

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA
Co(II), Mn(II), Cr(III) VE Zn(II) AĞIR METALLERİNİN AAS İLE TAYİNİ**

GÖNÜL ÇELEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. SEVGİ KOCAOBA**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA
Co(II), Mn(II), Cr(III) VE Zn(II) AĞIR METALLERİNİN AAS İLE TAYİNİ**

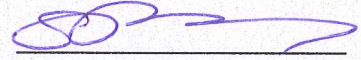
Gönül ÇELEN tarafından hazırlanan tez çalışması 10.02.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

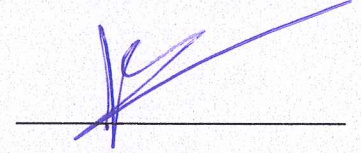
Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

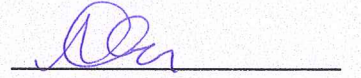
Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Bürge AŞÇI
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi





Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-01-02-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince, her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA'ya, derin kimya bilgisi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, her zaman bana yol gösteren sevgili meslektaşım Orhan AVCİ'ya,

Ayrıca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sabırları ve destekleriyle tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan çok sevdiğim rahmetli babam Mustafa ÇELEN'e ve aileme,

Sonsuz teşekkürler...

Şubat, 2015

Gönül ÇELEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	7
1.3 Hipotez	7
BÖLÜM 2	9
GENEL BİLGİ	9
2.1 Ağır Metaller	9
2.1.1 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri	9
2.1.2 Ağır Metallerin Sınır Değerleri	10
2.1.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	12
2.1.4 Kobalt, Krom, Mangan ve Çinko'nun Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri.....	13
2.1.4.1 Kobalt	13
2.1.4.2 Krom	14
2.1.4.3 Mangan	15
2.1.4.4 Çinko.....	16
2.2 Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	17
2.2.1 Adsorpsiyon Teorisi	17
2.2.2 Adsorpsiyon Çeşitleri	19

2.2.2.1	Fiziksel Adsorpsiyon	20
2.2.2.2	Kimyasal Adsorpsiyon	20
2.2.2.3	İyonik Adsorpsiyon	20
2.2.2.4	Biyolojik Adsorpsiyon	21
2.2.3	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	21
2.2.3.1	Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	21
2.2.3.2	Çözelti Derişiminin Etkisi	21
2.2.3.3	Adsorbanın Türü ve Miktarının Etkisi	22
2.2.3.4	Adsorbatın Çözünürlüğü	22
2.2.3.5	Karıştırma Süresinin Etkisi	22
2.2.4	Adsorpsiyon İzotermi	23
2.2.4.1	Freundlich İzotermi	23
2.2.4.2	Langmuir İzotermi	24
2.2.5	Adsorban Türleri ve Özellikleri	25
2.3	Killer	25
2.3.1	Killerin Genel Yapıları ve Sınıflandırılması	26
2.3.2	Bentonit	27
2.3.3	Dolomit	28
2.3.4	Sepiyolit	28
2.3.5	Zeolit	29
2.4	Ayrırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	30
2.4.1	Birlikte Çöktürme Yöntemi	32
2.4.2	Elektrolitik Biriktirme Yöntemi	32
2.4.3	Uçurma ile Zenginleştirme	32
2.4.4	Solvent Ekstraksiyonu	33
2.5	Katı Faz Ekstraksiyonu	33
2.5.1	Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	34
2.5.2	Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri	37
2.5.2.1	Kesikli Sistem Tekniğı	37
2.5.2.2	Süzme Tekniğı	37
2.5.2.3	Kolon Tekniğı	37
2.5.3	Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar	38
2.5.4	Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları	39
2.6	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	40
2.6.1	Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları	40
2.7	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Temel Birimleri	41
2.7.1	Işık Kaynakları	42
2.7.1.1	Oyuk Katot Lambaları	42
2.7.1.2	Elektrotsuz Boşalım Lambaları	43
2.7.2	Atomlaştırmacılar	43
2.7.2.1	Alevli Atomlaştırmacı	43
2.7.2.2	Elektrotermal Atomlaştırma	45
2.7.3	Monokromatör	46
2.7.4	Dedektörler	46
2.7.5	Kaydedici	47
2.7.6	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	47

BÖLÜM 3	48
DENEYSEL KISIM	48
3.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	48
3.1.1 Kullanılan Cihazlar	48
3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.1.3 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	49
3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	49
3.2 Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar	50
3.3 Sepiyolit ve Dolomitin Modifikasyonu	50
3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi.....	51
3.5 Tayin Yöntemi	51
3.5.1 Kobalt, Krom, Mangan ve Çinko için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Hazırlanan Standart Ölçü Eğrileri	52
3.6 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	54
3.6.1 Adsorban Miktarının Etkisi	54
3.6.2 pH'ın Etkisi	59
3.6.3 Karıştırma Süresinin Etkisi	68
3.6.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	77
3.7 Modifiye Edilmiş Dolomit ve Sepiyolit Üzerine Co(II) ve Mn(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörler.....	95
3.7.1 Adsorban Miktarının Etkisi	95
3.7.2 pH'ın Etkisi	98
3.7.3 Karıştırma Süresinin Etkisi	101
3.7.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	104
3.7.5 Yabancı İyon Etkisi	110
3.7.6 Akış Hızının Etkisi	111
3.7.7 Geri Kazanım için Uygun Elüentin Seçimi	114
3.7.8 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi.....	118
3.7.9 Zenginleştirme Faktörü Tayini	121
3.7.10 Kolon Kapasitesi	122
3.7.11 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği.....	125
BÖLÜM 4	131
SONUÇ VE ÖNERİLER	131
4.1 Adsorban Miktarının Etkisi.....	131
4.2 pH'ın Etkisi	132
4.3 Karıştırma Süresinin Etkisi.....	133
4.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi	134
4.5 İzoterm Analizleri	135
4.6 Yabancı İyon Etkisi	136
4.7 Akış Hızının Etkisi	136
4.8 Geri Kazanım için Uygun Elüentin Seçimi	137
4.9 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi	137
4.10 Kolon Kapasitesi	138

4.11 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği	138
KAYNAKLAR.....	140
ÖZGEÇMİŞ.....	148



SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
°C	Santigrat derece
c	Işık hızı
C	Konsantrasyon
C _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi
C _M	Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki söz konusu element derişimi
C _T	Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki söz konusu matriks derişimi
cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
dk.	Dakika
E	Geçiş enerjisi
E ₁	Uyarılmış hal enerjisi
E ₀	Temel hal enerjisi
g	Gram
h	Planck sabiti
K _L	Langmuir izoterm sabiti
K _F	Freundlich izoterm sabiti
K _{T/M}	Zenginleştirme katsayısı
L	Litre
log	Logaritma
mg	Miligram
mL	Mililitre
M	Matriks
M	Molar
mol	Avogadro sayısı kadar atom ya da molekül içeren madde
n	Adsorpsiyon şiddeti
q _e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
q _m	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı
Q	Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı
Q _M	Numunedeki matriks miktarı
Q ₀	Numunede bulunan analiz element miktarı
Q _T	Numunedeki söz konusu element miktarı
R	Geri kazanım verimi

T	Geçirgenlik
T	Sıcaklık
T	Söz konusu elementi gösteren ifade
V	Volt
λ	Işık dalga boyu
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
ε	Adsorplama katsayısı
ν	Işık frekansı
l	Işığın geçtiği yol uzunluğu
I	Çıkan ışığın şiddeti
I_0	Gelen ışığın şiddeti



KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
RNA	Ribo Nükleik Asit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon	18
Şekil 2. 2 Adsorpsiyon işleminin basamakları	19
Şekil 2. 3 Freundlich izotermi	24
Şekil 2. 4 Langmuir izotermi	25
Şekil 2. 5 Düzgün dört yüzlü ve sekiz yüzlü yapıtaşı	26
Şekil 2. 6 Katı faz ekstraksiyonu birinci ve ikinci basamak	35
Şekil 2. 7 Katı faz ekstraksiyonu üçüncü ve dördüncü basamak	36
Şekil 2. 8 Katı faz ekstraksiyonu kolonu	38
Şekil 2. 9 Atomik absorpsiyon cihazının genel şeması	42
Şekil 2. 10 Oyuk katot lambası	42
Şekil 2. 11 Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler	45
Şekil 2. 12 Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi	47
Şekil 3. 1 AAS ile hazırlanan Co(II) iyonu standart ölçü eğrisi	52
Şekil 3. 2 AAS ile hazırlanan Cr(III) standart ölçü eğrisi	52
Şekil 3. 3 AAS ile hazırlanan Mn(II) standart ölçü eğrisi	53
Şekil 3. 4 AAS ile hazırlanan Zn(II) standart ölçü eğrisi	53
Şekil 3. 5 Adsorban miktarı değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	55
Şekil 3. 6 Adsorban miktarı değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	56
Şekil 3. 7 Adsorban miktarı değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	57
Şekil 3. 8 Adsorban miktarı değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	58
Şekil 3. 9 pH değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	61
Şekil 3. 10 pH değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	63
Şekil 3. 11 pH değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	65
Şekil 3. 12 pH değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	67
Şekil 3. 13 Karıştırma süresi değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	70
Şekil 3. 14 Karıştırma süresi değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	72
Şekil 3. 15 Karıştırma süresi değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	74
Şekil 3. 16 Karıştırma süresi değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	76
Şekil 3. 17 Konsantrasyon değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği ...	79
Şekil 3. 18 Konsantrasyon değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği ...	81
Şekil 3. 19 Konsantrasyon değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği ..	83
Şekil 3. 20 Konsantrasyon değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği ...	85

Şekil 3. 21	Co(II) iyonu ile bentonit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi	86
Şekil 3. 22	Co(II) iyonu ve dolomit arasında çizilen Langmuir izotermi	86
Şekil 3. 23	Co(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi	87
Şekil 3. 24	Co(II) iyonu ve killer arasında çizilen Freundlich izotermi	87
Şekil 3. 25	Cr(III) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi	88
Şekil 3. 26	Cr(III) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi	88
Şekil 3. 27	Cr(III) iyonu ve killer arasında çizilen Freundlich izotermi	89
Şekil 3. 28	Mn(II) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi	90
Şekil 3. 29	Mn(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi	90
Şekil 3. 30	Mn(II) iyonu ve killer arasında çizilen Freundlich izotermi	91
Şekil 3. 31	Zn(II) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi	92
Şekil 3. 32	Zn(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi	92
Şekil 3. 33	Zn(II) iyonu ve killer arasında çizilen Freundlich izotermi	93
Şekil 3. 34	Adsorban miktarı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	96
Şekil 3. 35	Adsorban miktarı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	97
Şekil 3. 36	pH değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	99
Şekil 3. 37	pH değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	100
Şekil 3. 38	Karıştırma süresi değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	102
Şekil 3. 39	Karıştırma süresi değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	103
Şekil 3. 40	Konsantrasyon değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	105
Şekil 3. 41	Konsantrasyon değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	106
Şekil 3. 42	Co(II) iyonu ve modifiye edilmiş dolomit arasında çizilen Langmuir izotermi	107
Şekil 3. 43	Co(II) iyonu ve modifiye edilmiş dolomit arasında çizilen Freundlich izotermi	107
Şekil 3. 44	Mn(II) iyonu ile modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi	108
Şekil 3. 45	Mn(II) iyonu ile modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Freundlich izotermi	108
Şekil 3. 46	Akış hızı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	112
Şekil 3. 47	Akış hızı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği	113

Şekil 3. 48	Modifiye edilmiş dolomit içeren kolonda çözeltideki Co(II) iyonu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği.....	123
Şekil 3. 49	Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonda çözeltideki Mn(II) iyonu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği	124
Şekil 3. 50	Modifiye edilmiş dolomit içeren kolonda çevrim sayısına karşı Co(II) iyonunun % geri kazanım grafiği	127
Şekil 3. 51	Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonda çevrim sayısına karşı Mn(II) iyonunun % geri kazanım grafiği	130



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Temel endüstrilerden atılan metal türleri..... 10
Çizelge 2. 2	Kıtaçi yüzeysel su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.. 11
Çizelge 2. 3	İnsan tarafından alınan metaller 12
Çizelge 2. 4	Kil minerallerinin sınıflandırılması 27
Çizelge 2. 5	Alev türleri..... 44
Çizelge 3. 1	Kullanılan kimyasal maddeler 49
Çizelge 3. 2	Deneylerde kullanılan killerin kimyasal analizi..... 50
Çizelge 3. 3	AAS’de çalışılan en uygun dalga boyları..... 51
Çizelge 3. 4	Co(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi . 55
Çizelge 3. 5	Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi . 56
Çizelge 3. 6	Mn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi 57
Çizelge 3. 7	Zn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi.. 58
Çizelge 3. 8	Co(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına pH’ın etkisi..... 60
Çizelge 3. 9	Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına pH’ın etkisi 62
Çizelge 3. 10	Mn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına pH’ın etkisi 64
Çizelge 3. 11	Zn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına pH’ın etkisi..... 66
Çizelge 3. 12	Co(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi .. 69
Çizelge 3. 13	Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi.. 71
Çizelge 3. 14	Mn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi . 73
Çizelge 3. 15	Zn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi .. 75
Çizelge 3. 16	Co(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi..... 78
Çizelge 3. 17	Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi..... 80
Çizelge 3. 18	Mn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi..... 82
Çizelge 3. 19	Zn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi 84
Çizelge 3. 20	Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının killer üzerine adsorpsiyonundaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (B: bentonit, D: dolomit, S: sepiyolit ve Z: zeolit)..... 94
Çizelge 3. 21	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi..... 96
Çizelge 3. 22	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi 97
Çizelge 3. 23	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına pH’ın etkisi 99
Çizelge 3. 24	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına pH’ın etkisi 100

Çizelge 3. 25	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi.....	102
Çizelge 3. 26	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi.....	103
Çizelge 3. 27	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi	105
Çizelge 3. 28	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi.....	106
Çizelge 3. 29	Co(II) ve Mn(II) iyonlarının modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri üzerine adsorpsiyondaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .	109
Çizelge 3. 30	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ile adsorpsiyon deneyinde yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri	110
Çizelge 3. 31	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile adsorpsiyon deneyinde yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri	110
Çizelge 3. 32	Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına akış hızının etkisi.....	112
Çizelge 3. 33	Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına akış hızının etkisi	113
Çizelge 3. 34	Modifiye edilmiş dolomit üzerine adsorplanmış Co(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi	115
Çizelge 3. 35	Modifiye edilmiş dolomit üzerine adsorplanmış Mn(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi	116
Çizelge 3. 36	Modifiye edilmiş sepiyolit üzerine adsorplanmış Mn(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi	117
Çizelge 3. 37	Modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri	119
Çizelge 3. 38	Modifiye edilmiş dolomit ve Mn(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri	119
Çizelge 3. 39	Modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri	120
Çizelge 3. 40	Co(II) ve Mn(II) iyonları için zenginleştirme faktörü değerleri	121
Çizelge 3. 41	Modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonuna ait kolon kapasitesi çalışması	123
Çizelge 3. 42	Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonuna ait kolon kapasitesi çalışması	124
Çizelge 3. 43	Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu için % geri kazanım değerleri.....	126
Çizelge 3. 44	Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş dolomit ve Mn(II) iyonu için % geri kazanım değerleri	128
Çizelge 3. 45	Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için % geri kazanım değerleri	129

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA
Co(II), Mn(II), Cr(III) VE Zn(II) AĞIR METALLERİNİN AAS İLE TAYİNİ**

Gönül ÇELEN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Endüstriyel atık su deşarj yoluyla ağır metaller tarafından suyun kirlenmesi dünya çapında bir çevre sorunudur. Etkin bir şekilde atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması bugün önemli bir konu haline gelmiştir.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Co(II), Mn(II), Cr(III) ve Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında doğal bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit gibi kil mineralleri adsorban olarak kullanılmış ve metal iyonlarının tayini alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Bütün adsorpsiyon ve geri kazanım deneylerinde kesikli ve kolon yöntemleri uygulanmıştır. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon üzerine 0,05 g ile 0,4 g adsorban miktarı, pH aralığı 1-8, karıştırma süresi 5-60 dk. ve 5 ile 100 mg/L konsantrasyon aralığında konsantrasyonun etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak metallerin kantitatif adsorpsiyonu için optimum konsantrasyon değeri 10 mg/L, karıştırma süresi 30 dk. ve adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir.

Kolon yönteminde ise modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile doldurulan kolon sisteminde Co(II) ve Mn(II) iyonlarının zenginleştirilerek tayini için bir metod geliştirilmiştir. Metal iyonları için pH, akış hızı, eluent seçimi, numune hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin zenginleştirme ve geri kazanım üzerine etkileri araştırılmıştır. Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit dolgulu kolon kullanıldığında

optimum koşullar adsorban miktarı 0,2 g, pH değeri 4 ve akış hızı 1 mL/dk. olarak bulunmuştur. Elüent çözeltisi olarakta 1 M HCl/aseton ve 1 M HNO₃/aseton çözeltilerinden 15 mL kullanılarak Co(II) ve Mn(II) iyonları için % 99'luk geri kazanım elde edilmiştir. Elde edilen deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanarak yorumlanmıştır.

Sonuç olarak, düşük maliyetli adsorbanlar atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için tercih edilebilir. Deneysel yöntemin diğer avantajları ise basit oluşu, zaman tasarrufu sağlaması, çok daha hassas cihaz kullanımına gerek duyulmaması ve maliyet düşüklüğü olarak sıralanabilir.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, adsorpsiyon, Co(II), Mn(II), Cr(III), Zn(II), zenginleştirme, bentonit, dolomit, sepiyolit, sentetik zeolit, AAS.



**AAS DETERMINATION OF Co(II), Mn(II), Cr(III) AND Zn(II)
AFTER THEIR SOLID PHASE EXTRACTION**

Gönül ÇELEN

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

The contamination of water by heavy metals through the discharge of industrial wastewater is a worldwide environmental problem. Removal of heavy metal ions from wastewater in an effective manner has become an important issue today.

In this study, natural bentonite, dolomite, sepiolite and synthetic zeolite clay minerals were used as an adsorbent for the removal of Co(II), Mn(II), Cr(III) and Zn(II) ions from aqueous solution and their determination by flame atomic absorption spectrophotometer is described.

A batch and column method were used in all adsorption and recovery experiments. The optimum conditions were determined in the batch method as the amount of adsorbent was from 0,05 g to 0,4 g, pH range between 1 and 8, contact time between 5 and 60 min, and concentration range was between 5 and 100 mg/L. The optimum conditions were found to be a concentration of 10 mg/L, contact time of 30 min and 0,2 g of adsorbent for a quantitative adsorption of the metals.

In column method, modified dolomite and sepiolite were used as a solid phase extractant has been developed for the preconcentration of Co(II) and Mn(II) ions. Effects of the analytical conditions over the preconcentration of the metal ions, such as pH, flow rate, eluent type, sample volume and foreign ions have been investigated.

The analytes were adsorbed quantitatively even at a flow rate of 1 mL/min at pH 4. Adsorbed metals were eluted using 15 mL of 1 M HCl and HNO₃ in acetone. Sorption data have been interpreted in terms of Langmuir and Freundlich equations.

In conclusion, as low cost adsorbents can preferable for removal of heavy metals from wastewater. The other main advantages of the method include simplicity, time saving, no requirements of sophisticated instruments, and cost effectiveness.

Keywords: Solid phase extraction, adsorption, Co(II), Cr(III), Mn(II), Zn(II), preconcentration, bentonite, dolomite, sepiolite, synthetic zeolite, AAS.



1.1 Literatür Özeti

Hayatımızı kolaylaştıran teknoloji aynı zamanda sağlığımızı tehdit etmektedir. Bilimsel ve teknolojik alanlardaki hızlı gelişmelere paralel olarak çevre kirliliği artış göstermektedir. Hızlı nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler doğal kaynakların aşırı tüketimini de beraberinde getirmiştir.

Su, canlıların hayatını devam ettirebilmesi için gerekli olan en önemli maddedir. Çevre kirliliğinin esas sebeplerinden biri olan ağır metaller, doğal olarak ya da insan faaliyetleri sonucunda sulara karışıp, insan sağlığı için endişeye sebep olmaktadır. Ağır metaller, endüstriyel atıklar içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır. Bu sebeple, çevresel su örneklerinde (göl suyu ve deniz suyu gibi) genellikle eser düzeylerde (mg/L ya da µg/L) bulunan ağır metallerin kantitatif tayini oldukça önemlidir [1].

Bütün eser elementlerin hem gerekli hem de organizmada izin verilen konsantrasyonun üzerinde toksik ve kanserojen etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Enstrümental analizde kullanılan cihazlarda büyük gelişmeler olmasına rağmen çok düşük konsantrasyonlarda ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla eser elementlerin doğrudan tayinleri sorunludur [2].

