uygulanması ile Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Eu^{3+} 'un (örnek nadir toprak element) saflaştırılabilirliği araştırılmıştır.

İçerisinde 0.1-1.0 mg aralığında Fe^{3+} ve Zn^{2+} ile herbiri 0.1 mg Eu^{3+} içeren çözeltilerden 1 g anyon değiştirici kullanılarak Kraus tarafından verilen yöntemle saflaştırılabilirliği ile ilgili sonuçlar Çizelge 3.30'da sunulmuştur. Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonları için 5, 0.5 ve 0.005 M HCl yıkayıcı çözeltilerindeki kazanımları Şekil 3.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.30. Eu^{3+} 'un 0.1 mg'ı ve değişen Fe^{3+} ve Zn^{2+} içeren örneklerin anyon değiştirici reçine kullanımı ile saflaştırılmasında farklı yükleme ve sıyırma çözeltilerindeki davranışı

Yüklenen Zn^{2+} ve Fe^{3+} miktarları, mg	9 M HCl		9 M HCl'de % Eu^{3+}	0.5 M HCl'de % Fe^{3+}	0.005 M HCl'de % Zn^{2+}
	% Fe^{3+}	% Zn^{2+}			
0.1	0.0	0.0	100.0	99.2	97.3
0.3	0.0	0.0	100.0	100.0	101.2
0.4	0.0	0.0	100.0	95.4	98.3
0.5	0.0	0.0	100.0	98.6	99.2
0.6	8.5	0.0	100.0	87.3	99.5
1.0	20.5	8.0	100.0	75.4	91.3

0.1-0.5 mg Fe ve Zn içeren çözeltilerden ilgi sıyırma çözeltilerle (kolon yatak hacminin 5 katı miktar kullanıldığında, Şekil 3.28) yaklaşık tüm Fe ve Zn geri kazanılmaktadır. “Eu³⁺” ise kolona tutunmamakta ve yükleme çözeltisi ile gelmektedir. Kraus tarafından verilen yöntem gerçek örneklere uygulandığında diğer metaller 5 M HCl ile uzaklaştırılmaktadır. Çizelgede gösterilmeyen bu



Şekil 3.28. Anyon değiştirici reçineden Zn²⁺, Fe³⁺, ve Eu³⁺ metal iyonlarının saflaştırılması işleminde ilgi metallerin 0.5 ve 0.005M HCl ile geri kazanımı