Eser elementlerin analizinde zenginleştirme ve ayırma işlemleri arasında katı faz ekstraksiyonu, sıvı sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve iyon değiştirme gibi yöntemler literatür çalışmalarında yaygın olarak yer almaktadır. Bu yöntemlerden birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonu, eser elementlerin ayırma ve

zenginleştirmelerinde en yaygın uygulama alanı olan teknikler arasındadır. Katı faz ekstraksiyon tekniği, daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sağlaması, kullanılan katı fazın çok küçük miktarlarda ve defalarca kullanılabilmesi gibi üstünlüklere sahiptir [3].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde analizi yapılacak elementler, bilinen konsantrasyonda çözeltiler kullanılarak, kalibrasyon doğrusu oluşturularak tayin edilebilmektedir. Çevre sağlığı amacıyla içme, kaynak suları ve fabrika atık sularında eser element analizleri oldukça fazla kullanılmaktadır [4].

Ghaemi vd. [5] yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden Ag(I), Cu(II) ve Co(II) metallerinin uzaklaştırmasında doğal adsorban olarak dolomiti kullanmışlardır. Adsorpsiyon mekanizmasına etki edebilecek olan pH, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi belirli adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre pH 5,5'te metal iyonları en iyi adsorplanma gösterdiği için optimum pH olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Ag(I), Cu(II) ve Co(II) için sırasıyla 1,34, 1,63 ve 2,84 mg/g olarak bulunmuştur.

Sheikhhosseini vd. [6] karakteristik silikat kil minerallerinden paligorskit ve sepiyolit killeri ile Ni, Cd, Zn ve Cu metallerinin adsorpsiyon çalışmasını kesikli sistem ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, 0-100 mg/L arasında artan metal konsantrasyonlarında paligorskit ile dört metalin adsorpsiyonunda artış gözlemlenmiş ve adsorplanma verimliliği Cu > Zn > Cd > Ni olarak sıralanmıştır. Sepiyolit ile adsorpsiyon çalışmalarında ise Cu metali hariç diğer metallerin konsantrasyon artışına bağlı olarak adsorpsiyon eğilimlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Genel olarak her iki kil için Cu ve Ni sırasıyla en fazla ve en az tercihen tutulan metaller olarak belirlenmiştir.

Zeng vd. [7] tarafından yapılan çalışmada doğal zeolit killeri, hekzadesilpiridinyum bromür (HDPB) yüzey aktif maddesi ile modifikasyona uğratılmış ve sulu çözeltilerden Cr(IV) için yüksek kapasiteli bir adsorban haline getirilmiştir. pH etkisinin incelendiği çalışmada asidik pH aralığında yüksek miktarlarda Cr(IV) adsorpsiyonu sağlandığı görülmüştür. Artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. Yarışan

iyonların etkisinin incelendiği denemelerde ise; bikarbonat ve fosfat iyonlarının varlığı adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür.

Eren vd. [8] bu çalışmada Cu(II)'ın doğal ve demir oksit ile modifiye edilmiş sepiyolit örnekleri üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu adsorpsiyon çalışmasına etki edebilecek başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, çözelti pH'sı, iyonik şiddet, sıcaklık ve anorganik ligandların (Cl^- , SO_4^{2-} ve HPO_4^{2-}) varlığı gibi parametreler üzerinde araştırma yapılmıştır. Sepiyolitın yüzeyinde ve yapısındaki değişiklikler XRD, IR ve XRF cihazları ile karakterize edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş sepiyolitın Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 14,96 ve 21,56 mg/g olarak tayin edilmiştir.

Lazarevic vd. [9] sulu çözeltilerden Ni(II) iyonunu uzaklaştırmak için sepiyoliti demir oksit ile modifiye ederek daha uygun bir adsorban elde etmişlerdir. Modifiye edilmiş sepiyolit X-ışını kırınım yöntemi, FTIR, diferansiyel termal/termogravimetrik analiz ve sıfır şarj noktası (pH_{pzc}) tayini ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş sepiyolitın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhao vd. [10] sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmak için bentoniti poliakrilamid (PAAm) jel ile modifiye ederek yeni bir adsorban elde etmişlerdir. Bu çalışmada pH, iyonik şiddet, adsorban miktarı, konsantrasyon ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Bunun sonucunda Cu(II) iyonlarının bentonit-PAAm üzerine adsorpsiyonunun büyük ölçüde pH, iyonik şiddet ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. pH 2,4'den 7'ye kadar olan aralıkta, adsorpsiyon % 9'dan % 97'ye artmıştır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu artan sıcaklıkla artarken, artan iyonik şiddet ile azalmıştır. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun endotermik ve tersinmez olduğunu göstermişlerdir. Desorpsiyon çalışmaları ise adsorban üzerine adsorplanan Cu(II) iyonlarının, katı yüzeyden sıvı yüzeye geçmekte zorlandığına işaret etmiştir. Poliakrilamid ile modifiye edilmiş bentonitin, Cu(II) iyonları uzaklaştırması için, doğal bentonite göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Motsi vd. [11] doğal zeoliti, belirli konsantrasyonlarda Fe(III), Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarını içeren asit maden drenajı muamelesinde uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları ilk 40 dakika için genellikle hızlı bir artış göstermiş, yaklaşık % 80 uzaklaştırmaya denk gelen sonuçlar vermiştir. Daha sonra

adsorpsiyon hızında azalma gözlemlenmiştir. pH'ın etkisini 2,5 ile 4,5 aralığında incelenmiş ve pH artışı ile adsorpsiyon miktarının arttığını belirlemişlerdir. Yaptıkları denge çalışmalarında seçicilik sıralamasını $Fe > Zn > Cu > Mn$ olarak bulmuşlardır.

Pehlivan vd. [12] doğal dolomit kilinin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Metal iyonlarının adsorplanma verimliliğini değerlendirmek için uygun pH, başlangıç metal konsantrasyonu ve doğal dolomitin adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir. Sonuç olarak en iyi adsorplanma, optimum pH 5'te bir saat karıştırma süresi ve 0,2 mmol, 20 mL metal miktarı ile elde edilmiştir. Dolomitin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 8,26 mg ve Pb(II) için 21,74 mg olarak hesaplanmıştır.

Eren vd. [13] sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak için doğal, asit ile aktive edilmiş ve mangan oksit ile modifiye edilmiş bentonit formlarını kullanarak adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Adsorpsiyona etki edebilecek başlangıç Pb(II) konsantrasyonu, çözelti pH'sı, sıcaklık, iyonik şiddet ve anorganik ligand (Cl^-) etkisini araştırmışlardır. Bentonitin yüzeyi ve yapısındaki değişiklikler XRD, IR ve potansiyometrik titrasyon ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesi mangan oksit ile modifiye edilmiş bentonit ile en düşük adsorpsiyon kapasitesi ise asit ile aktive edilmiş bentonit ile gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.

Ghaedi vd. [14] eser miktardaki Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının tayini için seçici bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Bu iyonların zenginleştirme ve tayini için alevli AAS ile meso-fenil bis(indolil)metan (MPBIM), sodyum dodesil sülfat (SDS) alümina üzerine immobilize edilerek kullanılmıştır. Metod üzerine pH, alümina miktarı, MPBIM miktarı, akış hızı, elüent seçimi ve konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Metodun relatif standart sapması % 3'ten az bulunmuştur.

Castaldi vd. [15] tarafından pH 5,5 değerinde doğal zeolit Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Buna ek olarak, X-ışını difraksiyonu zeolit yapısındaki farklı katyonların iyon yarıçapı ile yer değiştirmenin neden olduğu değişiklikleri belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda üç katyon için zeolit adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla $Zn > Pb > Cd$ olarak belirlenmiştir.

Duran vd. [16] bazı çevre örneklerinde bulunan eser miktardaki Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sodyum dietilditiyokarbamat (Na-DDTC) ile kompleks oluşturarak çoklu element zenginleştirme yöntemiyle adsorban olarak Amberlite XAD-2010 reçine dolgulu hazır kolon kullanılarak katı faz ekstraksiyon ile alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için bu metodu geliştirmişlerdir. Ön deriştirmeye etki edebilecek pH, Na-DDTC miktarı, elüent seçimi, numune hacmi, akış hızı ve yabancı iyon etkileri araştırılmıştır. Uygun elüent olarak 1 M HNO₃/aseton çözeltisi kullanılmıştır. Metal iyonlarının gözlenebilme sınırları 0,08-0,26 µg/L olarak tayin edilmiştir.

Demirbaş vd. [17] sepiyolit 3-aminopropiltrietoksisilan (3-APT)'ın içerisindeki aminopropilsilil grupları ile yüzey modifikasyonu çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilmiş sepiyolit süspansiyonların zeta potansiyeli, denge pH'sı ve başlangıç elektrolit konsantrasyonunun işlevi olarak zetametre kullanılarak ölçülmüştür. Modifiye edilmiş sepiyolit Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Cd ve Ni gibi çeşitli ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Sonuç olarak, çözelti pH'sının 1,5 ile 7 pH aralığında, Fe ve Mn iyonlarının diğer metal iyonlarına göre adsorbe edilen miktarında artış gözlemlenmiştir ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde önemli etkisi olduğu bulunmuştur.

Bentouami vd. [18] yaptıkları çalışmada bentoniti 8-hidroksikinolin ile modifiye edilerek, sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunu uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Na-bentonit ve modifiye edilmiş bentonitin adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda modifiye edilmiş bentonitin kadmiyum iyonunu adsorplama kapasitesinin, Na-bentonite göre iki kat daha fazla olduğunu öne sürmüşlerdir. Termodinamik parametreler sonucunda sulu çözeltilerden kadmiyum gideriminin Na-bentonit için ekzotermik ancak modifiye bentonit için endotermik olduğunu bulmuşlardır.

Trgo vd. [19] doğal zeolit tüfü ile sulu çözeltilerden çinko iyonunun uzaklaştırılmasının kinetik açıdan incelemesini yapmışlardır. Sabit sıcaklık ve hidrodinamik koşullarda kesikli sistem ile çalışmışlardır. Sulu çözeltideki başlangıç çinko konsantrasyonunun azalmasının dengeye erişme süresini uzattığı gözlemlenmiştir. Çeşitli kinetik modelleri

test edilmiş ve sonuç olarak düşük başlangıç çinko konsantrasyonlarında en iyi heterojen difüzyon modeli ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Chwastowska vd. [20] doğal su örneklerinde bulunan kromun türleştirme analizi için basit bir grafit fırınlı-AAS yöntemi geliştirmişlerdir. Cr(IV) türleri amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ile kompleks oluşturularak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cr(III)'den ayrılır. Uygun koşullar altında oluşturulan APDC kompleksler, Diaion HP-2MG reçinesi ile doldurulan kolon tarafından adsorpsiyonu gerçekleştirilir. Metodun gözlenebilme sınırı Cr(VI) için 0,03 µg/L ve toplam krom için ise 0,3 µg/L olarak bulunmuştur.

Liang vd. [21] tarafından katı faz ekstraksiyon adsorbanı olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak eser miktarda bulunan Cd, Mn ve Ni iyonlarının zenginleştirilmesi için araştırmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrofotometresi (ICP-AES) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda çalışılan metallerin, pH 8'de kantitatif olarak adsorplanması sağlanmış ve 0,5 mol/L HNO₃ çözelti kullanılarak tamamen elüe edilmiştir. Kolonun adsorpsiyon kapasitesi Cd, Mn ve Ni için sırasıyla 7,42, 4,86 ve 6,89 mg/g olarak tayin edilmiştir.

Walker vd. [22] tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının ısı işlem görmüş dolomitik adsorbanlarla uzaklaştırma koşulları araştırılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetikleri de incelenmiştir. Sonuç olarak, uzun süre ısıtılarak kömürleşen dolomit ile gerçekleştirilen deneylerde çözelti pH'sında artışa neden olduğu tespit edilmiştir. 6 saat ısı işlem görmüş dolomit ile yapılan çalışmalarda bir pH artışı gözlemlenmemesine rağmen yüksek seviyelerde Cu(II) iyonu uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir.

Naseem vd. [23] sulu çözeltilerden ve nitrik asit, perklorik asit ve hidroklorik asit çözeltilerinden Pb(II) iyonlarının bentonit kilini kullanarak uzaklaştırılmasında uygun konsantrasyon, sıcaklık, adsorban miktarı, elektrolit konsantrasyonu ve pH parametreleri incelenmiştir. Sonuç olarak, 0,5 g bentonit kili kullanılarak sulu çözeltilerden maksimum Pb(II) uzaklaştırma yüzdesi % 98 iken $1,0 \times 10^{-5}$ M HCl

çözeltisinden uzaklaştırma yüzdesi % 86 olarak bulunmuştur. Ayrıca, elektrolit konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyonda azalma gözlemlenmiştir.

Bağ vd. [24] yaptıkları çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* ile immobilize edilmiş sepiyolit içeren bir kolonda Ni ve Fe metallerinin zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için bir metod geliştirmişlerdir. Her iki metal için pH, adsorban miktarı, elüent seçimi, akış hızı ve yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin geri kazanım üzerine etkilerini araştırmışlardır. Optimum şartlar altında Fe ve Ni için geri kazanım değerleri sırasıyla % 95 ve % 99,5 olarak bulunmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Sağlığımızı tehdit eden çevresel kirliliklerin büyük bir kısmını oluşturan ağır metaller toksik ve kanserojen etkiye sahiptirler. Ağır metaller çevresel su örneklerinde genellikle eser düzeylerde bulunurlar. Eser düzeylerdeki ağır metallerin modern enstrümental cihazlar ile doğrudan tayini, hem düşük konsantrasyonlarda bulunmasından hem de ortam bileşenlerinin girişimlerinden dolayı sınırlı duyarlılık ve seçimliliğe sahiptir. Bu yüzden, eser elementlerin analizden önce bir ayırma/zenginleştirme işlemine tabi tutulması çok önemli bir gereksinimdir.

Bu tezde endüstriyel atık sularda ve alıcı ortamda sıklıkla görülen ağır metallerden olan kobalt, krom, mangan ve çinkonun tayini katı faz ekstraksiyonundan sonra tayin edilecektir. Başlangıç derişiminin, sıcaklığın, pH'ın, adsorban türünün ve adsorban rejenerasyonunun adsorpsiyona etkileri araştırılacaktır. Adsorban olarak doğal bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit kullanılacaktır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanacaktır.

1.3 Hipotez

Ağır metallerin uzaklaştırılması yöntemlerinden biri olan adsorpsiyonda kullanılan adsorban maliyetlerinin yüksek olması daha ucuz adsorbanların araştırılmasına neden olmuştur. Bu nedenle daha ekonomik olan doğal killerin kullanılması yaygındır.

Ağır metallerin killer tarafından adsorplanabileceği optimum koşullar belirlenmiştir. Böylece her bir kilin, her bir ağır metal üzerinde adsorplama özelliğinin farklı olduğu

gösterilmiştir. Adsorplama özelliklerinin düşük olduğu belirlenen killer modifiye edilerek ağır metalleri tutma kapasiteleri arttırılmıştır. Katı faz ekstraksiyonunda modifiye edilmiş killer adsorban olarak kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonu incelenecektir. Düşük seviyelerdeki ağır metal içeriği bulunan örneklerle uygulanarak bu yöntemin geçerliliği ispatlanacaktır.



BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Ağır Metaller

Ağır metaller, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan bir tanımlamadır. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır [25]. Ağır metal tanımı yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha büyük olan metaller için kullanılan genel bir kavramdır. Bu grupta Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn olmak üzere altmıştan fazla metal doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, sülfat ve sülfürler halinde kararlı bileşikler olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar [26].

Ağır metaller, biyolojik makromoleküllerle kararlı kompleksler oluşturarak, özellikle solunum sürecinde rol alan enzimlerin etkin yerlerine kovalent bağlanarak ve onları işlevsiz kılarak canlılara zehirli etkilerini gösterir [27]. Zehir etkisi gösteren metaller, suda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile, insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etki yapabilen bu metaller arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn elementleri oluşturmaktadır [28].

2.1.1 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden

takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır [26].

Ağır metallerin su kaynaklarına ulaşması endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla olur. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat ve sülfür bileşikleri halinde su tabanına çökerler [29].

Dönüşüm şekli nasıl olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Dönüşümler esnasında bazen bir metal çok toksik ve suda çözünebilen bir bileşiğe dönüşebilir. Bu metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere taşınabilirler. Bu yüzden ağır metal birikimi günümüzde önemli sorunlar arasına girmiştir [30].

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir [31].

Çizelge 2. 1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri Dalı	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Gübre	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+
Kağıt	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
Klor-Alkali	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+
Petrokimya	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+

2.1.2 Ağır Metallerin Sınır Değerleri

31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nin amacı, ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir [32].

Bu yönetmeliğe ek olarak “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına

Dair Yönetmelik” ve “Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği” yayınlanmıştır. Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği’nin amacı, yüzeysel sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma ve kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesidir. Çizelge 2.2’de su kaynaklarının sınıflarına göre su kalite kriterleri verilmiştir [33, 34].

Çizelge 2. 2 Kıta içi yüzeysel su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri

SU KALİTE PARAMETRELERİ	I	II	III	IV
	Yüksek Kaliteli Su	Az Kirlenmiş Su	Kirlenmiş Su	Çok Kirlenmiş Su
İz Elementler (Metaller) ¹				
1) Civa ($\mu\text{g Hg/L}$)	< 0,1	0,1-0,5	0,5-2	> 2
2) Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	≤ 2	2-5	5-7	> 7
3) Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	≤ 10	10-20	20-50	> 50
4) Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	> 100
5) Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	≤ 20	20-50	50-200	> 200
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	> 200
7) Krom ($\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{L}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt ($\mu\text{g Co/L}$)	10	20	200	> 200
9) Nikel ($\mu\text{g Ni/L}$)	≤ 20	20-50	50-200	> 200
10) Çinko ($\mu\text{g Zn/L}$)	≤ 200	200-500	500-2000	> 2000
11) Siyanür ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	> 100
12) Florür ($\mu\text{g F}^{-}/\text{L}$)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)	10	10	50	> 50
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^{2-}/\text{L}$)	2	2	10	> 10
15) Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
17) Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000 ²	1000 ²	1000 ²	> 1000
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20
19) Baryum ($\mu\text{g Ba/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0,3	0,3	1	> 1

¹ Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

² Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 $\mu\text{g/L}$ ’ye kadar düşürmek gerekebilir.

2.1.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

İnsanlar, hayvanlar ve bitkiler mikro besin kaynağı olarak bazı metallere ihtiyaç duyarlar. Bu metallerin katı formları küçük miktarlarda olmasına rağmen toksik olabilirler [35]. En önemli konulardan birisi de toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir [36]. Sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde ağır metallerin bulunması, bu metallerin besin zincirine girdiğini gösterir [37]. Toksik metal içeren bir gıdayı alan insanlar ve hayvanlar zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudu bazı toksik metalleri biriktirme özelliğine sahiptir. Çizelge 2.3'te toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir [36].

Çizelge 2. 3 İnsan tarafından alınan metaller

Metaller	Günlük alınan miktar (mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve Su	Hava			
Çinko	14,500	0,01680	-	2300	933
Demir	15,000	0,08400	-	4200	800
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,300	0,04600	-	12,0	1460
Krom	0,245	0,00110	200	1,8	616
Mangan	4,400	0,02880	-	12,0	17

Toksik metaller, kan ve dolaşım sistemi, hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, bağışıklık, sinir sistemleri ve boşaltım sistemlerinin çalışmalarını etkiler [38]. İşitme zayıflığı, dikkat kaybı, metabolizma bozukluğu ve idrardaki protein miktarının artması gibi sorunlar ağır metallerin insanlar üzerinde verdiği zararlardır. Bu rahatsızlıklar önlem almadan çalışan kişilerde görülmektedir ve bundan dolayı insanlar meslek hastalığına yakalanabilmektedir [30].

Ağır metallerin döngüsünü durdurmak mümkün olmasa da etkileri azaltılarak kontrol altına alınabilir. Böylece canlılar için olumsuz etkileri en aza indirilebilir [36].

2.1.4 Kobalt, Krom, Mangan ve Çinko'nun Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri

2.1.4.1 Kobalt

Atom Numarası	:	27
Atom Ağırlığı	:	58,93 g/mol
Değerliği	:	+2, +3
Yoğunluğu	:	8,9 g/cm ³
Erime Noktası	:	1.495°C
Kaynama Noktası	:	2.900°C

Kobalt, yer kabuğunun yaklaşık % $2,3 \cdot 10^{-3}$ 'ünü oluşturur. Kobalt, kobaltit (CoAsS), smaltit (CoAsS₂), linnalit (Co₃S₄) ve eritrit [Co₃(AsO₄).8H₂O] filizleri halinde bulunur [31]. Metalin elde edilmesi çok güçtür. Filiz önce fırında kavrulur, sonra sülfirik asit içerisinde çözülür ve sonunda sodayla çöktürülür. Böylece çöktürülmüş olan kobalt hidroksit kurutulur ve hidrojenle indirgenir [39].

Kobalt, demir ile yaptığı alaşımlar halinde kullanılır. Kesiciler, ameliyat araçları ve mıknatıslı araçlar genellikle kobalt alaşımlarından yapılmaktadır [31]. Cam, seramik, mürekkep ve boya gibi malzemelere koyu mavi renk vermek için kullanılmaktadır [4].

Kobalt, çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol ya da kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla yayılır. Havada parçacık halinde bulunan kobalt, birkaç günde su veya toprağa karışır. Çevrede yok olmaz fakat farklı formlara dönüşür [40].

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerinin üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir [41]. En fazla karaciğerde birikir, yüksek düzeylerde alımı, insanlarda akciğer, kalp, karaciğer, böbrek ve deri hastalıklarına sebep olabilir.

Gıda ve su kullanımı ile yüksek düzeyde radyoaktif olmayan kobalt alımının insan ve hayvanlarda kanserojen olmadığı bildirilmektedir. Fakat yapılan hayvansal deneylerde direkt solunum yoluyla verildiğinde ya da kas ve deri altına uygulandığında kansere

sebebiyet verdiği görülmüş ve buna dayanarak, insanlarda da kanserojen etki yapabileceği kanıtlanmıştır. Ayrıca, yüksek oranda kobalt radyasyonu, hücrelerdeki genetik özellikleri değiştirerek, bazı kanser tiplerinin gelişmesine sebep olabilir [42].

2.1.4.2 Krom

Atom Numarası	:	24
Atom Ağırlığı	:	51,99 g/mol
Değerliği	:	+1, +2, +3, +6
Yoğunluğu	:	7,14 g/cm ³
Erime Noktası	:	1.900°C
Kaynama Noktası	:	2.642°C

Krom, yer kabuğundaki volkanik kayaların yaklaşık % 0,037'sini teşkil eder. Aktif bir metal olduğundan tabiatta serbest halde bulunmaz [4]. Doğada genellikle kristal halde bulunur. Kromun en önemli filizi kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) adını taşır ve bu cevher yüksek miktarda krom oksit içermektedir [28].

Krom, doğal sulara +3 değerlikli olarak bulunmaktadır. Ancak $\text{pH} < 4$ olduğu zaman kararlı haldedir. Daha yüksek pH değerlerinde hidroliz olur. Cr(VI) , çok yükseltgen bir maddedir ve Cr(VI) 'nın toksik etkisi Cr(III) 'ün yaklaşık yüz katı fazladır [43].

Krom, sert yapısı, korozyona dayanıklı olması ve manyetik özelliği sebebiyle yaygın kullanım alanına sahiptir [44]. Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri; metalurji, refraktör madde üretimi ve kimya endüstrisi olarak özetlemek mümkündür [45].

Böyle geniş kullanım alanı olması dolayı ile kromun doğal çevreye yayılımı da yüksek oranda kirlilik yaratmaktadır [4]. Kromun zehirliliği, başta pH olmak üzere, sıcaklık, yükseltgenme basamağı, organizma türü ve yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [43].

Krom, canlı bünyesine genel olarak deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Solunum yoluyla organizmaya giren krom tanecikleri önce akciğerde birikir. Burada depolanan krom tanecikleri zaman içinde ve

yavaşça dolaşım sistemine geçer ve vücuda dağılır. Böbreklerden süzülen krom idrar yoluyla organizmadan uzaklaştırılır. Gıdalarla alınan +3 değerlikli krom, ince bağırsak ve mideden dolaşıma katılır ve organizmanın fonksiyonlarında işlev görür [28]. Ayrıca, kemik erimesi ile savaşa ve yaşlanmayı geciktirmede etkili olduğu ve kas oluşumunu da desteklediği bilinmektedir. Cr(III), canlı organizmalarda gerekli eser element olmasına rağmen, Cr(VI) toksik ve kanserojendir [4].

2.1.4.3 Mangan

Atom Numarası	:	25
Atom Ağırlığı	:	54,94 g/mol
Değerliği	:	+7, +6, +4, +3, +2
Yoğunluğu	:	7,43 g/cm ³
Erime Noktası	:	1.245°C
Kaynama Noktası	:	2.150°C

Mangan, yer kabuğunda ortalama % 0,1 bulunması ile günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerindendir [46]. Çelik grisi-siyah renkli pirolusit (MnO₂) en önemli mineralidir. Diğer minerallerini ise braunit (Mn₂O₃), manganit (Mn₂O₃.H₂O), hausmanit (Mn₃O₄), rodokrosit (MnCO₃) ve alabandit (MnS) oluşturmaktadır [47].

Mangan, çeliğe özel bir sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık sağladığından ve çelikteki oksijen, azot ve kükürt gibi safsızlıkları da giderdiğinden dolayı genel olarak çelik üretiminde kullanılır. Mangan tuncu, % 30 mangan ve % 70 bakır içeren alaşımı, korozyona karşı dayanıklı olduğu için özellikle gemi endüstrisinde çok kullanılır. Manganın % 84 bakır, % 12 mangan ve % 4 nikel içeren alaşımının elektrik direnci sıcaklıkla çok az değiştiğinden dolayı elektrik araçlarının ve standart dirençlerin yapımında kullanılır. Ayrıca, mangan oranı % 5-20 arasında olan demir alaşımı da parlak görünümü nedeni ile demir aynası olarak adlandırılmaktadır [48].

2.1.4.4 Çinko

Atom Numarası	:	30
Atom Ağırlığı	:	65,37 g/mol
Değerliği	:	+2
Yoğunluğu	:	7,14 g/cm ³
Erime Noktası	:	415°C
Kaynama Noktası	:	906°C

Çinko, yer kabuğunun yaklaşık % 0,004'ünü oluşturmaktadır. En önemli minerali sfalerit (ZnS)'dir. Diğer mineralleri ise zinkit (ZnO), simitsonit (ZnCO₃), villemmit (Zn₂SiO₄.H₂O) ve franklinit [(Zn, Mn)O.Fe₂O₃]'tir [48].

Endüstride metal ve alaşımlarda kullanılan önemli bir elementtir. Ayrıca; mürekkep, kopya kâğıtları, kozmetik, boya, lastik ve maden sanayilerinde kullanılmaktadır.

Çinko, yoğun endüstri alanlarından bırakılan atık sular, kanalizasyon suları ve asit yağmurları ile toprağa ulaşmaktadır [31]. Çinko metali ve bileşikleri, diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterir. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazladır ve toksikliği yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmına bağlıdır. Yüksek oranlarda bitkiler için toksiktir, klorofil sentezini azaltır.

İnsan vücuduna yetersiz miktarda alındığı takdirde iştah kaybı, yara iyileşmelerinde gecikme, bağışıklık sisteminin zayıflaması, çocuklarda büyüme sorunları ve deri sorunları meydana gelmektedir [49].

Çinkonun vücudumuzda çok önemli görevleri vardır. Birçok enzim ve hormonun sentezinde rol alır. En önemli işlevleri; RNA, DNA, protein sentezi, A vitaminin hücrelere taşınması ve kullanımı, tat alma, davranış ve öğrenme performansının artışı, insülinin aktivasyonu, hücrelerin bölünerek çoğalması, kanda yağların taşınması, anne karnındaki ve doğmuş bebek ve çocukların büyümesi ve gelişimi olarak özetlenebilir. Çinko eksikliği, Dünya'da en sık gözlemlenen mineral eksikliklerinden biridir [4].

2.2 Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar ise 1814 yılında Saussure tarafından yapılmış olup, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [50].

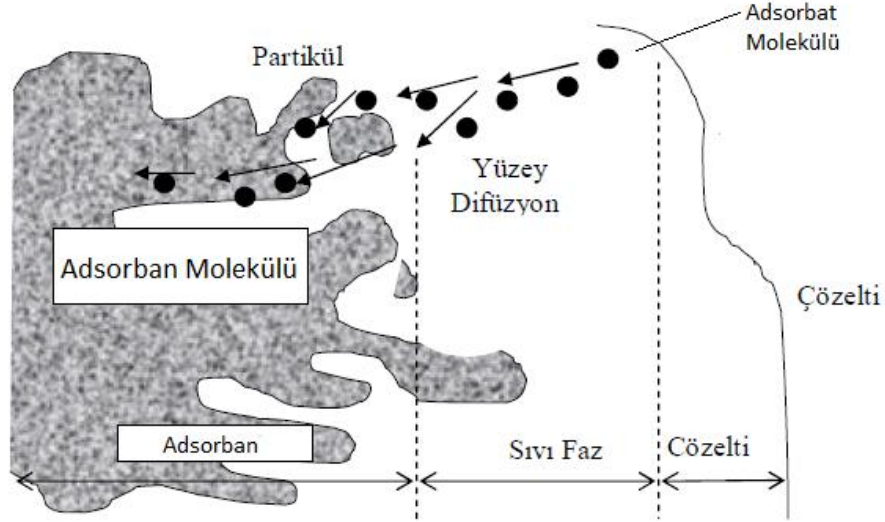
Günümüzde ise adsorsiyon, ağır metal içeren atık suların arıtım yöntemlerinden biridir. Adsorpsiyon, atık su arıtım uygulamalarında maliyet düşüklüğü sebebiyle ekonomiye çevre dostu olması nedeni ile çevreye katkısından dolayı tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı diğer uygulamalar ise;

- Endüstriyel atık sulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Biyolojik arıtma ile giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Nitro ve kloro bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesidir [51].

2.2.1 Adsorpsiyon Teorisi

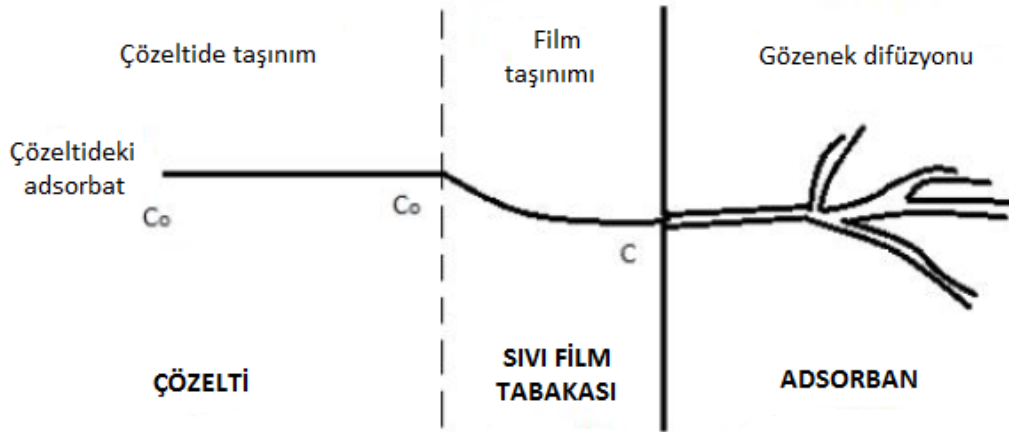
Adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir [26]. Sıvı, gaz ve buhar fazındaki molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir [52]. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi adsorpsiyon sırasında yüzeyde tutunan maddeye adsorbat (adsorplanan), yüzeyde tutan maddelere ise adsorban (adsorplayıcı) adı verilir [51].



Şekil 2. 1 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon

Adsorpsiyon ara yüzeylerdeki derişim değışmesi olarak da tanımlanabilir. Ara yüzeydeki derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, derişimin azalışı halinde negatif adsorpsiyon meydana gelir [53].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu Şekil 2.2’de gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması “bulk difüzyon” olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlamaktadır. Film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği “sorpsiyon” basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir [49].



Şekil 2. 2 Adsorpsiyon işleminin basamakları

Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklı iki olaydır. Adsorpsiyon bir maddenin (katı, sıvı veya gaz) bir katı yüzeyinde tutunması işlemi olur iken, absorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının her ikisinin birlikte gerçekleştiği veya birbirinden ayrımının kesin olarak yapılamadığı durumlarda genel bir terim olan sorpsiyon terimi kullanılmaktadır [53].

Adsorpsiyon ile tutunabilen metaller kolay ve zor adsorplanan şeklinde sınıflandırılabilir.

- Kolay adsorplanan metaller: Antimon, arsenik, bizmut, krom, kalay, gümüş, civa, kobalt ve zirkonyumdur.
- Zor adsorplanan metaller: Kurşun, nikel, vanadyum, demir, bakır, kadmiyum, çinko, baryum, selenyum, molibden, mangan, tungsten ve radyumdur [52].

2.2.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon çeşitleri, iki kuvvetten yararlanılarak elde edilir. Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, bu iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en önemli faktörü oluşturur. Hidrofilik özellikteki bir madde sulu çözeltiden daha az adsorbe edilir. Hidrofobik bir madde ise sulu çözeltiden daha fazla adsorbe edilecektir. İkinci etkili kuvvet, sıvının adsorbata olan eğilimidir. Sıvının adsorbata doğru elektriksel çekimi, Van der Waals etkileşimi ve kimyasal yapısı etkili olmaktadır [54].

2.2.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbatın adsorban yüzeyine Van der Waals kuvveti ile bağlandığı, Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Fiziksel olarak bağlanma zayıf olduğu için derişimin düşmesi halinde adsorbat molekülü yüzeyden ayrılır yani adsorpsiyon tersinir olur [54].

Fiziksel kuvvetle tutunan adsorbat molekülü, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz. Adsorbe olmuş bir taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır ve bu ayrılma, diğer bir molekülün yerine geçmesi ile olur. Tekrar ayrılma (desorpsiyon), sıcaklık artırılarak ya da basınç düşürülerek uygulanır. Tersinir özelliklerinden dolayı kullanılmış adsorbanlar yenilenerek tekrar kullanılır. Fiziksel adsorpsiyonun en güzel örneklerinden birisi aktif karbon adsorpsiyonudur [55].

2.2.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbat molekülü, adsorban yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşuyor ise kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) meydana gelir. Adsorban ile adsorbat molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir [54]. Bu özelliğinden dolayı kimyasal adsorpsiyon katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve adsorbanın deformasyonu ile sonuçlanabilir [55].

2.2.2.3 İyonik Adsorpsiyon

Adsorbata ait iyonlar, adsorban yüzeyindeki yüklü alanlara elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tutunmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ile küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [36]. Eğer iyonlar eş yüklü ise tercihli olarak küçük olan yüzeye tutunur. Negatif yüklü adsorban ile pozitif yüklü

adsorbat moleküller arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltıp adsorpsiyon verimliliğini artırır [38].

2.2.2.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sulardan metal iyonlarının bakteriler kullanılarak uzaklaştırılması biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) yöntemi ile yapılmaktadır [45]. Metal iyonları sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir [54].

2.2.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiği, adsorban ve adsorbat maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon işleminin verimliliğini etkileyen temel faktörlerdir [36]. Adsorpsiyon çalışmalarında mümkün olan en yüksek verimi elde etmek ve elde edilen sonuçların tekrar edilebilir olmasını sağlamak için aşağıdaki faktörlerin göz önünde bulundurularak kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir [38].

2.2.3.1 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Çözelti fazında bulunan adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutunur. Aynı ortamda bulunan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı adsorbat iyonlarının adsorpsiyonu azalabilmektedir [37]. Adsorpsiyonu asidik ve bazik adsorbat bileşiklerin iyonlaşma dereceleri etkilemekte ve farklı iyonların adsorplama kapasiteleri farklı pH değerlerinde olmaktadır [36].

2.2.3.2 Çözelti Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimi ile doğru orantılıdır. Çözelti derişiminin artması ile adsorbat madde miktarı da hızla artmakta ancak adsorban yüzeyinin adsorbat maddelerle doymasından sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Kullanılan adsorban miktarı sabit tutulup başlangıç

metal derişimi değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir [38].

2.2.3.3 Adsorbanın Türü ve Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorbanın geniş yüzey alanına, belirli bir gözenek dağılımına, yüksek gözenek sayısına ve partiküllü bir yapıda olması istenmektedir. Yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon artar, adsorbanın gözenek sayısının fazla olması ile adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilmesi artacağından adsorpsiyon artar ayrıca adsorbanın partikül boyutunun azalması ile adsorpsiyon hızı artmaktadır [37].

Belirli bir aralıkta standardı sağlanan adsorban miktarı ile paralel olarak metal iyonlarının tutunacağı yüzey alanının büyümesi ve fonksiyonel grupların sayısında artış olması nedeniyle, adsorplanan metal miktarında da artış olması beklenmektedir [38].

2.2.3.4 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorbatın çözünürlüğü yani adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) adsorbat, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir adsorbata göre daha az adsorbe olacaktır [55].

2.2.3.5 Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresi, adsorbanla çözeltide bulunan adsorbat iyonlarının etkileşim halinde bulunduğu ve adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gereken süreci oluşturmaktadır [35]. Karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını arttırmaktadır. Bu nedenle kolon adsorpsiyonu dışında gerçekleştirilen kesikli sistem adsorpsiyon işlemlerinde mutlaka karıştırma yapılmalıdır [37]. Deneysel olarak belirlenen bu zaman dilimi 30 dakika ile 24 saat arasında olabilmektedir [38].

2.2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge sürecidir ve adsorbatın çözeltide kalan derişimi ile adsorban yüzeyinde tutunan derişimi arasında bir denge oluşuna kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorbatın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır [53].

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir [56]. İzotermi adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılan en yaygın izotermi Freundlich ve Langmuir İzotermi'dir [27].

2.2.4.1 Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izotermi eşitliklerinden biri olan Freundlich İzotermi olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich İzotermi birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan, deneysel sonuçlardan türetilmiş ampirik bir eşitliktir [57].

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için, adsorplanan madde miktarı ile çözeltideki denge derişimi ilişkisini göstermek üzere 1906 yılında kendi adıyla anılan aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

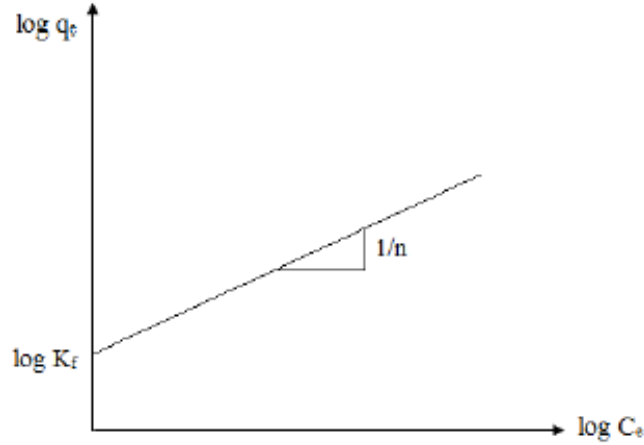
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

Burada;

- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L),
- q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),
- K_F : Adsorpsiyon kapasitesi,
- n : Adsorpsiyon şiddetidir [28].

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanınında logaritmasını alarak lineerize edilirse;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$



Şekil 2. 3 Freundlich izotermi

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Şekil 2.3). $1/n$, heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir İzotermine göre daha iyidir [58].

2.2.4.2 Langmuir İzotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için türetilen izoterm denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon içinde geçerlidir. Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (monomoleküler) üzerinde gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine tutunan hiçbir molekülün hareket etmediği doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur [59].

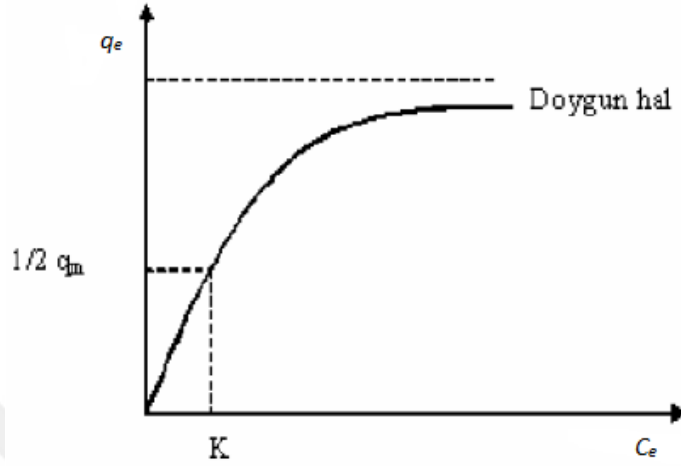
Langmuir bir gazın katı bir yüzey tarafından adsorpsiyonun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Burada;

- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L),

- q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),
- K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit,
- q_m : Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarıdır [27].



2.2.5 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur [38]. Aktif karbon çok verimli bir adsorban olmakla beraber, maliyetinin yüksekliği nedeniyle kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır [28].

Günümüzde gerek laboratuvar çalışmalarında gerek ise endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifade ile doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar;

- Doğal Adsorbanlar: Kil, kitosan, selüloz ve kömürdür.
- Yapay Adsorbanlar: Aktif karbon ve silika jelleridir [49].

2.3 Killer

Toprak sedimentlerinin ve kayaçlarının, partikül boyutu 2 mikrondan küçük olan tanecikleri jeoloji ve toprak bilimine göre kil olarak tanımlanmaktadır [60]. Killer,

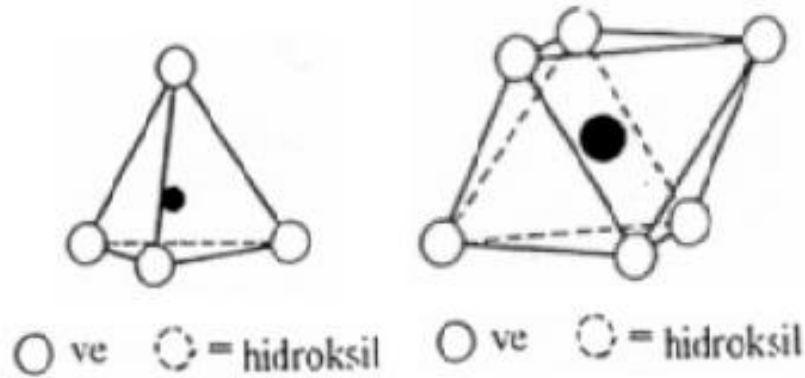
volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucunda oluşurlar [61]. Kil mineralleri ya oluştukları yerde ya da rüzgâr, yeraltı ve yüzey suları ile taşınarak büyük havzalarda kil yatakları halinde bulunurlar [62].