yıkayıcı çözeltideki ilgi elementlerin miktarları ölçüm limitlerinin altında bulunmuştur. Ön denemesi sadece ilgi elementleri içeren çözeltiler için yapılan bu saflaştırma işlemi, Fe ve Zn içeriği bilinen gerçek örneklere de (kül hale getirilmiş gayta örneklerinin çözündürülmesi ile hazırlanan) uygulanmıştır. 0.1 ve 0.2 g kül örnekten hazırlanan (Fe ve Zn'nun 0.1 ve 0.2 mg'larını içeren) çözeltilerden de %100 saflaştırma gerçekleştirilmiştir. Fe, Zn ve Eu için anyon değiştirici kullanılarak denenen bu işlem, bu çalışmanın temelini oluşturan PAA-B ve PAA-B-FA için uygulanamamıştır. Fe ve Zn için adsorpsiyon özellikleri ve yalnızca 1M HCl ile geri kazanımları araştırılmıştır. Ayrıntı geri kazanım çalışmaları ile ilgili araştırma sürdürülecektir. Eu³⁺ analizleri için ise bölümde kullanılan FAAS'nin teknik olanakları yeterli değildir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen bulgular bir önceki bölümde ayrıntılı olarak tartışılmış, sonuçlar ise aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Adsorpsiyonda kullanılan adsorplayıcıların FT-IR spektrumları alınmış, oluşturulan PAA-B-FA ve B-FA yapılarında FA'nın bağlanma mekanizması araştırılmıştır. FA'nın P-O-H üzerinden bağlandığı spektrumda oluşan ve kaybolan piklerden analizlemiştir.
- PAA, B ve PAA-B yapılarına FA adsorpsiyonu yapılmış ve PAA'e FA adsorpsiyon izoterminin Giles sınıflandırılmasında S tipi olduğu, B ve PAA-B'nin ise Langmuir izoterm tipine (L-tipi)uyduğu bulunmuştur. PAA-B ve B ile ilgili izotermlden X_M ve K değerleri bulunmuştur. B ve PAA-B'e FA adsorpsiyonu için X_M ve K değerlerinin B>PAA-B sırasında olduğu saptanmıştır. Yine aynı izotermlden Freundlich denkleminde uygulanarak Freundlich sabitleri olan a ve β değerleri bulunmuştur.
- PAA-B ve PAA-B-FA yapılarına metal adsorpsiyonu çalışılmış ve bu adsorpsiyon izotermlden Langmuir izoterm tipine uyduğu bulunmuştur. Langmuir denkleminde türetilen parametreler doğrultusunda PAA-B için maksimum adsorpsiyon kapasitesi X_M 'in $Fe^{3+}>Zn^{2+}>UO_2^{2+}$ şeklinde PAA-B-FA da ise $Zn^{2+}>Fe^{3+}>UO_2^{2+}$ şeklinde olduğu bulunmuştur. Yine aynı denklemlerden denge sabiti ile ilgili olan K sabitlerinin PAA-B için $UO_2^{2+}>Zn^{2+}>Fe^{3+}$ ve PAA-B-FA için de $UO_2^{2+}>Zn^{2+}>Fe^{3+}$ sıralamasında olduğu bulunmuştur. Aynı izotermlden Freundlich denkleminde uygulanarak denkleme uyan izotermlden için Freundlich sabitleri a ve β bulunmuştur.
- Kullanılan adsorplayıcılara tutturulan maddelerin farklı sıcaklıklarda ki adsorpsiyonları incelenerek, izotermlden bulunan değerler yardımıyla termodinamik değerler bulunmuştur.
- Farklı sıcaklıklarda adsorplayıcılara metal adsorpsiyonu çalışılmış ve bulunan değerlerden yararlanarak türetilen termodinamik değerlerden PAA-B'e metal adsorpsiyonunun ΔH^0 değerlerinden üç metal iyonu için adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, ΔS^0 değerinin ise Zn^{2+} hariç diğer metaller için negatif, ΔG^0 değerlerinin ise her metal için negatif olması da adsorpsiyonun

kendiliğinden olduğunu göstermektedir. PAA-B-FA için ise UO_2^{2+} adsorpsiyonunun endotermik olduğu, ΔS^0 değerinin pozitif olduğu bulunmuştur. Diğer iki metal için ise adsorpsiyon ekzotermik ve ΔS^0 değerleri de negatif bulunmuştur. Her üç metal için ΔG^0 değerleri negatif bulunmuştur.

- Hazırlanan PAA-B-FA yapısının depolanabilme özelliği araştırılmış ve 5 hafta bekletildikten sonra adsorpsiyonda azalma olmadığı bulunmuştur.
- Kullanılan yapılar olan PAA-B ve PAA-B-FA için tekrar kullanım özellikleri araştırılmış ve her kullanımda adsorplanan miktarlarda belirgin bir azalma olmadığı saptanmıştır.
- Metal adsorpsiyonunda kullanılan yapılardan metallerin geri kazanım koşulları 5 mL 1M HCl ile incelenmiş ve geri kazanımlarının PAA-B ve PAA-B-FA için $Zn^{2+} > Fe^{3+} > UO_2^{2+}$ sırasında olduğu bulunmuştur.
- Adsorpsiyonda kullanılan metallerin aynı çözeltide ikili ve üçlü kombinasyonları yapılmış, PAA-B ve PAA-B-FA için seçiciliğin $UO_2^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+}$ sıralamasında olduğu bulunmuştur.
- Radyoaktif içeriği yüksek olan kayaktan özütlenmiş çözeltiden ilgili yapılara adsorpsiyon yapılmış kayaç içeriği piklerin analizi ile bulunarak ilgili elementlerin izotermi çıkarılmıştır. Adsorpsiyon izotermi Giles sınıflandırmasında C tipi izoterm sınıfına uyduğu bulunmuş, bu izotermi dağılım katsayısı K_d türetilmiştir. Bulunan bu K_d değerlerinin PAA-B için $^{208}Tl > ^{226}Ra > ^{228}Ac > ^{212}Pb$ sıralamasında PAA-B-FA için ise $^{226}Ra > ^{208}Tl > ^{228}Ac > ^{212}Pb$ olduğu bulunmuştur. Toplam adsorpsiyonda ise K_d değerinin PAA-B-FA > PAA-B olduğu bulunmuştur.
- Fe^{3+} , Zn^{2+} ve nadir toprak elementlerinden Eu^{3+} kullanılarak üç elementin bir iyon değiştirici reçineden ayrılması araştırılmıştır. Anyon değiştirici reçineye üç element yüklenmiş, yükleme çözeltisinde Eu^{3+} , yatak hacminin 5 katı 0.5 M HCl ile Fe^{3+} , yatak hacminin 5 katı 0.005 M HCl ile Zn^{2+} 'nin geri kazanımları sağlanmıştır.
- Bu çalışma sonucunda ilk kez oluşturulan PAA-B ve PAA-B-FA kompozitlerinin metal adsorpsiyonunda kullanım kolaylığı sağladığı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. Bu