Yeryüzünde bilinen binlerce mineral içinde sadece kil minerali plastisite özelliği göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılabilme olanağı doğmuştur. Plastisite özelliği gösteren killer, pişirildiğinde sürekli sert kalarak ateşe dayanıklılık özelliğine sahiptir [63].

2.3.1 Killerin Genel Yapıları ve Sınıflandırılması

Killer üzerinde yapılan çalışmalar sonucu birbirinden farklı iki yapı taşının varlığı ortaya çıkmıştır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı oran ve doğrultularda birbirine geçmesi sonucu veya üst üste gelmesi ile kil mineralleri oluşmuştur [62].

Tetrahedral tabaka (T), geometrik şekli düzgün dört yüzlü olan, merkezde Si atomu, köşelerde oksijen veya hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir. Oktahedral tabaka (O), geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü olan, merkezde Al ve Mg atomlarından birisinin, köşelerde oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir [64].



Şekil 2. 5 Düzgün dört yüzlü ve sekiz yüzlü yapıtaşı [62]

Kil mineralleri, amorf ve kristal yapılı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Kristal yapılı olanlar; iki, üç, dört katmanlı ve zincir yapılı olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Yapısal özellikleri dikkate alınarak gruplandırılan kil minerallerinin sınıflandırması Çizelge 2.4'te gösterilmiştir [65].

Çizelge 2. 4 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup	Örnek
İki tabakalı	Kaolinit grubu Eş boyutlu olanlar Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit Dikit Halloysit
Üç tabakalı	Smektit grubu İllit grubu Vermikülit grubu	Montmorillonit Bentonit Hektorit
Dört tabakalı	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapılı	Sepiyolit grubu	Sepiyolit

2.3.2 Bentonit

Bentonit bir mineral olmayıp, bir kaya kütlesine verilen isimdir. Bentonit içerisindeki başlıca kil minerali montmorillonittir. Bazı bentonitlerin montmorillonit oranı % 90'a kadar çıkabilmektedir. Montmorillonit ismi, hidrate olabilen kil mineralleri grubunu belirtmek için kullanılır [39].

Montmorillonitlerin ideal formülleri, $M_y^+(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ şeklindedir. Burada M değişebilir katyondur ve Ca ve Na gibi metaller olabilir [53].

Kuru bentonitin özgül ağırlığı 1,7-2,8 g/cm³ iken, öğütülüp toz haline getirildiğinde özgül ağırlığı 0,8-1,1 g/cm³'e kadar inmekte, hafif sarı, bej, yeşilimsi veya beyaz renkte olabilmektedirler [50]. Ana minerali Na-montmorillonit olan ve şişen killere Na-bentonit, Ca-montmorillonit olan ve şişmeyen killere ise Ca-bentonit denir [66].

Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özellik şişme özelliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlesinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özelliğini kontrol eden en önemli faktördür. Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı özellik plastiklik özelliğidir [67].

Bentonit endüstride çeşitli kullanım alanları olan birçok ticari ürünün bileşenidir. Bentonitin başlıca kullanım alanları döküm, petrol, gıda, ilaç, farmasotik ve kozmetik, kağıt ve seramik endüstrisi, çimento, lastik ve kauçuk, temizlik malzemeleri, yapıştırıcı, boya ve mürekkep üretimi ve radyoaktif atıkların arıtımıdır [68].

Bentonitlerin diğ er bir kullanım alanı da atık suların temizlenmesidir. Atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermektedir. Adsorpsiyon yöntemine dayalı olarak arıtma proseslerinde bentonitlerin kullanımı d    k adsorpsiyon kapasitelerine rağmen uygundur [39].

2.3.3 Dolomit

Kimyasal bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan dolomitin   zg  l ağırlığı MgO oranına bağlı olarak 2,71-2,90 g/cm³, sertliği ise Mohs skalasına göre 3,5-4 arasında değişmektedir. I erdiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahverengidir [69].

Dolomit, kireçtaşlarından CaO'in yerini kısmen veya tamamen MgO'in alması ile oluşmaktadır. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkili olup yanalda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir [70]. İyi bir dolomitte MgO miktarı % 20 civarında olmaktadır [45].

Kimyasal bileşimindeki Mg(II) yerine Fe(II) geçerse ferrodolomit, Mn(II) geçerse mangandolomit adını alır [71]. Ticari anlamda dolomitin türleri için çeşitli sıcaklık derecelerinde işlemler yapılır. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite ham dolomit, 1.100 C'de ısıt işleme tabi tutulmuş dolomite kalsine dolomit, 1.850-1.950 C arasında ısıt işleme tabi tutulması ile elde edilen ürüne de sinter dolomit ismi verilmektedir [72].

Dolomit, fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak endüstride birçok alanda kullanılır. ısıt işlem görmüş dolomit refrakter sanayinde tuğla ve harç üretiminde kullanılırken, ham dolomit; cam, seramik, demir- elik ve kimya sanayinde üretimde, yol inşaatlarında, beton yapımında, ziraatte gübre yapımında ve boya endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Son yıllarda ise birçok adsorpsiyon çalışmalarında düşük maliyetli adsorban olarak dolomit kullanılabilmektedir [45].

2.3.4 Sepiyolit

Sepiyolit, magnezyum ve silisyum içerikli kayaçların yerin farklı derinliklerinde hidrotermal etkilerle hidratlaşması sonucu meydana gelmiştir. Kimyasal bileşimi $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olan sepiyolit, magnezyum silikat karışımı doğal bir kil

mineralidir. Yapısında bulunan kristal suyu 2'den 12 moleküle kadar değişebilir [73]. Özgül ağırlığı 2-2,3 g/cm³ olmakla birlikte çok gözenekli türlerinde 1 g/cm³'den düşük olabilmektedir [74]. Sertliği ise Mohs skalasına göre 2-2,5 arasında değişmektedir [75]. Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip olan tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir [76].

Sepiyolit kendine özgü yapısından dolayı son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi kütlesinin 200-250 katı kadar su tutabilir. Isıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır ve dolayısıyla sepiyolitın genleşme özelliği yoktur [52]. Sepiyolit jel yapıcı kil türlerinin en önemlilerindendir. Diğer killere kıyasla, nispeten düşük derişimlerde yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturur [28].

Sepiyolit mikro gözenekli bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda ihtiva ettiği poroziteler sayesinde metal, boyar madde tutmadaki etkinliğinden dolayı adsorban madde olarak kullanılmaktadır [73].

Sepiyolitın endüstriyel kullanımlar için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşiminden daha çok fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitın sahip olduğu adsorplayıcı, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır [77]. Petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tarım endüstrisinde tohum kaplama, eczacılıkta bağlayıcı özelliğinden dolayı tablet olarak, kağıt, filtre ve duvar kağıdı üretiminde, tuğla ve seramik üretiminde kullanılmaktadır [62].

2.3.5 Zeolit

Zeolit, alkali ve toprak alkali katyonları içeren, kristal yapıda, kolay ve bol bulunan sulu alümina silikat mineralidir. Yapısında büyük değişim olmadan katyon değişim özelliği, su kaybetme ve kazanma özelliği ile karakterize edilir [78].

Zeolitler, doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 50 tip doğal zeolit ve 200 üzerinde sentetik zeolit tanımlanmıştır. Bunlardan en önemlileri klinoptilolit, analsim, höylandit ve eriyonittir [79].

Zeolitlerin özgül ağırlıkları yapılarında bulunan katyona göre farklılık göstermektedir ve genellikle 1,9-2,3 g/cm³ arasında değişmektedir [80]. Doğal zeolitler genellikle renksiz

ve toz halindedir. Sentetik zeolitlerde ise değişebilen katyonları geçiş metalleri ile yer değiştirdiklerinde veya safsızlıklar olarak geçiş metalleri içerdiklerinde renk değişimi gözlemlenmektedir [81].

Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı toplam hacminin % 20-50 kadarı arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin birçoğu ticari adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılır [80].

Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ve daha büyük moleküller dışarıda kalırlar. Zeolitler, molekülleri eleyebilme özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak da bilinirler. Zeolitlerde adsorplama olayı; bir yzeeye tutunma olarak değil, bir boşluğu doldurma şeklinde düşünülebilir [82].

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilirliği enerji, tarım ve hayvancılık sektörü, evre kirliliğinin kontrolü, baca gazlarının, atık suların, petrol sızıntılarının ve radyoaktif atıkların temizlenmesi ve oksijen üretimi olarak sıralanabilir [83].

2.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Genel olarak % 10^{-2} - 10^{-6} deşişim aralığında eser, % 10^{-6} 'nın altındaki deşişimlerde ultra eser olarak tanımlanan eser elementler kimya, ilaç, evre ve ileri teknolojik alanlarda oldukça önemli bir yer tutmaktadır [84].

Eser elementlerin bulundukları düzeyler genellikle pek çok enstrümental tekniğin gözlenebilme sınırının altındadır ve bunların doğrudan tayini her zaman mümkün olmayabilir [85]. Sulardaki eser elementlerin tayininden önce deşiştirilmesi ve aynı zamanda girişim yapabilecek elementlerin uzaklaştırılması için sayısız ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir [4].

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile eser ağır metal iyonları çözeltide bulunan diğer ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısı ile deşiştirilir. Genel olarak ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

Makro–Mikro Ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.

Mikro–Makro Ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.

Mikro–Mikro Ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır [86].

Makro–Mikro ayırma, ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürüklenme ihtimalinin yüksek olması nedeniyle pek kullanılmaz. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır [38].

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli parametre kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanım verimi (R)'dir. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Burada;

- Q_0 : Numunede bulunan analiz elementin miktarı,
- Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R değerinin % 100 olmalıdır, fakat pratikte % 99'dan büyük geri kazanım verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci parametre ise zenginleştirme katsayısı ($K_{T/M}$)'dır. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T/C_M}{Q_T/Q_M} \quad (2.5)$$

Burada;

- M: Matris,
- T: Söz konusu elementi gösteren ifade,
- Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin miktarını,

- C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin derişimidir [85].

Eser elementlerin analizlerinde kullanılan başlıca ayırma ve zenginleştirme yöntemleri aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

2.4.1 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında, kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır [86]. Yönteminin esası; organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanına sahip çökelti oluşturularak, eser metal iyonlarının bu çökelti yüzeyinde adsorplanmasıdır [87].

Birlikte çöktürmenin mekanizması, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve deneysel şartlara bağlıdır. Buna göre birlikte çökme hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilir [4]. Örnek çözeltisine, yeterli miktarda çökelti oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için de taşıyıcı miktarının mümkün olduğu kadar az olması gerekir. Çöktürme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır [86].

2.4.2 Elektrolitik Biriktirme Yöntemi

Bu yöntemde örnek içinde bulunan eser elementleri bir elektrod üzerinde elektrolizle biriktirilir ve sonrasında küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile zenginleştirme sağlanır. Elektrolitik birikmeye elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrodun türü ve elektroliz hücresi etki eder. Genellikle çalışma elektrodu olarak civa ve platin elektrodu kullanılmaktadır [4].

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra anodik sıyrma yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrod üzerinde toplanan eser elementler, anodik sıyrma yada fiziksel ve kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır [3].

2.4.3 Uçurma ile Zenginleştirme

Bilinen en eski analitik zenginleştirme yöntemlerinden birisidir. Eser element ile matriks arasındaki uçuculuk farkının yüksek olduğu durumlarda uygulanabilir [85].

Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak iki şekilde yapılmaktadır. Prensipte olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur [88].

Genellikle metalik özellik göstermeyen ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojenin, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslere uygulanır [4].

2.4.4 Solvent Ekstraksiyonu

Basit, hızlı ve geniş uygulanabilir bir yöntem olması nedeniyle ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir [38]. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki sıvı faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür [3]. Yöntem iki ayrı uygulama ile yapılır. Birinci uygulamada ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci uygulamada ise sulu fazda bulunan eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınır. Organik faza alınan eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir [4].

2.5 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonun ilk deneysel uygulamaları yaklaşık 50 yıl önce yapılmıştır. 1970'lerin ortasına kadar solvent ekstraksiyonuna alternatif bir yöntem olarak gelişme göstermiş ve son yirmi yılda daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [84]. Katı faz ekstraksiyonu, özellikle kimya, çevre, gıda, kozmetik, biyokimya, ilaç, organik sentez, farmakoloji ve toksikoloji alanlarında ayırma ve zenginleştirme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Gıda, biyolojik, farmasotik ve çevresel örneklerin analizleri katı faz ekstraksiyonu yönteminin en önemli uygulama alanlarıdır. Özellikle çevresel örneklerde, en çok sudaki $\mu\text{g/L}$ ve daha az miktarda bulunan organik kirleticilerin ve eser düzeydeki ağır metallerin zenginleştirilmesi için bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır [88].

Analiz yapılması istenilen; plazma, serum, idrar gibi biyolojik, su, toprak, hava gibi çevresel, gıda ve farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle kompleks

matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve zenginleştirilmesi çok önemli bir basamaktır.

Ayırma işlemi ile analitin, analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacı ile çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu en çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinden birisidir [3].

Prensip olarak solvent ekstraksiyonuna benzer olan katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu yöntem için esas yaklaşım sıvı halde bulunan analitleri tutan adsorban madde içeren bir kolon, kartuş veya disket içinden geçirilmesidir. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü kullanılarak elüe edilir ve tayini yapılır [89].

2.5.1 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyon yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar sırasıyla;

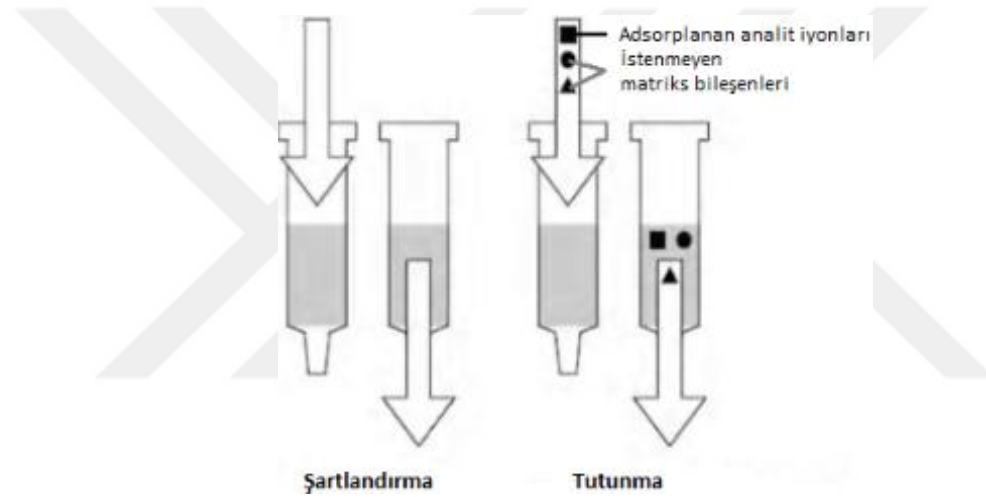
Birinci Basamak (Şartlandırma): Katı fazın örnek çözücüsü ile aynı olan uygun bir çözücü (şartlandırıcı) kullanılarak şartlandırılmasıdır. Bu basamak çok önemlidir. Katı faz şartlandırıcı ile yıkanarak hem istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur, hem de dolgu maddesinin ıslanması sağlanır. Buna ilave olarak, kolon içerisinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacimlerin çözücü ile dolması sağlanır [85]. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun madde geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır.

Şartlandırıcının seçimi çözücünün ve katı adsorbanın türüne bağlıdır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi polar çözücüler ile, polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır. Bu amaçla genel olarak metil alkol, su ve ardından örnekle aynı pH'daki tampon çözeltiler kullanılır [3].

Şartlandırma ve tutunma basamakları arasında katı fazın kurummasına izin verilmemelidir. Aksi takdirde analitler yeterli bir şekilde tutunamaz ve düşük geri

kazanmalar elde edilir. Şayet, adsorban birkaç dakikadan daha uzun süre kuru kalırsa, tekrar şartlandırılmalıdır.

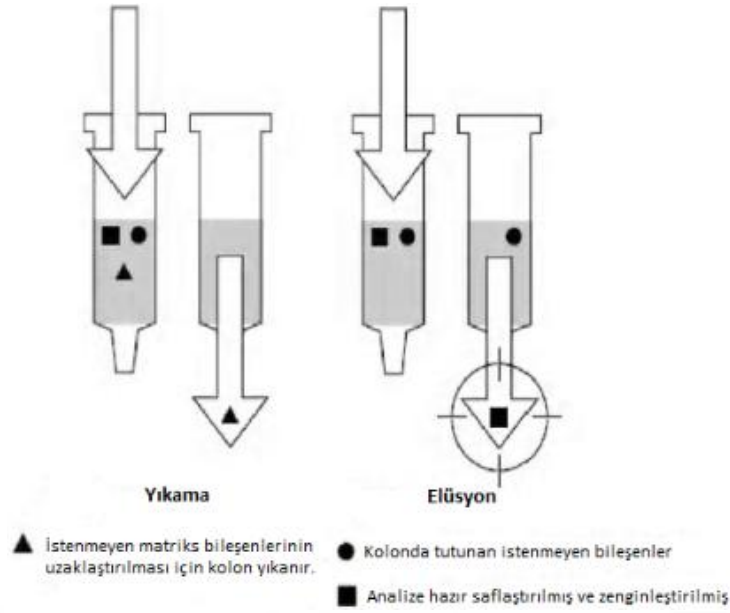
İkinci Basamak (Tutunma): Örnek çözeltisinin katı faz içerisinde süzülmesidir. Örnek çözeltisi kolona yer çekimi, pompalama, vakum yardımıyla çektilererek ya da otomatik bir sistem ile verilebilir. Kullanılan sisteme bağlı olarak, örnek hacimleri 1 ml'den 1 L'ye kadar değişebilmektedir [85]. Örnek çözeltisinin kolondan akış hızı, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar da hızlı olmalıdır [90]. Bu basamak süresince, analitler katı faz üzerinde deriştirilir. Hatta ortam bileşenleri katı faz tarafından tutulsa bile, bunların bir kısmı kolondan geçer, böylece örnek çözeltisinin kısmi saflaştırılması sağlanmış olur [85].



Şekil 2. 6 Katı faz ekstraksiyonu birinci ve ikinci basamak

Üçüncü Basamak (Yıkama): Uygun bir çözücü ile katı faz yıkanarak, analitleri kolondan uzaklaştırmaksızın, katı faz üzerinde tutunmuş olan matris iyonları uzaklaştırılmış olur.

Dördüncü Basamak (Elüsyon): Kolondan uygun bir elüent geçirilerek tutunan ortam bileşenlerini almayarak, analit iyonları elüe edilir. Elüsyon için genelde oluşan şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit kullanılmaktadır. Eğer ortamda, katı faz üzerinde analitten daha kuvvetli bir şekilde tutunabilecek türler var ise elüsyondan önce uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılır [3]. Elüent hacmi analitlerin kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve buna ilaveten elüent akış hızı ise yeterli elüsyonun sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanmalıdır [61]. Bu işlemler kısaca Şekil 2.6 ve 2.7'deki gibi gösterilebilir [90].



Şekil 2. 7 Katı faz ekstraksiyonu üçüncü ve dördüncü basamak

Bazı organik gruplar içeren ligantlar eser elementler ile şelat oluşturmaktadır [91]. Bu organik grupları amin, amid, azo, nitril, karboksil, hidroksil, eter, karbonil, fosforil, tiyol ve tiyokarbamat oluşturmaktadır [92].

Eser elementlerin adsorbanlara tutunabilmesi için örnek çözeltisine ligant ilave edilip metal şelatları oluşturulur ve bu metal şelatları adsorbandan geçirilir [91]. Ayrıca adsorbanın yüzeyi ligantlarla etkileştirilerek metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar kimyasal immobilizasyon ve doyurma olarak da adlandırılan fiziksel adsorpsiyondur. Kimyasal immobilizasyonda adsorbanın yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan adsorbanın yüzeyindeki gruplara adsorbe olur. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra örnek çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, örnek çözeltisindeki metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun elüsyon çözeltisi kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir [90].

Şelat bileşikleri, organik bileşiklerle metal iyonları arasında olur. Oluşan kompleks nötr olabildiği gibi yüklü de olabilir. Organik bileşiklerde bulunan fonksiyonel gruplar asidik, bazik ya da yüksüz olabilir. Şelatlar, renkli olmaları nedeniyle fotometrik tayinlerde de kullanılmaktadır [3].

2.5.2 Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Katı faz ekstraksiyon yöntemi örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır.