adsorplayıcıların çevre kirliliğine neden olan metallerin uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Çevre kirliliğine neden olan diğer atıklar (ağır metaller, boya ve pestisit gibi diğer organik kirleticiler vb) için de olası adsorplayıcılar olabilecekleri düşünölmektedir.



5. KAYNAKLAR

1. Adams, F., Dams, R., Applied Gamma-Ray Spectrometry Pergamon Press, Oxford, 1970.
2. Altın, O., Özbelge, Ö.H., Doğu, T., 1998. Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal-Clay Mineral Interactions: *Journal of Colloid and Interface Science*, **198**, 130-140
3. Ceyhan, Ö., 1996. İnorgano ve Organo Killer tarafından Bazı Organik Kirleticilerin Sıvı Fazı Adsorpsiyonu: PhD Thesis
4. Çaldıran, Y., 1997. Hidroksamik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uranyum Adsorpsiyonunda Kullanımı, M.Sc. Thesis
5. DeBoland, A.R, Garner,G.B., O'Dell, B.L.,1975. Identification and Properties of "Phytate" in Cereal Grains And Oilseed Products: *J. Agric. Food. Chem.*, **23**,1186
6. Domb, A.J., Cravalho, E.G., Langer, R., 1988. The Synthesis of Poly(hydroxamic acid) from Poly(acrylamide): *Journal of polymer Science*, **26**, 2623-2630
7. Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1993. Sorption of Terbutylazine and Atrazine in Relation to the Physico-Chemical Propeties of Three Soils: *Chemosphere*, **28**,467-476
8. Ellis, R., Morris, E.R., 1985. Appropriate Resin Selection for Rapid Phytate Analysis by Ion-Exchange Chromotography: *American Association of Cereal Chemists*, **63**, 58-59
9. Friedlander, G., Kennedy, J.W., Macias, E.S., Miller, J.M., 1981. Nuclear and Radiochemistry: John Wiley&Sons
10. Garcia-Miragaya, J., Cardenas, R., Page, A.L., 1986. Surface Loading Effect on Cd and Zn Sorption By Kaolinite and Montmorillonite from Low Concentration Solutions: *Water, Air and Soil Pollution*, **27**, 181-190
11. Gergg, S.J.,1965. The Surface Chemistry of Solids : London