2.5.2.1 Kesikli Sistem Tekniği

Analitin içinde bulunduğu örnek çözeltisine katı adsorban maddesi konularak belirli bir süre sorpsiyon dengesine ulaşmak için birlikte çalkalanır. Çalkalama işlemi mekanik veya ultrasonik sistemlerle yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki metal iyonları, uygun çözücü ile desorbe edilerek tayin gerçekleştirilir [4]. Katı fazdaki eser elementler desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleri ile de tayin edilebilir. Bu teknik, dağılma katsayıları büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılır [3].

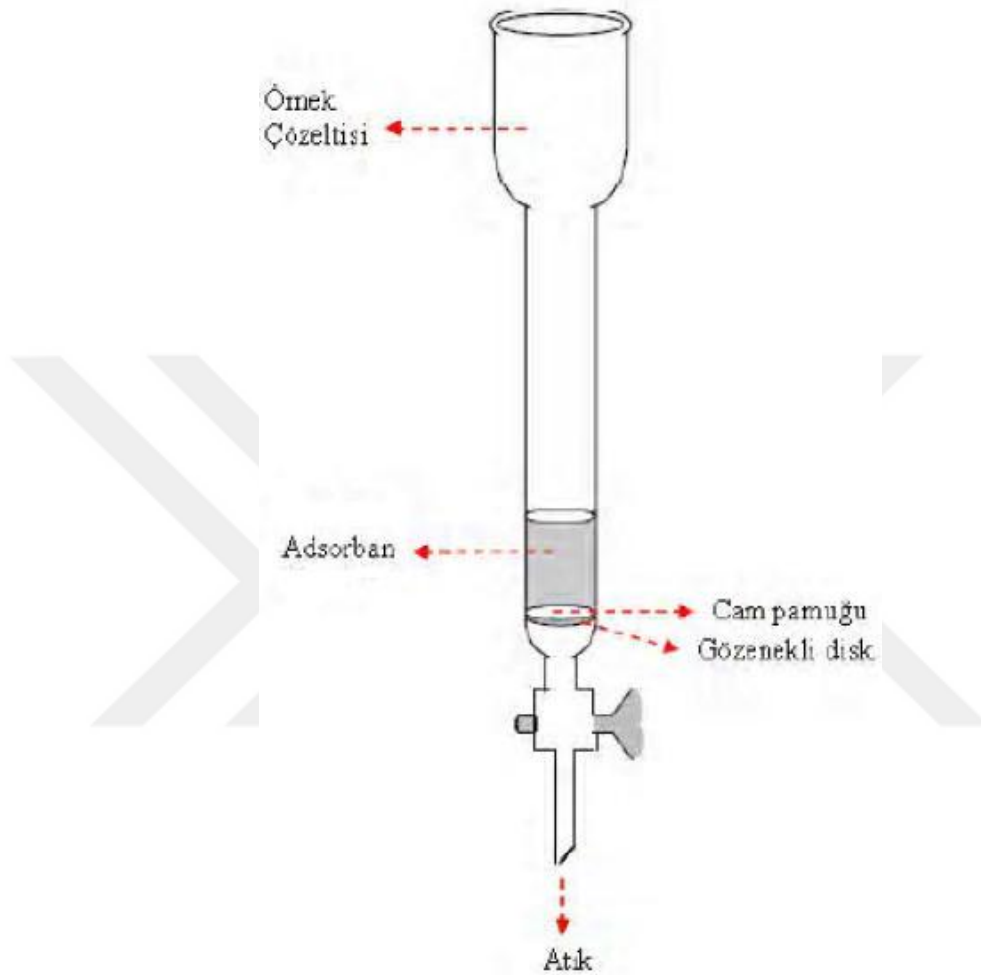
2.5.2.2 Süzme Tekniği

Büyük dağılma katsayısına ve yüksek tutunma hızına sahip eser elementlerde uygulanabilen bu metodta analit içeren örnek çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür ve daha sonra diskte tutunmuş olan eser elementler uygun bir elüent ile alınarak tayin yapılır [4].

2.5.2.3 Kolon Tekniği

Diğer teknikler ile kıyaslandığında kolon tekniği daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte, genellikle 0,5-1 cm çapında ve 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser elementleri tutacak olan adsorban kolona doldurularak örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi için hazır hale getirilir. Adsorbanın hareket edip etkisini kaybetmemesi maksatlı olarak kolon içerisinde alt ve üst kısımlardan cam pamuğu ile desteklenebilir. Asıl işlem öncesinde örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin kolondan geçirilmesi ile şartlandırma yapılabilir. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklenmesi gibi gerekli ön işlemlerin ardından, örnek çözeltisi hazırlanan kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler var ise uygun bir çözelti kullanılarak, yıkama sayesinde uzaklaştırılır. Burada kullanılan

çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Katı faz üzerinde adsorplanan analit iyonları, kolondan uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük hacime alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir [70]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon Şekil 2.8’de gösterilmiştir [90].



Şekil 2. 8 Katı faz ekstraksiyonu kolonu

2.5.3 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar

Katı faz olarak adsorplama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Adsorplama kapasitesi yüksek olan doğal adsorbanlara kil, selüloz, kömür ve çeşitli filizler örnek olarak verilebilir. Kullanılan adsorbanlar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır.

Organik adsorbanlar, polimerik ve polimerik olmayan adsorbanlar olarak ikiye ayrılır. Polimerik organik esaslı adsorbanlar eser element çalışmalarında daha çok tercih edilir. Eser analizlerde yaygın olarak kullanılan polimerik organik esaslı adsorbanlara

polistiren divinilbenzen, polimetilmetakrilat, divinilbenzen, vinil prolidin, vinil piridin ve poliüretan polimerleri örnek olarak verilebilir. Polimerik olmayan organik esaslı adsorbanlar için aktif karbon, naftalin ve grafit örnek olarak verilebilir.

İnorganik adsorbanların en önemlileri silika jel, gözenekli cam, C18 bağlı silika jel, floorisil alümina ve diğer inorganik oksitlerdir. İnorganik adsorbanlarda istenmeyen yapılar oluşabildiği için organik adsorbanlar daha yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Metalik türlerin etkin bir şekilde katı faz üzerinde tutunması için adsorbanın yapısı ve özellikleri çok önem taşımaktadır. Adsorban seçiminde önemli parametreler;

- Geniş bir pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak ayrılması,
- Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Kinetik açıdan hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları oluşumu sağlaması,
- Rejenere edilebilir olması,
- Yüksek tutunma kapasitesi,
- Mekaniksel ve kimyasal kararlılığının olmasıdır [89].

2.5.4 Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları

Zenginleştirme yöntemleri kıyaslandığında katı faz ekstraksiyonunun oldukça önemli avantajları söz konusudur.

- Daha hızlı bir yöntemdir. Örnek hazırlama süresi daha kısadır. Katı faz üzerine tutunan analit hızlı bir şekilde elüe edilerek daha küçük bir hacime alınır.
- Yüksek zenginleştirme faktörü sağlar.
- Harcanan reaktif miktarı daha az olduğu için maliyeti düşüktür.
- Ayrıca katı faz tekrar tekrar kullanılabilir.
- Kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirletme riski daha düşüktür.
- Sadece sıvı örneklerle sınırlı olmayıp, gaz örneklerle de uygulanabilmektedir.

2.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir [38]. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [93].

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir [38].

2.6.1 Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki elektronları, enerjisi daha büyük olan bir üst enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur. E_0 ' dan E_1 seviyesine geçmiş ise bu geçişe karşılık enerji, iki seviyedeki enerjilerinin farkına eşittir ve Planck eşitliği ile verilir.

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (2.6)$$

Burada;

- E : Geçiş enerjisi
- E_1 : Uyarılmış hal enerjisi
- E_0 : Temel hal enerjisi
- h : Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$)
- c : Işık hızı (3×10^{10} cm/s)
- ν : Absorplanan ışığın frekansı
- λ : Absorplanan ışığın dalga boyudur.

Toplam absorpsiyon mevcut olan serbest atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarmak için gerekli enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı azdır. Sistemin sıcaklığı yüksek olursa uyarılmış seviyedeki atomların sayısı fazla olur.

AAS ile nicel analiz Lambert-Beer kanununa dayanır. Absorbans ile numunenin konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki vardır. Bu ilişki Lambert-Beer eşitliği (2.7) ile verilir ve şöyle yazılabilir.

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon l C} \quad (2.7)$$

Burada;

- I : Çıkan ışığın şiddeti
- I_0 : Gelen ışığın şiddeti
- ε : Absorplama katsayısı
- l : Işığın geçtiği yol uzunluğu
- C : Konsantrasyondur.

Bu eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

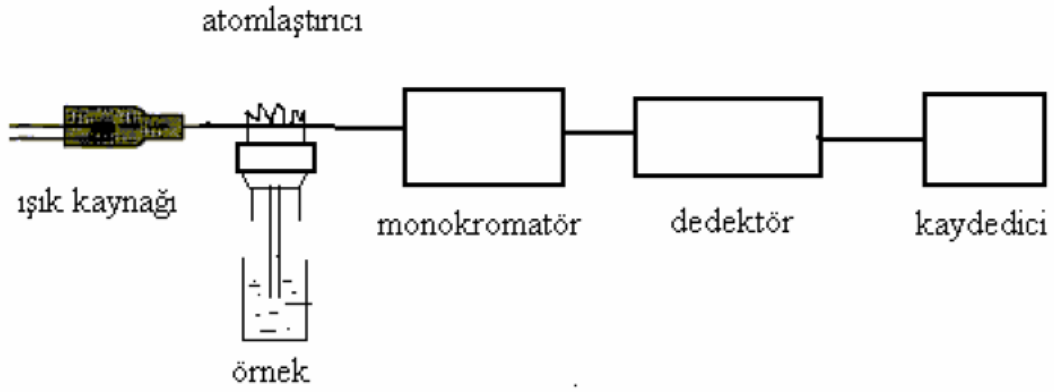
$$\log I_0 / I = \varepsilon l C \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir ve $\log I_0 / I$ 'a absorbans denir ve A ile gösterilir. Bu durumda kanun bugün ki kullanımına göre (2.9) eşitliği ile aşağıdaki gibi yazılır [94].

$$A = \varepsilon l C \quad (2.9)$$

2.7 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Temel Birimleri

AAS tekniğinde analizi yapılan element, uygun bir alevle veya elektrotermal yoldan atom buharına dönüştürülür ve oyuk katot lambası gibi çizgisel bir ışın kaynağından çıkan belirli dalga boylarındaki ışın, atom buharı tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonrası bir monokromatörden geçirilen ışık, şiddeti zayıflamış olarak detektöre ulaşır. Ölçülen absorpsiyondan da madde derişimine geçilir [43].



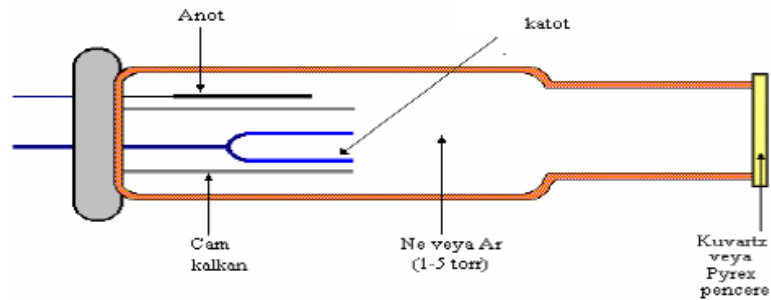
Şekil 2. 9 Atomik absorpsiyon cihazının genel şeması [38]

2.7.1 Işık Kaynakları

Atomlar farklı dalga boylarında ışık absorplar olduğu için bu dar ışık absorpsiyonunu maksimum duyarlılıkla ölçmek için atomların absorplayabileceği spesifik dalga boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışık kaynağı kullanılması gerekir. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyonu az spektral girişimli çok spesifik bir analitik teknik haline getirir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır [85].

2.7.1.1 Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambaları pek çok element için kararlı, parlak ve mükemmel bir ışık hattı sağlar. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir (Şekil 2.10). Katot, spektrumu istenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır [86].



Şekil 2. 10 Oyuk katot lambası

Anot ile katot arasına 100-400 V gerilim uygulandığında inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü inert gaz iyonları ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve uyarılan atomlar temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışıma yaparlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir [85].

Çeşitli oyuk katot lambaları bulunmaktadır. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir. Bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır. Hangi element analiz edilecek ise o analite ait lamba takılır ve tayin yapılır [90].

2.7.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları uçucu elementler (As, Sb, Se, Te, Pb ve Cd) için kullanılır. Oyuk katot lambasından daha büyük ışık şiddeti oluşturur [43]. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementi ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı oyuk katot lambalar kadar iyi değildir [95].

2.7.2 Atomlaştırmacılar

Atomlaştırmacının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırmacılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır [84].

2.7.2.1 Alevli Atomlaştırmacı

Alevli atomlaştırmacılarda analitin bulunduğu örnek, aleve havalı bir sisleştirci yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrarlar.

Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girebilirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir [86].

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

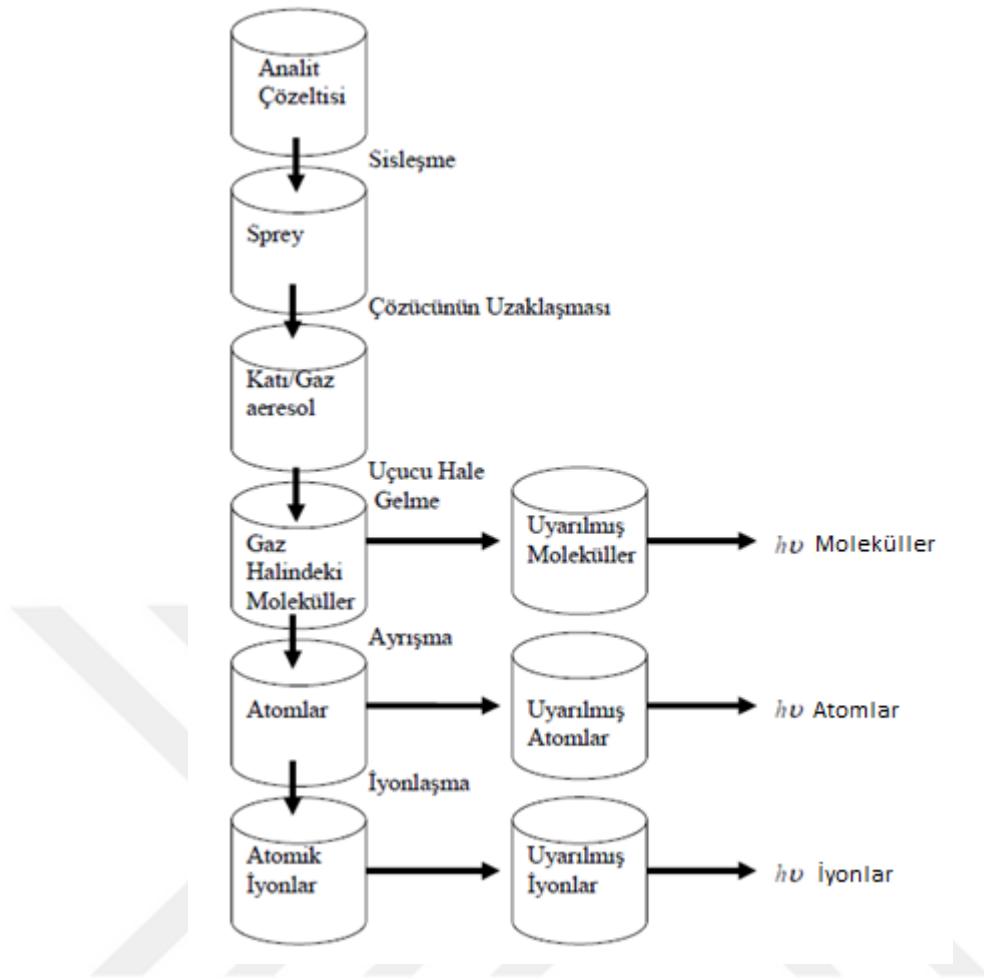
Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol kat eder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [85].

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Çizelge 2.5'te verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir [42].

Çizelge 2. 5 Alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	Nitröz Oksit	2800

Sisteme çözelti halinde verilen örneğin atomik buhar haline geçinceye kadar geçirdiği değişimler Şekil 2.11'de verilmiştir [4].



Şekil 2. 11 Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

2.7.2.2 Elektrotermal Atomlaştırma

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en önemlisi grafit fırınlardır. Örnek 5-10 μl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı;

- Kurutma Basamağı: Çözücü uçurulur (100-110°C).
- Kül Etme Basamağı: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200-700°C).
- Atomlaşma Basamağı: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur (1.800-2.500°C).
- Temizleme Basamağı: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100-200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık alevde göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

- Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
- Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
- Daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
- Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
- Buharlaşma ve atomlaşma verimleri alevli atomlaştırıcılara göre genellikle daha üstündür.
- Duyarlılık daha fazladır.
- Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [86].

2.7.3 Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ (grafit) kullanılır [96].

2.7.4 Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çeviren fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot, ard arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri diot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir [85]. İki görevi vardır;

- Işık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek,
- Elektrik sinyalini 10^6 kat büyütme [43].

3.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

- Dijital Terazı: GEC AVERY
- pH-metre: inoLab WTW Series pH 720
- Manyetik Karıştırıcı: Wids Laboratory Instruments WiseStir MSH-20A
- Çalkalayıcı: GFL 3015
- Su Banyosu: GFL 1083
- Etüv: Heraeus T 5042
- Santrifüj: Hettich ZENTRIFUGEN EBA 20
- Peristaltik Pompa: Heidolph Pumpdrive 5001
- Ultra Saf Su Cihazı: MILLIPORE Milli-Q Synthesis
- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Shimadzu AA 6800

3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) elementlerinin 1000 mg/L'lik standart stok çözeltileri Çizelge 3.1'de verilen metal tuzlarından, referans çözeltilerde bu standart çözeltilerin ultra saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Çizelge 3. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

CoCl ₂ .6H ₂ O	(Merck)	MnCl ₂ .2H ₂ O	(Merck)
CrCl ₃ .6H ₂ O	(Merck)	ZnSO ₄ .7H ₂ O	(Merck)
CdCl ₂ .H ₂ O	(Merck)	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .3H ₂ O	(Merck)
CuSO ₄ .5H ₂ O	(Merck)	FeCl ₃ .6H ₂ O	(Merck)
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	(Merck)	HNO ₃	(Merck)
HCl	(Merck)	NaOH	(Merck)
NH ₃	(Merck)	Aseton	(Merck)

3.1.3 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Co(II) çözeltisi (1000 mg/L): 4,0373 g CoCl₂.6H₂O hassas olarak tartılarak bir miktar suda çözöldü ve hacmi ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Cr(III) çözeltisi (1000 mg/L): 5,1242 g CrCl₃.6H₂O hassas olarak tartılarak bir miktar suda çözöldü ve hacmi ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Mn(II) çözeltisi (1000 mg/L): 2,9465 g MnCl₂.2H₂O hassas olarak tartılarak bir miktar suda çözöldü ve hacmi ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Zn(II) çözeltisi (1000 mg/L): 4,3980 g ZnSO₄.7H₂O hassas olarak tartılarak bir miktar suda çözöldü ve hacmi ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması

1 M HCl (su/aseton) çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/cm³ olan % 37 lik hidroklorik asit çözeltisinin 8,3 mL'si 100 mL'lik bir balonjojeye alınarak su/aseton ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1 M HNO₃ (su/aseton) çözeltisi: Yoğunluğu 1,41 g/cm³ olan % 65 lik nitrik asit çözeltisinin 6,9 mL'si 100 mL'lik bir balonjojeye alınarak su/aseton ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M EDTA çözeltisi: 3,7224 g EDTA hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar

Türkiye'nin değişik bölgelerine ait doğal bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) ağır metallerin uzaklaştırılmasında hem modifiye edilmeden doğal olarak hem de modifiye edilerek adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan killerin içerdiği bileşenler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Deneylerde kullanılan killerin kimyasal analizi

Bileşen (%)	Bentonit	Dolomit	Sepiyolit	Zeolit
SiO ₂	71,00	0,34	66,51	70,00
Al ₂ O ₃	14,00	0,16	2,76	12,10
MgO	3,20	19,57	15,65	1,35
CaO	1,80	32,46	0,57	3,30
CO ₂	-	47,34	-	-
Na ₂ O	1,50	0,04	-	0,14
K ₂ O	1,20	0,05	-	2,35
Fe ₂ O ₃	0,70	0,04	0,26	0,70
TiO ₂	0,05	-	-	-
BaO	-	-	-	0,65
SrO	-	-	-	0,61
H ₂ O	6,55	-	14,25	8,80

3.3 Sepiyolit ve Dolomitin Modifikasyonu

Modifikasyonu yapılacak olan kilden 20 g tartım alınarak 2 L'lik cam balonjojeye konulmuş ve üzerine 100 mL taze hazırlanmış olan 1 M Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi ilave edilerek kil ile iyice karışması sağlanmıştır ve daha sonra 180 mL 2 M NaOH çözeltisi üzerine hızlı bir şekilde eklenmiş ve karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon 2 L'ye bidistile su ile tamamlandı. Karışım su banyosunda yaklaşık 80°C'de 48 saat bekletilmiştir [8]. Elde edilen modifiye edilmiş sepiyolit ve dolomit, kesikli yöntemde ve kolon çalışmalarında eser elementlerin zenginleştirilmesinde optimum koşulların araştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır.

3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli ve kolon yöntemleriyle yürütülen çalışmalarda adsorban olarak doğal bentonit, dolomit, sepiyolit, sentetik zeolit, modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri kullanılarak ağır metallerin uzaklaştırılmasındaki etken faktörler araştırılmış ve adsorpsiyon miktarları karşılaştırılmıştır. Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının doğal bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit ile sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılarak uygun adsorban miktarı, karıştırma süresi, pH ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit kullanılan çalışmalar ise ağırlıklı olarak kolonda yürütülmüş, akış hızı, elüent tipi, elüent hacmi, pH, zenginleştirme faktörü, kapasite tayini, yabancı iyonların girişim etkisi ve kolonun yeniden kullanılabilirliği gibi parametreler incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar 3 kez tekrarlanıp bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerinden faydalanılarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

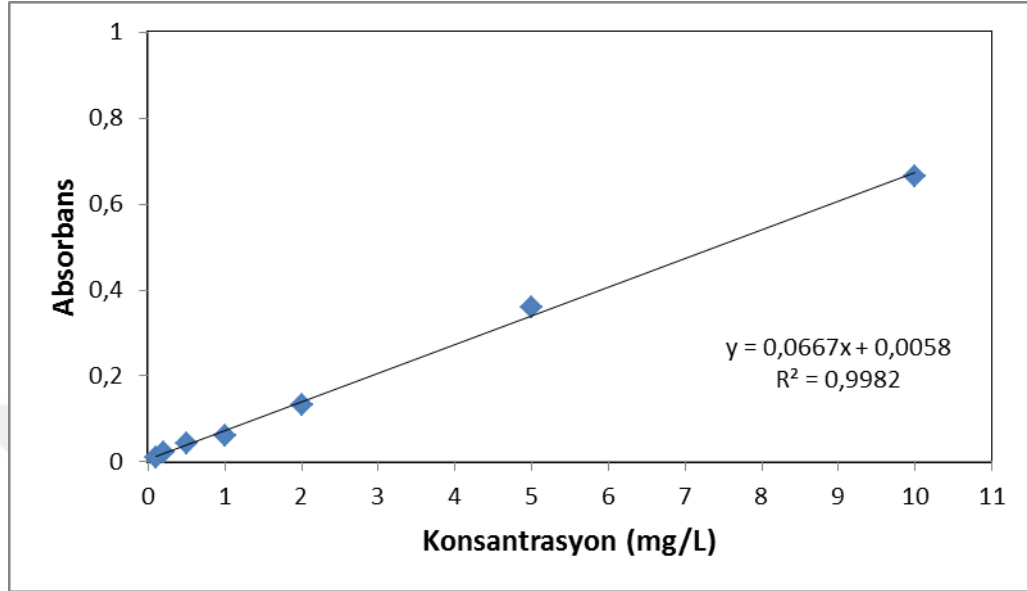
3.5 Tayin Yöntemi

Adsorpsiyon olayının izlenmesi sırasında, metal iyonlarının konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmalar hava-asetilen alevi kullanılarak cihaz için önerilen optimum çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Her metal iyonu için cihazın belirlediği en uygun dalga boylarında Çizelge 3.3’de çalışılmıştır. AAS cihazının Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) metal iyonları için 0-10 mg/L konsantrasyon aralığında doğrusal cevap verdiği gözlemlenmiştir.

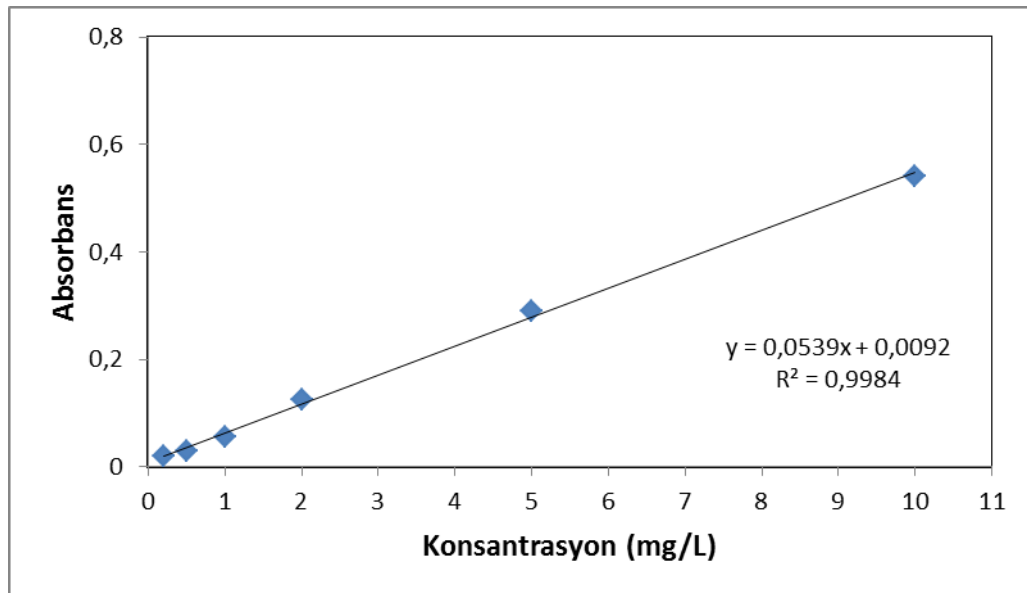
Çizelge 3. 3 AAS’de çalışılan en uygun dalga boyları

Element	Dalga Boyu (nm)
Co(II)	241,20
Cr(III)	358,26
Mn(II)	279,95
Zn(II)	214,31

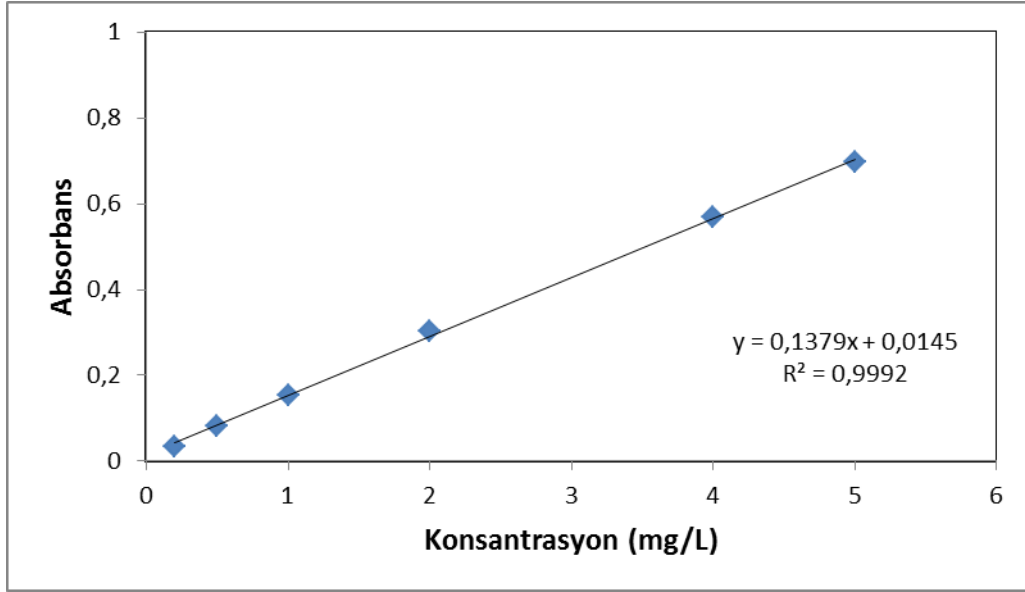
3.5.1 Kobalt, Krom, Mangan ve Çinko için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Hazırlanan Standart Ölçü Eğrileri



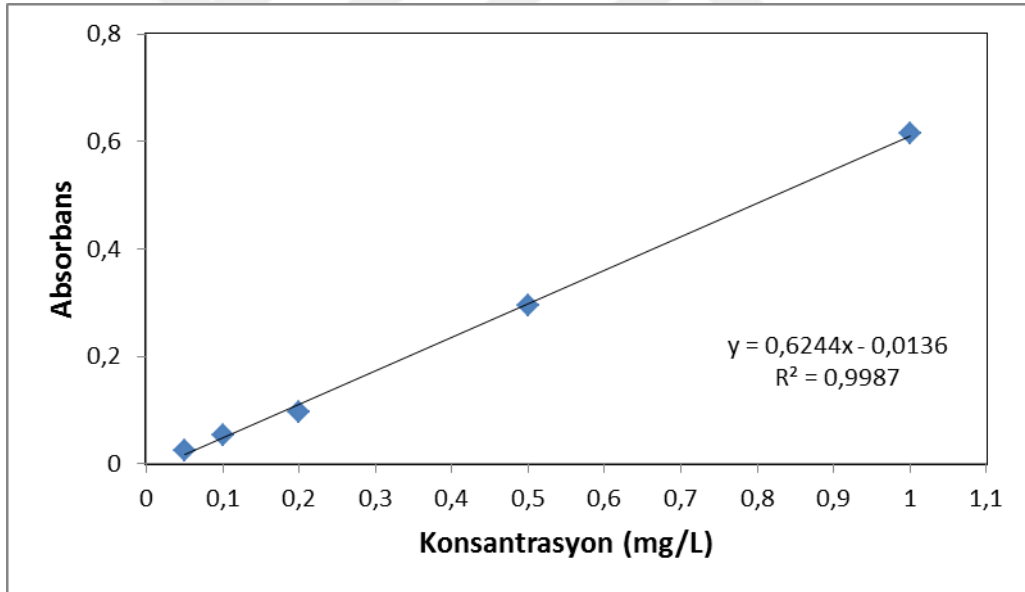
Şekil 3. 1 AAS ile hazırlanan Co(II) iyonu standart ölçü eğrisi



Şekil 3. 2 AAS ile hazırlanan Cr(III) iyonu standart ölçü eğrisi



Şekil 3. 3 AAS ile hazırlanan Mn(II) iyonu standart ölçü eğrisi



Şekil 3. 4 AAS ile hazırlanan Zn(II) iyonu standart ölçü eğrisi

3.6 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörler adsorban miktarı, pH, karıştırma süresi ve metal konsantrasyonu olarak aşağıda ayrı ayrı ve ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

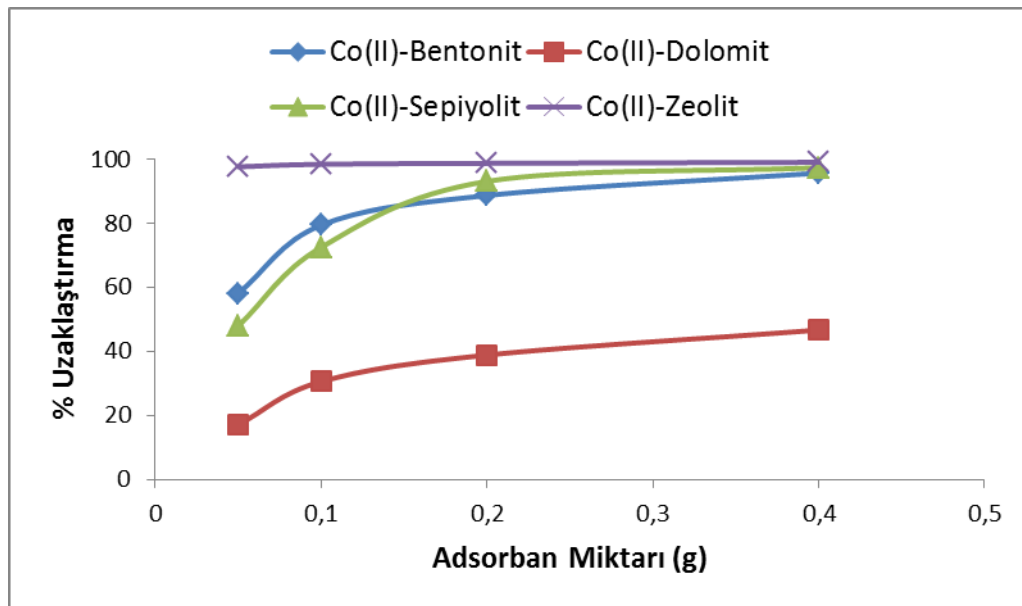
3.6.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmemesine ve gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle killer üzerine ağır metal iyonlarının tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II), Cr(II), Mn(II) ve Zn(II) metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g ve 0,4 g miktarlarında çalışılacak kil ilave edilerek oda sıcaklığında her metal için belirlenen optimum pH'ta ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7'de verilmiştir. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 4 Co(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

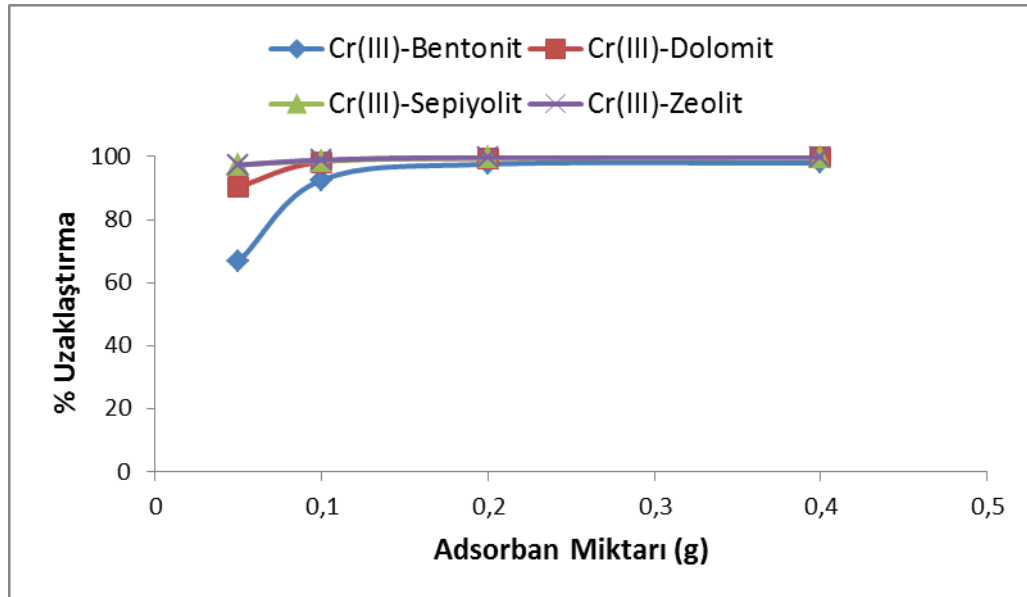
Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	0,05	9,84	4,11	58,21
	0,1	9,84	2,01	79,55
	0,2	9,84	1,10	88,84
	0,4	9,84	0,41	95,85
Dolomit	0,05	9,78	8,10	17,17
	0,1	9,78	6,78	30,67
	0,2	9,78	5,97	38,95
	0,4	9,78	5,21	46,76
Sepiyolit	0,05	9,81	5,10	48,00
	0,1	9,81	2,69	72,61
	0,2	9,81	0,66	93,24
	0,4	9,81	0,24	97,52
Zeolit	0,05	9,75	0,21	97,82
	0,1	9,75	0,14	98,59
	0,2	9,75	0,11	98,89
	0,4	9,75	0,08	99,20



Şekil 3. 5 Adsorban miktarı değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 5 Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

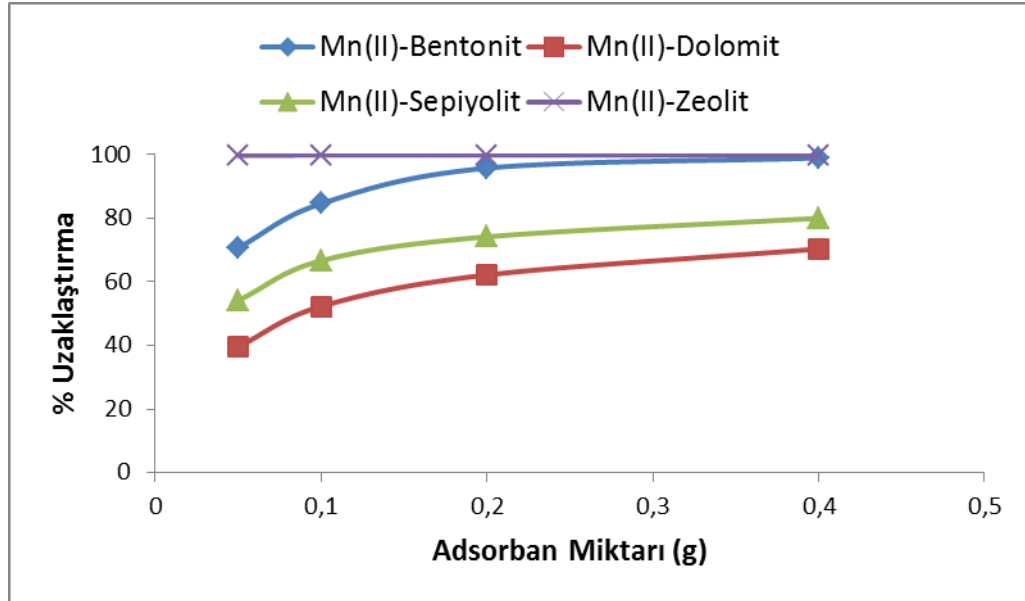
Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Cr Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Cr Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	0,05	9,96	3,32	66,69
	0,1	9,96	0,74	92,59
	0,2	9,96	0,24	97,62
	0,4	9,96	0,20	97,99
Dolomit	0,05	9,85	0,94	90,43
	0,1	9,85	0,16	98,34
	0,2	9,85	0,05	99,47
	0,4	9,85	0,01	99,85
Sepiyolit	0,05	9,76	0,26	97,38
	0,1	9,76	0,13	98,71
	0,2	9,76	0,03	99,66
	0,4	9,76	0,01	99,91
Zeolit	0,05	9,87	0,26	97,41
	0,1	9,87	0,11	98,91
	0,2	9,87	0,01	99,85
	0,4	9,87	0,01	99,95



Şekil 3. 6 Adsorban miktarı değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 6 Mn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

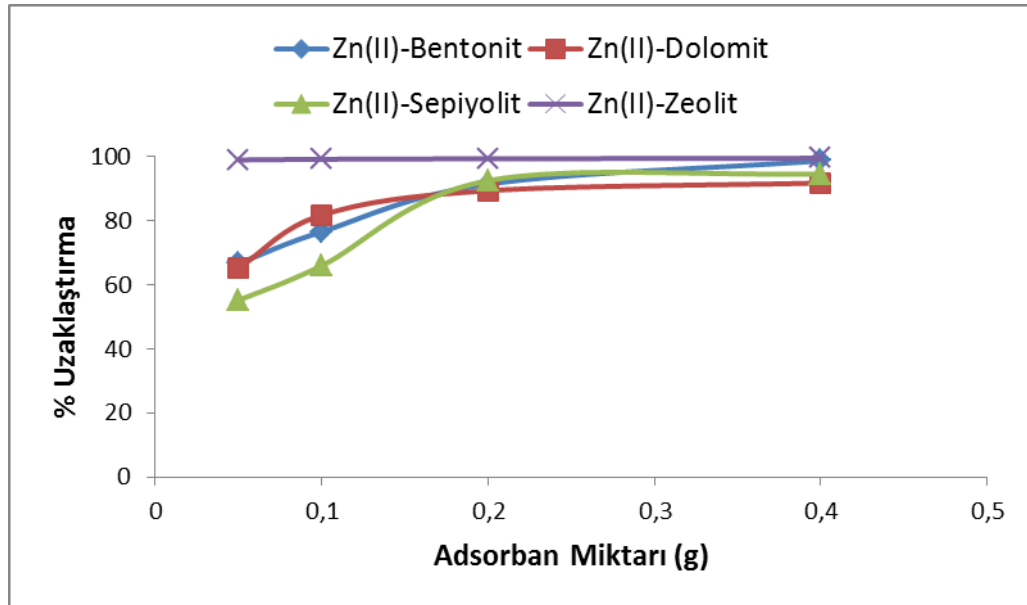
Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	0,05	9,80	2,87	70,73
	0,1	9,80	1,50	84,64
	0,2	9,80	0,41	95,82
	0,4	9,80	0,10	99,00
Dolomit	0,05	9,75	5,89	39,59
	0,1	9,75	4,65	52,30
	0,2	9,75	3,69	62,19
	0,4	9,75	2,89	70,37
Sepiyolit	0,05	9,83	4,51	54,13
	0,1	9,83	3,27	66,68
	0,2	9,83	2,53	74,21
	0,4	9,83	1,96	80,04
Zeolit	0,05	9,81	0,02	99,80
	0,1	9,81	0,01	99,90
	0,2	9,81	0,01	99,95
	0,4	9,81	0,01	99,96



Şekil 3. 7 Adsorban miktarı değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 7 Zn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Zn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Zn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	0,05	9,91	3,29	66,76
	0,1	9,91	2,32	76,62
	0,2	9,91	0,84	91,50
	0,4	9,91	0,12	98,79
Dolomit	0,05	9,84	3,40	65,41
	0,1	9,84	1,79	81,84
	0,2	9,84	1,04	89,45
	0,4	9,84	0,80	91,87
Sepiyolit	0,05	9,75	4,37	55,21
	0,1	9,75	3,31	66,05
	0,2	9,75	0,72	92,61
	0,4	9,75	0,52	94,68
Zeolit	0,05	9,76	0,09	99,06
	0,1	9,76	0,07	99,27
	0,2	9,76	0,06	99,42
	0,4	9,76	0,04	99,58



Şekil 3. 8 Adsorban miktarı değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

3.6.2 pH'ın Etkisi

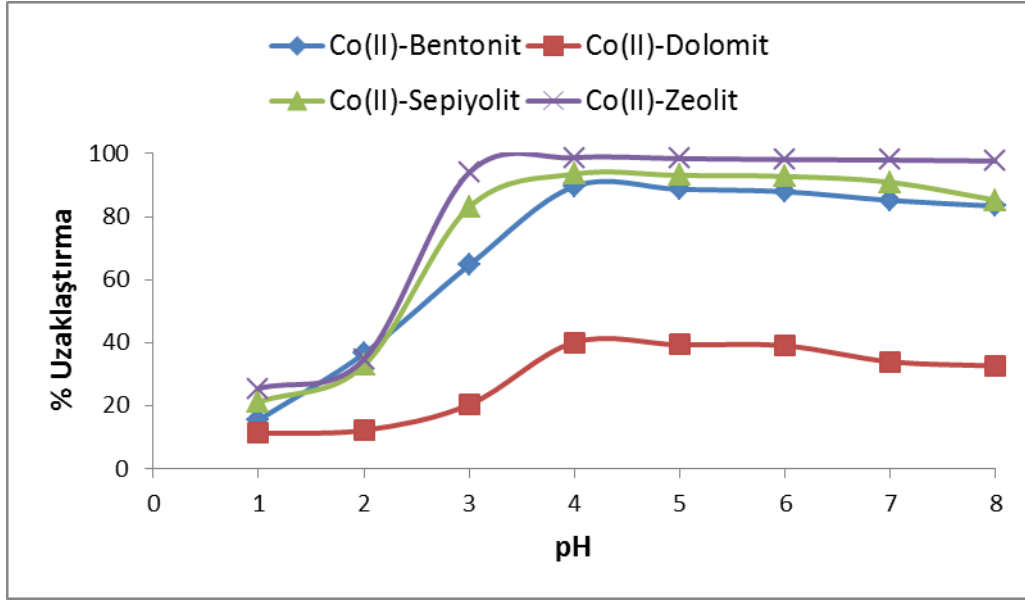
Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan metal iyonlarını etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Killer üzerine metal iyonlarının tutunmasında ortamın pH değerinin etkisinin incelenmesi pH 1-8 aralığında kesikli yöntem ile yapılan deneylerle belirlenmiştir.