12. Gianfreda, L., Rao, M.A., Violante, A., 1991. Adsorption Activity and Kinetic Properties of Urease on Montmorillonite, Aluminum Hydroxide and Al(OH)_x-Montmorillonite Complexes: *Soil Biol. Biochem.*, **24**, 51-58
13. Giles, C., D'Silva, A. P., Easton, I.A., 1974. A General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherms: *J. Colloid and Interface Soc.*, **47**, 3, 766-778
14. Giles, C., Smith, D., 1974. A General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherms: *J. Colloid and Interface Soc.*, **47**, 3, 755-765
15. Graf E., Dintzs R. F., 1982. Determination of Phytic Acid in Foods by High-Performance Liquid Chromatography: *J. agric. Food. Chem.*, **30**, 1094-1097
16. Graf, E., 1983. Calcium Binding to Phytic Acid: *J. agric. Food. Chem.*, **31**, 851-855
17. Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy: 2., Mc Graw Hill, New York, 31-125
18. Ion Exchange Manual, Bio-Rad.
19. Kowalska, M., Güler, H., Cocke, D.L., 1994. Interactions of Clay Minerals with Organic Pollutants: *The Science of The Total Environment*, **141**, 223-240
20. Kraus, K.A., Moore, G.E., 1953. Anion Exchange Studies. VI. The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric acid: *J. amer. Chem. Soc.*, **75**, 1460.
21. Lederer, C.M., Hollander, J.M., Perlman, I., 1967. Table of Isotopes : 6., *John Willey & Sons, Inc.* London
22. Lide, D.R., 1991-1992. Handbook of Chemistry and Physics: 72
23. Loewus, F.A., Loewus M.W., 1983. Myo-Inositol: its Biosynthesis and Metabolism: *Ann. Rev. Plant Physiol*, **34**, 137-161
24. Miller, C.J., Miller, J.N, 1988. Statistics For Analytical Chemistry: 2., *Ellis Horwood Limited*, England
25. O'Dell, B.L., deBoland, A. R., Koirtiyohann, S.R., 1972. Distribution of Phytate and Nutritionally Important Elements Among the Morphological Components of Cereal Grains: *J. Agr. Food Chem*, **20**, 718-721

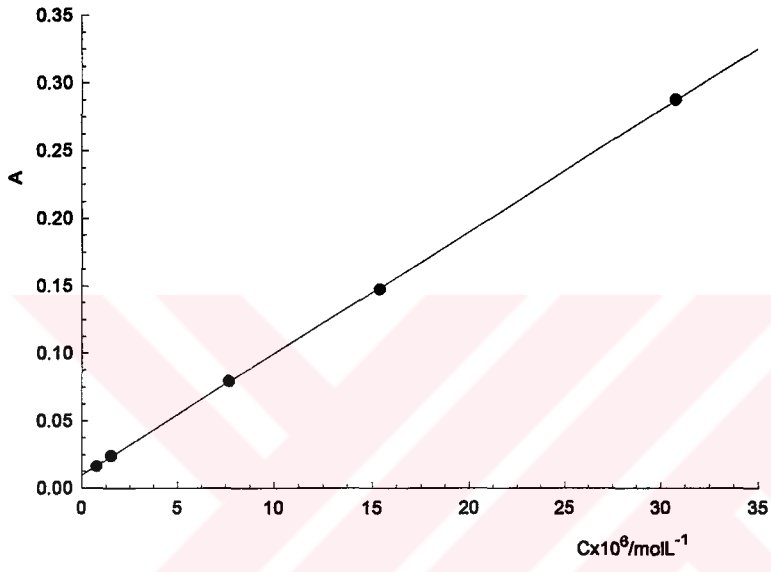
26. O'Neill, I.K., Sargent, M., Trimble, M.L., 1980. Determination of Phytate in Foods by Phosphorus-31 Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry: *Anal. Chem.*, **52**, 1288-1291
27. Polyzopoulos, N.A., Keramidas, V.Z., Kiosse, H. 1985. Phosphate Sorption by Some Alfisols of Greece as Described by Commonly Used Isotherms: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 81-84
28. Pradas, G.E., Villafrance, M., Canton, F., Socias, M., Fernandez, M., 1994. Adsorption of Cadmium and Zinc from Aqueous Solution on Natural and Activated Bentonite: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**, 289-295
29. Qadeer, R., Hanif, J., 1994. Kinetics of Uranium (VI) Ions adsorption on Activated Charcoal from Aqueous Solutions: *Radiochimica Acta*, **65**, 259-263
30. Saito, N., 1984. Selected data on Ion Exchange Separations in Radioanalytical Chemistry: *Pure & Apply. Chem.*, **56**, 4, 523-539
31. Tsao, T.G., Zheng, Y., Lu, J., Gong, C.S., 1997. Adsorption of Heavy metal Ions by Immobilized Phytic acid: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **63-65**, 731-740
32. Ulusoy, U., 1987. Sivas Yıldızeli-kiremitli Köyü ve Kızıldağ Radyoaktif Zuhurlarının Gama-Spektrometrik İncelenmesi: M.Sc.. Thesis
33. Van der Maas, J.H., 1969. Basic Infrared Spectroscopy, 2., *Heyden & Son Ltd.*, London
34. Vohra, P., Gray, G.A., Kratzer, F.H., 1965. Phytic Acid- Metal Complexes: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **120**, 447