Çözeltilerin pH ayarlaması 0,1 M, 0,5 M ve 1 M HCl ve NH₃ çözeltileri kullanılarak istenilen pH değerleri pH metre yardımıyla yapılmıştır. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) metal çözeltileri pH 1-8 aralığındaki değerlere ayarlanarak içerisine 0,2 g çalışılacak kil ilave edilerek 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11'de verilmiştir. pH değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 8 Co(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

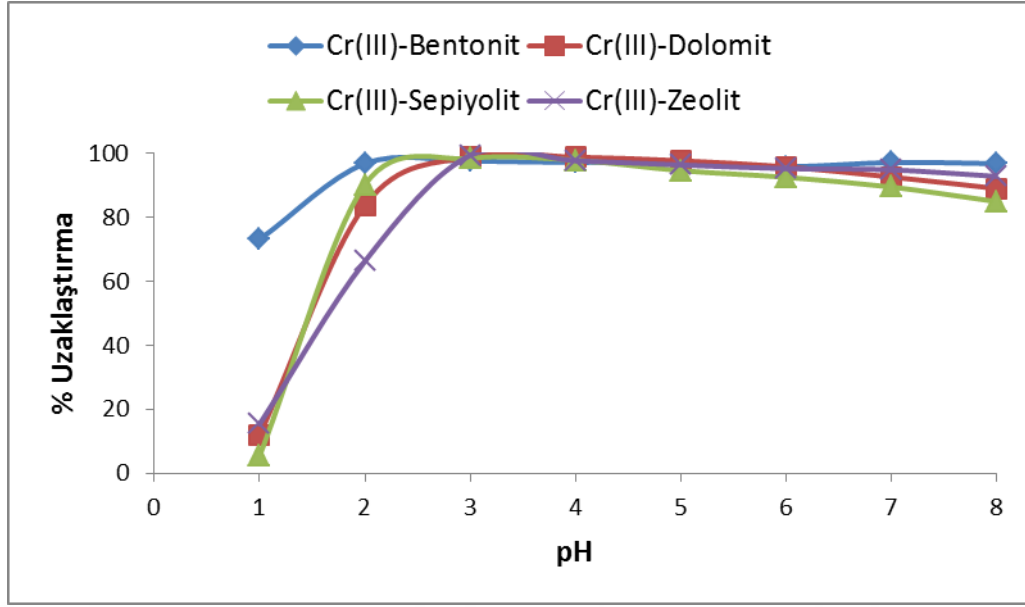
Kil	pH	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	1	9,84	8,31	15,54
	2	9,84	6,24	36,57
	3	9,84	3,48	64,61
	4	9,84	1,02	89,61
	5	9,84	1,11	88,69
	6	9,84	1,19	87,93
	7	9,84	1,46	85,19
	8	9,84	1,64	83,36
Dolomit	1	9,78	8,67	11,35
	2	9,78	8,58	12,27
	3	9,78	7,78	20,39
	4	9,78	5,85	40,17
	5	9,78	5,93	39,41
	6	9,78	5,96	39,10
	7	9,78	6,45	34,04
	8	9,78	6,58	32,66
Sepiyolit	1	9,81	7,72	21,25
	2	9,81	6,58	32,86
	3	9,81	1,67	83,00
	4	9,81	0,63	93,55
	5	9,81	0,68	93,09
	6	9,81	0,71	92,79
	7	9,81	0,89	90,95
	8	9,81	1,44	85,30
Zeolit	1	9,75	7,26	25,53
	2	9,75	6,36	34,76
	3	9,75	0,59	93,97
	4	9,75	0,12	98,74
	5	9,75	0,15	98,43
	6	9,75	0,18	98,12
	7	9,75	0,20	97,97
	8	9,75	0,23	97,66



Şekil 3. 9 pH değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 9 Cr(III) iyonunun killere üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

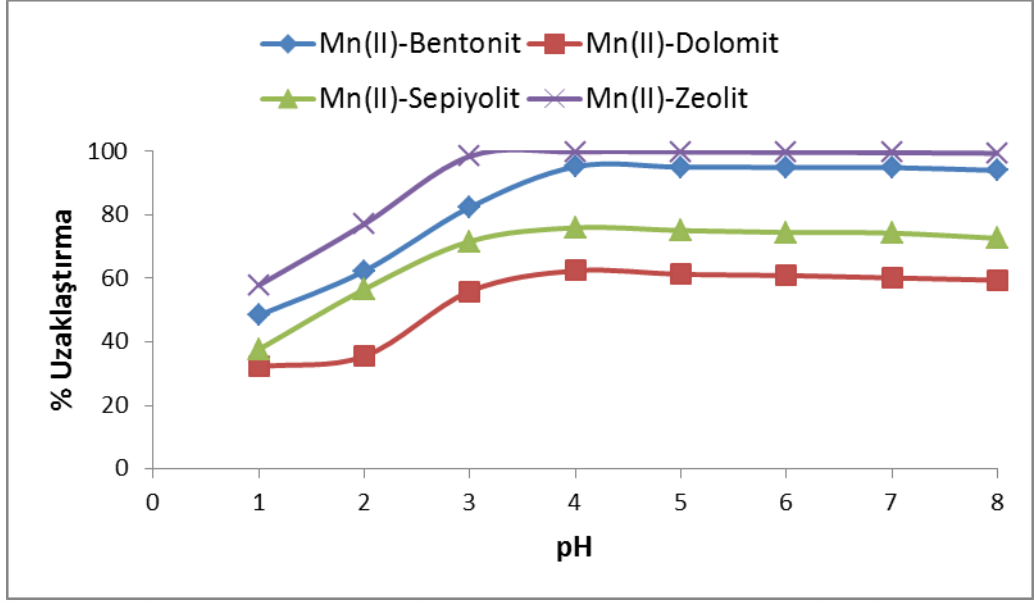
Kil	pH	Başlangıç Cr Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Cr Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	1	9,96	2,67	73,21
	2	9,96	0,31	96,87
	3	9,96	0,24	97,62
	4	9,96	0,27	97,24
	5	9,96	0,26	97,43
	6	9,96	0,40	95,94
	7	9,96	0,27	97,24
	8	9,96	0,31	96,87
Dolomit	1	9,85	8,66	12,06
	2	9,85	1,59	83,84
	3	9,85	0,09	99,10
	4	9,85	0,11	98,91
	5	9,85	0,22	97,78
	6	9,85	0,40	95,89
	7	9,85	0,72	92,69
	8	9,85	1,07	89,11
Sepiyolit	1	9,76	9,22	5,52
	2	9,76	0,94	90,34
	3	9,76	0,14	98,52
	4	9,76	0,20	97,95
	5	9,76	0,52	94,71
	6	9,76	0,72	92,62
	7	9,76	1,02	89,58
	8	9,76	1,46	85,01
Zeolit	1	9,87	8,35	15,42
	2	9,87	3,32	66,38
	3	9,87	0,05	99,47
	4	9,87	0,22	97,78
	5	9,87	0,35	96,46
	6	9,87	0,46	95,34
	7	9,87	0,50	94,96
	8	9,87	0,70	92,89



Şekil 3. 10 pH değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 10 Mn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

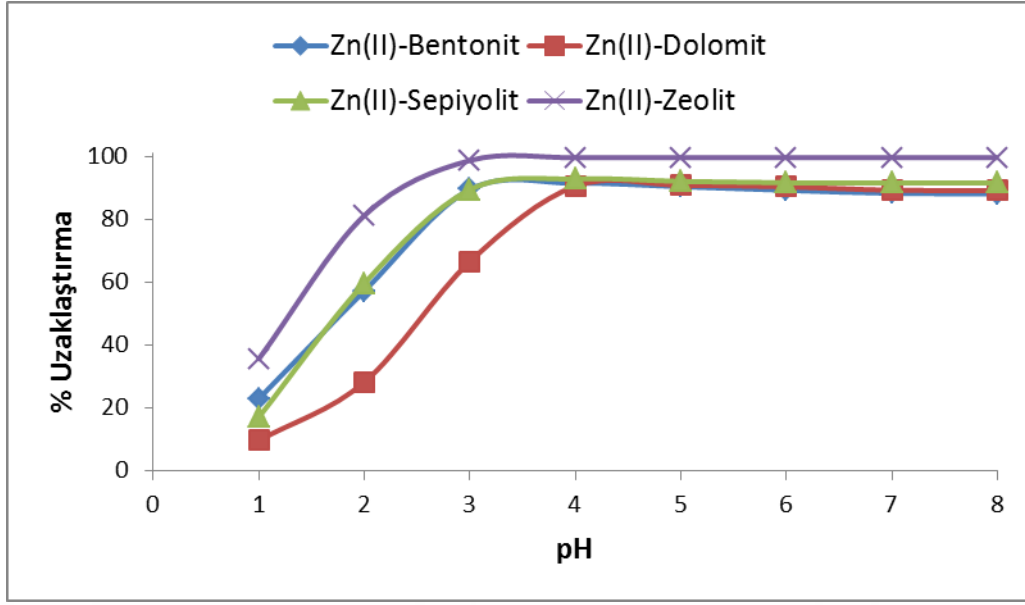
Kil	pH	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	1	9,80	5,06	48,37
	2	9,80	3,69	62,36
	3	9,80	1,72	82,42
	4	9,80	0,47	95,23
	5	9,80	0,48	95,08
	6	9,80	0,49	95,00
	7	9,80	0,50	94,93
	8	9,80	0,58	94,04
Dolomit	1	9,75	6,61	32,23
	2	9,75	6,29	35,50
	3	9,75	4,30	55,95
	4	9,75	3,67	62,42
	5	9,75	3,77	61,30
	6	9,75	3,81	60,93
	7	9,75	3,88	60,19
	8	9,75	3,96	59,44
Sepiyolit	1	9,83	6,13	37,60
	2	9,83	4,27	56,57
	3	9,83	2,78	71,70
	4	9,83	2,36	75,98
	5	9,83	2,45	75,09
	6	9,83	2,51	74,50
	7	9,83	2,53	74,28
	8	9,83	2,69	72,66
Zeolit	1	9,81	4,14	57,83
	2	9,81	2,24	77,12
	3	9,81	0,15	98,48
	4	9,81	0,01	99,89
	5	9,81	0,01	99,89
	6	9,81	0,03	99,74
	7	9,81	0,03	99,67
	8	9,81	0,05	99,45



Şekil 3. 11 pH değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 11 Zn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

Kil	pH	Başlangıç Zn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Zn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	1	9,91	7,63	22,96
	2	9,91	4,24	57,23
	3	9,91	1,04	89,47
	4	9,91	0,84	91,47
	5	9,91	0,95	90,37
	6	9,91	1,07	89,22
	7	9,91	1,16	88,25
	8	9,91	1,18	88,11
Dolomit	1	9,84	8,89	9,66
	2	9,84	7,07	28,21
	3	9,84	3,29	66,55
	4	9,84	0,93	90,54
	5	9,84	0,90	90,84
	6	9,84	0,95	90,32
	7	9,84	1,06	89,24
	8	9,84	1,07	89,14
Sepiyolit	1	9,75	8,08	17,09
	2	9,75	3,93	59,65
	3	9,75	1,03	89,41
	4	9,75	0,70	92,86
	5	9,75	0,77	92,06
	6	9,75	0,82	91,63
	7	9,75	0,82	91,54
	8	9,75	0,82	91,59
Zeolit	1	9,76	6,29	35,60
	2	9,76	1,84	81,17
	3	9,76	0,13	98,69
	4	9,76	0,04	99,60
	5	9,76	0,04	99,58
	6	9,76	0,04	99,56
	7	9,76	0,04	99,56
	8	9,76	0,04	99,60



Şekil 3. 12 pH değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

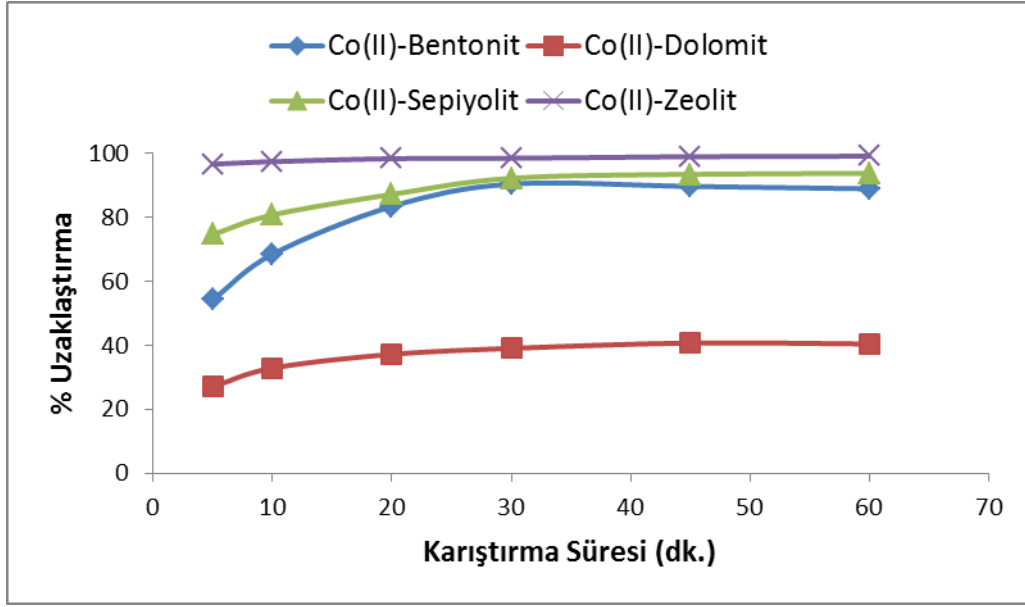
3.6.3 Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorban olarak çalışılacak kilden 0,2 g tartım alınarak, her metal için belirlenen optimum pH'a ayarlanmış olan 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) metal çözeltileri ile 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika sürelerle karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.12, 3.13, 3.14 ve 3.15'te verilmiştir. Karıştırma süresi değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 3. 12 Co(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

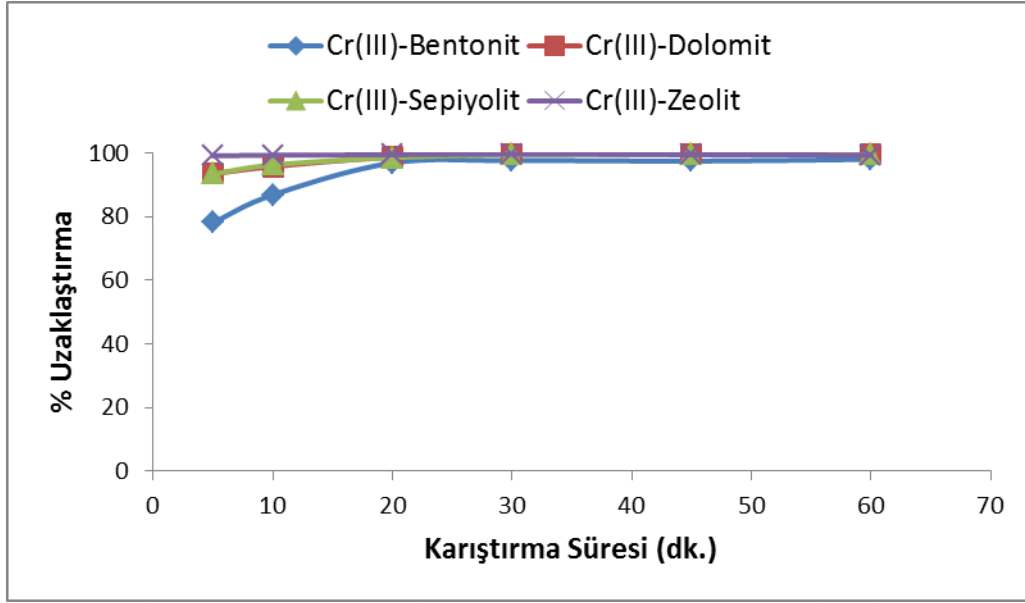
Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5'	9,84	4,49	54,40
	10'	9,84	3,09	68,58
	20'	9,84	1,62	83,51
	30'	9,84	0,93	90,52
	45'	9,84	1,01	89,76
	60'	9,84	1,08	89,00
Dolomit	5'	9,78	7,12	27,14
	10'	9,78	6,55	32,97
	20'	9,78	6,13	37,26
	30'	9,78	5,96	39,10
	45'	9,78	5,79	40,79
	60'	9,78	5,82	40,48
Sepiyolit	5'	9,81	2,48	74,75
	10'	9,81	1,88	80,86
	20'	9,81	1,25	87,28
	30'	9,81	0,75	92,33
	45'	9,81	0,63	93,55
	60'	9,81	0,60	93,86
Zeolit	5'	9,75	0,32	96,74
	10'	9,75	0,24	97,51
	20'	9,75	0,15	98,43
	30'	9,75	0,14	98,59
	45'	9,75	0,09	99,05
	60'	9,75	0,08	99,20



Şekil 3. 13 Karıştırma süresi değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 13 Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