6. ÖZGEÇMİŞ

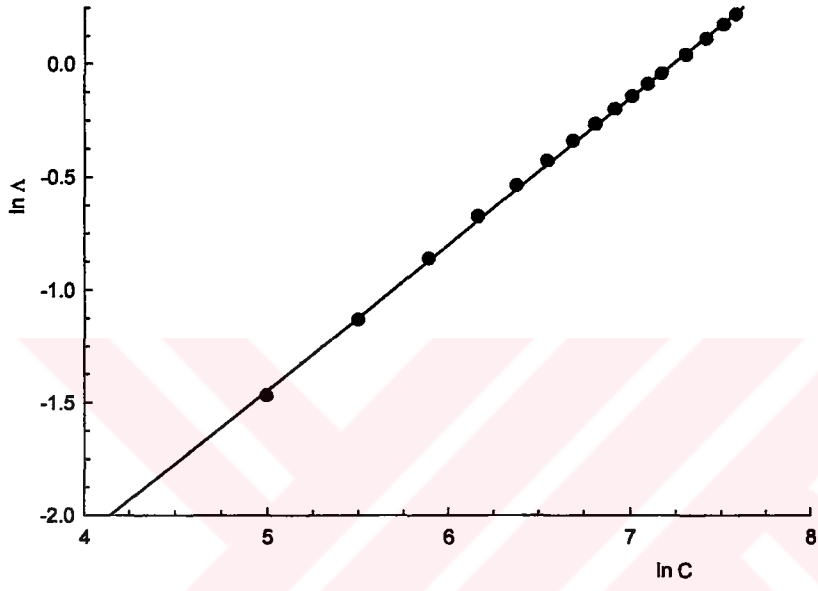
03.01.1973 de Sivas-Gürün'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gürün'de tamamladı. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu ve bu bölümden 1996 yılında mezun oldu.

1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı.

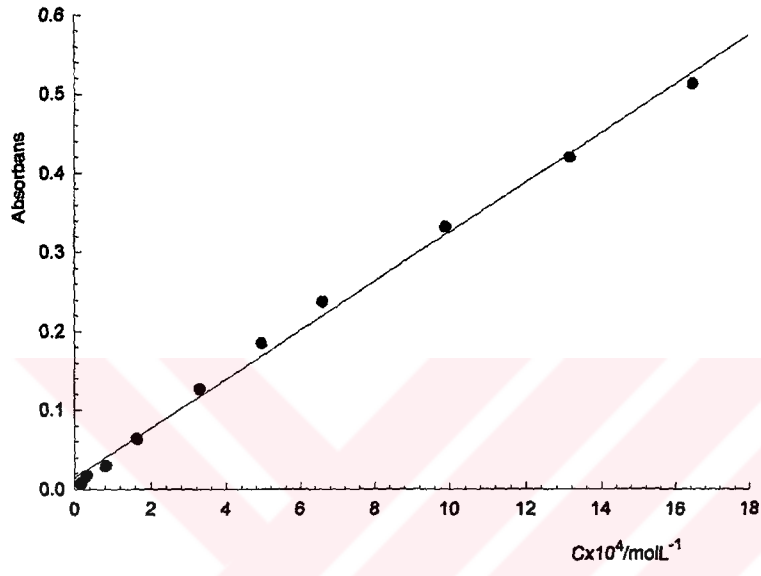
Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup evlidir.

7. EKLER

Ek 1: Zn^{2+} için çalışma grafiği



Ek 2: Fitik asit için çalışma grafiği



Ek 3. UO_2^{2+} için çalışma grafiği