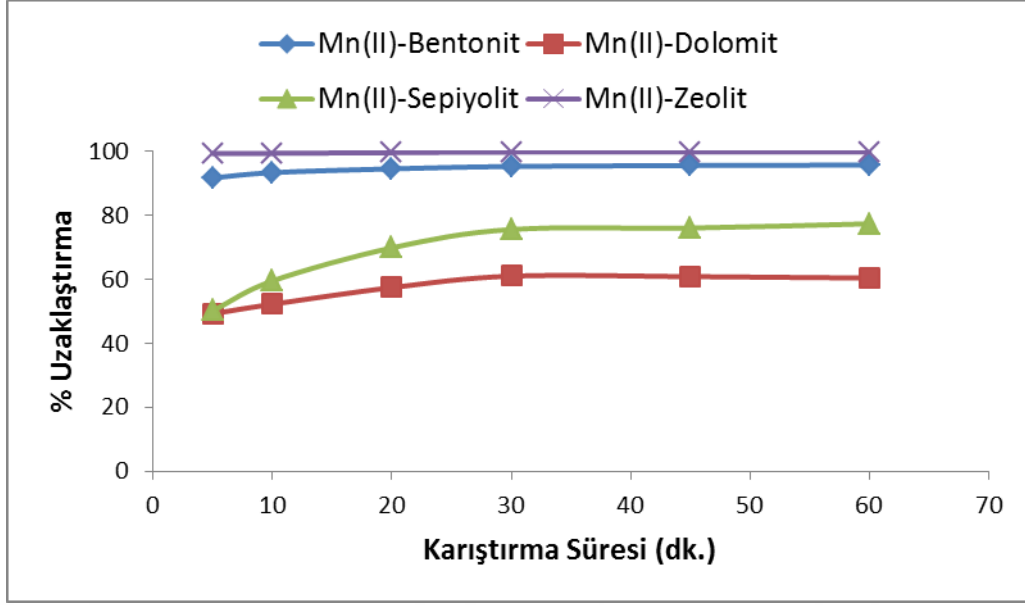
Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Cr Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Cr Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5'	9,96	2,17	78,24
	10'	9,96	1,29	87,00
	20'	9,96	0,29	97,06
	30'	9,96	0,22	97,80
	45'	9,96	0,24	97,62
	60'	9,96	0,18	98,17
Dolomit	5'	9,85	0,63	93,63
	10'	9,85	0,40	95,89
	20'	9,85	0,11	98,91
	30'	9,85	0,01	99,85
	45'	9,85	0,01	99,85
	60'	9,85	0,01	99,95
Sepiyolit	5'	9,76	0,63	93,57
	10'	9,76	0,35	96,42
	20'	9,76	0,13	98,71
	30'	9,76	0,03	99,66
	45'	9,76	0,01	99,85
	60'	9,76	0,01	99,85
Zeolit	5'	9,87	0,07	99,29
	10'	9,87	0,05	99,47
	20'	9,87	0,03	99,66
	30'	9,87	0,01	99,85
	45'	9,87	0,03	99,66
	60'	9,87	0,04	99,57



Şekil 3. 14 Karıştırma süresi değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 14 Mn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

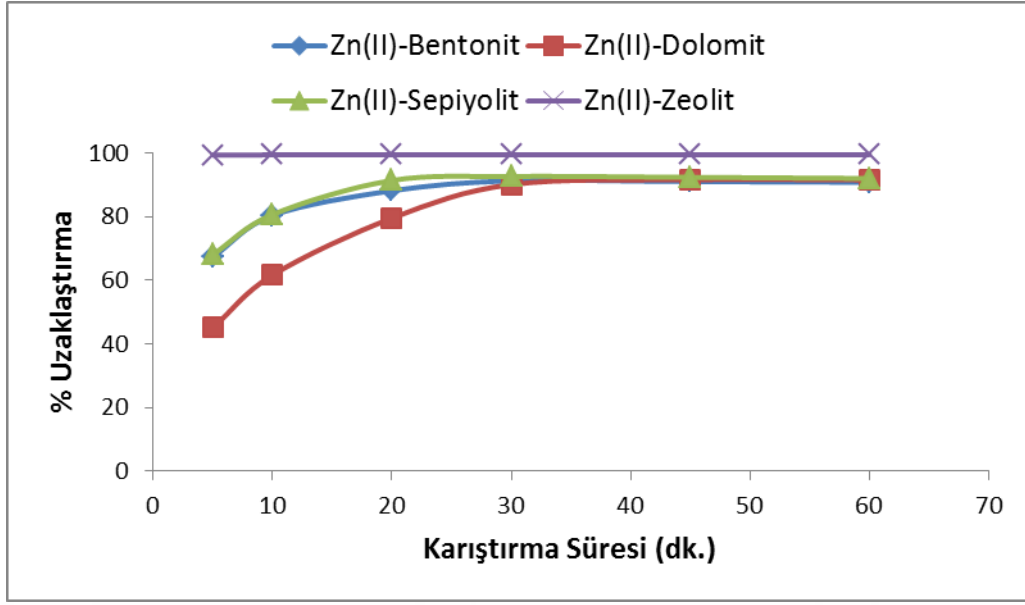
Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5'	9,80	0,80	91,82
	10'	9,80	0,64	93,45
	20'	9,80	0,53	94,63
	30'	9,80	0,45	95,37
	45'	9,80	0,42	95,67
	60'	9,80	0,41	95,82
Dolomit	5'	9,75	4,94	49,33
	10'	9,75	4,65	52,30
	20'	9,75	4,14	57,51
	30'	9,75	3,80	61,08
	45'	9,75	3,81	60,93
	60'	9,75	3,85	60,48
Sepiyolit	5'	9,83	4,88	50,30
	10'	9,83	3,97	59,59
	20'	9,83	2,96	69,93
	30'	9,83	2,39	75,68
	45'	9,83	2,35	76,13
	60'	9,83	2,22	77,45
Zeolit	5'	9,81	0,06	99,39
	10'	9,81	0,05	99,49
	20'	9,81	0,03	99,69
	30'	9,81	0,01	99,90
	45'	9,81	0,01	99,95
	60'	9,81	0,00	99,96



Şekil 3. 15 Karıştırma süresi değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 15 Zn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Zn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Zn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5'	9,91	3,22	67,46
	10'	9,91	1,93	80,52
	20'	9,91	1,16	88,27
	30'	9,91	0,85	91,41
	45'	9,91	0,87	91,18
	60'	9,91	0,90	90,95
Dolomit	5'	9,84	5,40	45,14
	10'	9,84	3,77	61,73
	20'	9,84	2,00	79,64
	30'	9,84	0,96	90,24
	45'	9,84	0,81	91,76
	60'	9,84	0,82	91,69
Sepiyolit	5'	9,75	3,10	68,19
	10'	9,75	1,87	80,79
	20'	9,75	0,83	91,53
	30'	9,75	0,70	92,78
	45'	9,75	0,73	92,52
	60'	9,75	0,76	92,16
Zeolit	5'	9,76	0,04	99,55
	10'	9,76	0,04	99,58
	20'	9,76	0,04	99,61
	30'	9,76	0,03	99,65
	45'	9,76	0,03	99,66
	60'	9,76	0,03	99,69



Şekil 3. 16 Karıştırma süresi değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

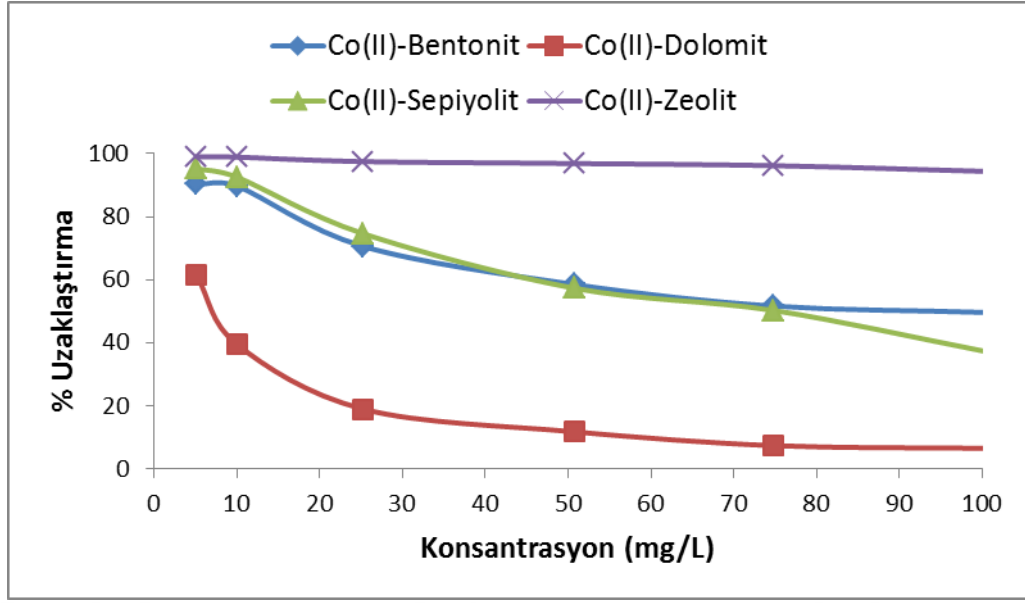
3.6.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) metal iyonlarının çalışılacak kil üzerine tutunmasına bu metallerin konsantrasyonlarının etkisi kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyona sahip ve 50 mL hacminde bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti içerisine 0,2 g çalışılacak kil ilave edilerek ve her metal için belirlenen optimum pH'ta 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen zeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar izelge 3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19'da verilmiştir. Konsantrasyon değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik şekil 3.17, 3.18, 3.19 ve 3.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 16 Co(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

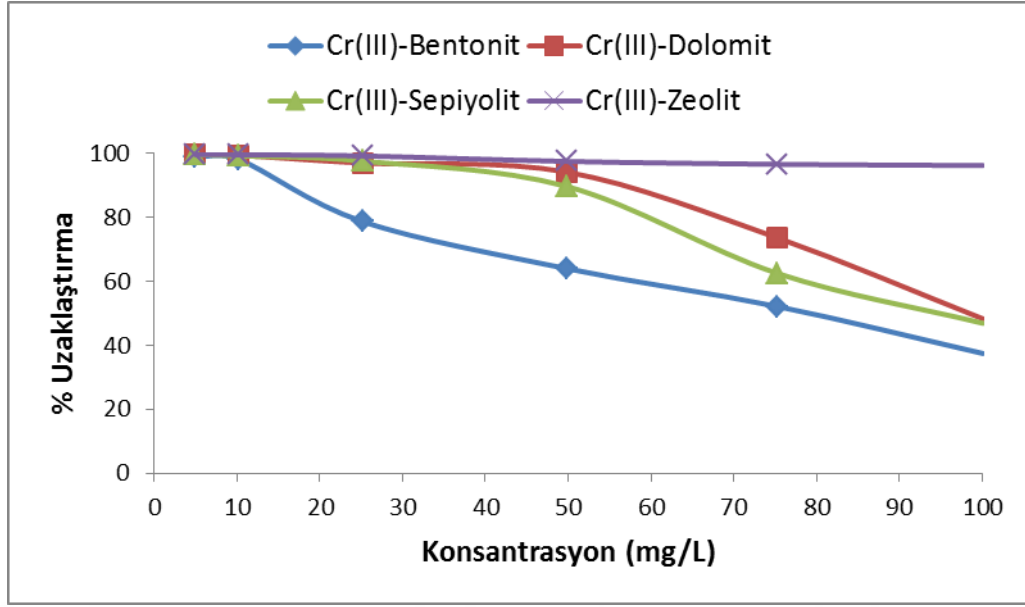
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5	5,10	0,50	90,24
	10	9,96	1,02	89,73
	25	25,22	7,41	70,62
	50	50,70	21,02	58,55
	75	74,84	36,16	51,68
	100	100,18	50,40	49,69
Dolomit	5	5,10	1,97	61,43
	10	9,96	6,01	39,60
	25	25,22	20,42	19,02
	50	50,70	44,71	11,83
	75	74,84	69,30	7,41
	100	100,18	93,58	6,58
Sepiyolit	5	5,10	0,24	95,24
	10	9,96	0,74	92,59
	25	25,22	6,39	74,66
	50	50,70	21,62	57,36
	75	74,84	37,21	50,28
	100	100,18	62,70	37,41
Zeolit	5	5,10	0,05	99,06
	10	9,96	0,11	98,92
	25	25,22	0,63	97,49
	50	50,70	1,58	96,89
	75	74,84	2,84	96,21
	100	100,18	5,60	94,41



Şekil 3. 17 Konsantrasyon değerlerine karşı Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 17 Cr(III) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

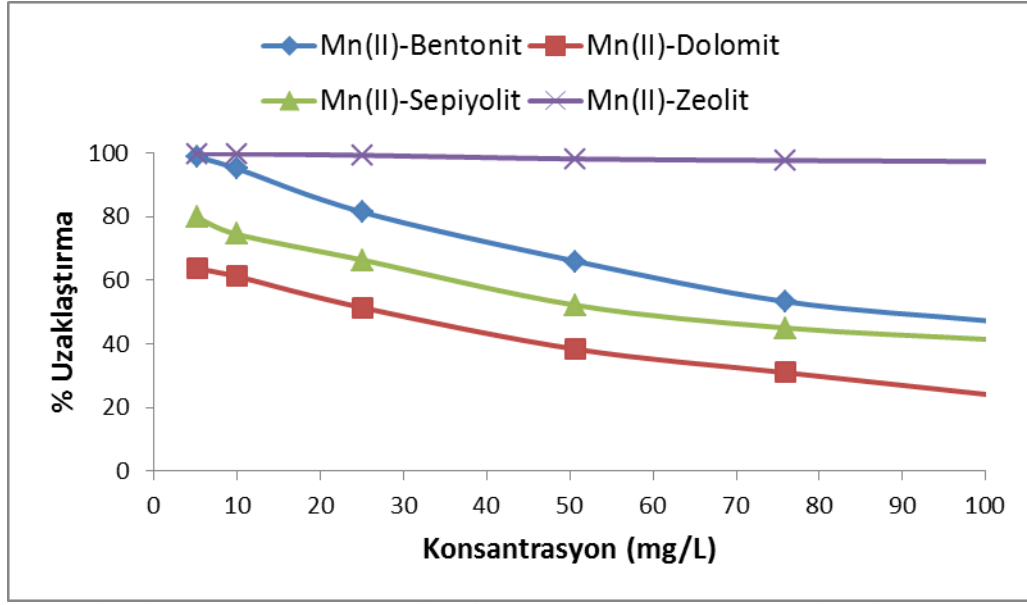
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Cr Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Cr Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5	4,93	0,05	98,95
	10	10,20	0,18	98,22
	25	25,19	5,36	78,73
	50	49,87	17,94	64,03
	75	75,29	35,97	52,22
	100	100,15	62,60	37,50
Dolomit	5	4,93	0,01	99,70
	10	10,20	0,05	99,49
	25	25,19	0,74	97,07
	50	49,87	2,87	94,24
	75	75,29	19,83	73,66
	100	100,15	51,74	48,33
Sepiyolit	5	4,93	0,01	99,70
	10	10,20	0,07	99,31
	25	25,19	0,59	97,66
	50	49,87	5,11	89,75
	75	75,29	28,18	62,57
	100	100,15	53,14	46,94
Zeolit	5	4,93	0,01	99,70
	10	10,20	0,03	99,67
	25	25,19	0,18	99,28
	50	49,87	1,20	97,59
	75	75,29	2,50	96,68
	100	100,15	3,71	96,30



Şekil 3. 18 Konsantrasyon değerlerine karşı Cr(III) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 18 Mn(II) iyonunun killer üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

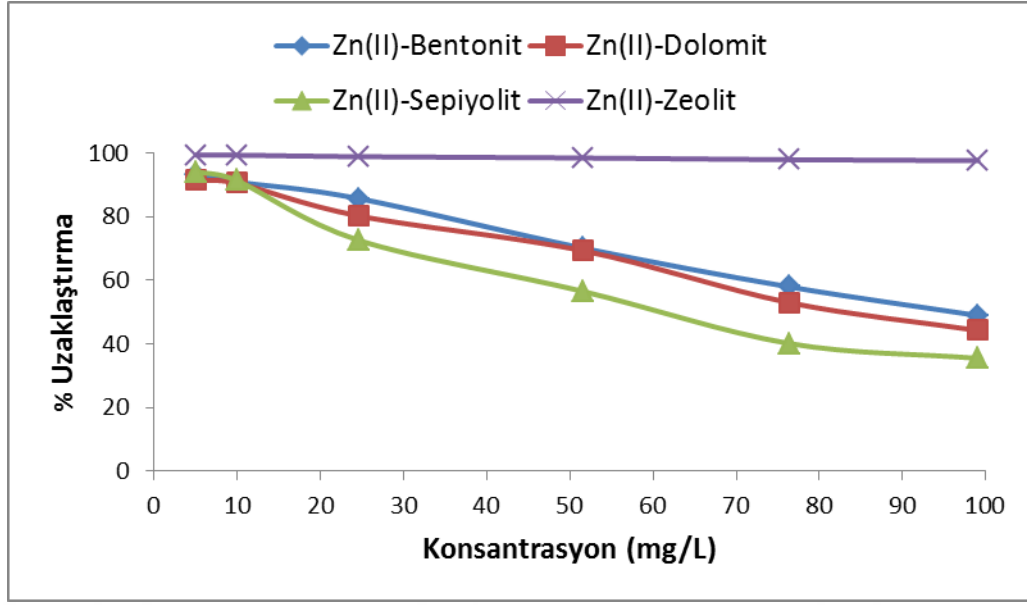
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5	5,15	0,05	98,94
	10	9,91	0,47	95,28
	25	25,13	4,65	81,49
	50	50,73	17,22	66,05
	75	75,92	35,42	53,34
	100	101,02	53,44	47,09
Dolomit	5	5,15	1,87	63,76
	10	9,91	3,84	61,27
	25	25,13	12,22	51,37
	50	50,73	31,29	38,31
	75	75,92	52,43	30,95
	100	101,02	76,94	23,83
Sepiyolit	5	5,15	1,04	79,80
	10	9,91	2,52	74,58
	25	25,13	8,45	66,38
	50	50,73	24,26	52,18
	75	75,92	41,73	45,03
	100	101,02	59,28	41,31
Zeolit	5	5,15	0,01	99,93
	10	9,91	0,01	99,89
	25	25,13	0,14	99,44
	50	50,73	0,87	98,29
	75	75,92	1,66	97,81
	100	101,02	2,53	97,49



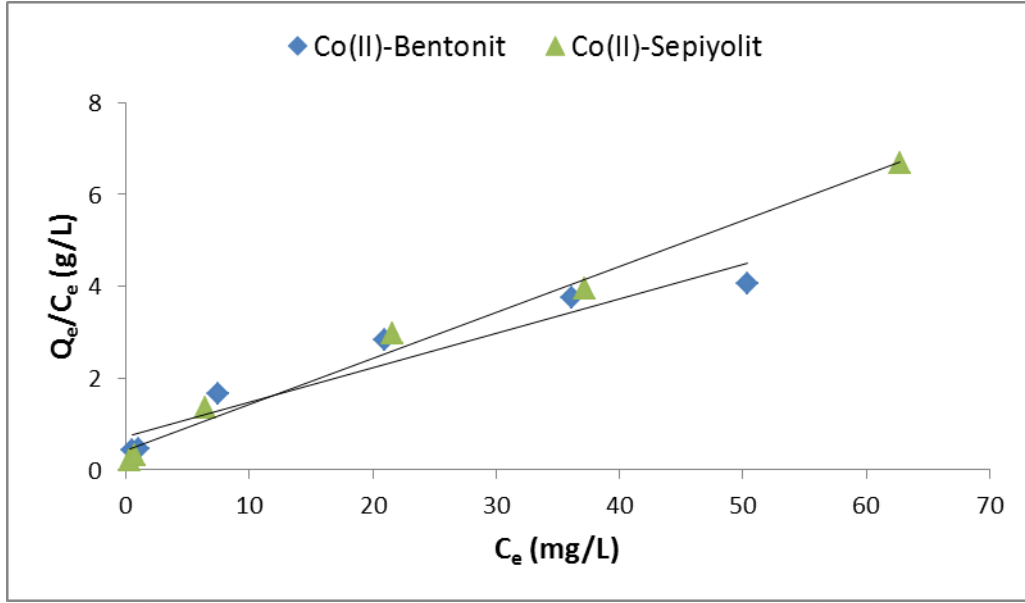
Şekil 3. 19 Konsantrasyon değerlerine karşı Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 19 Zn(II) iyonunun killere üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

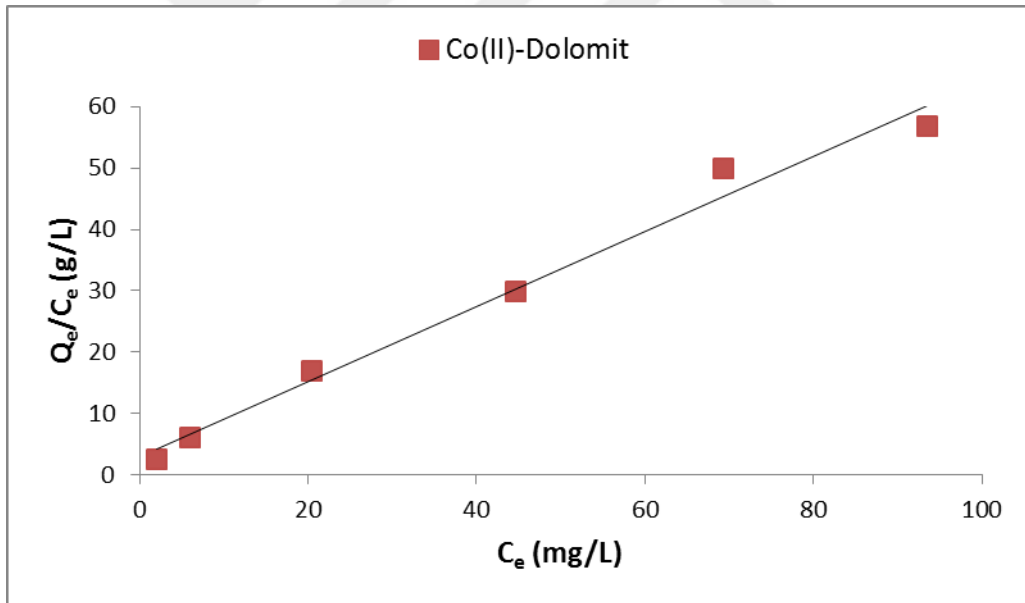
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Zn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide Kalan Zn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Bentonit	5	5,05	0,33	93,45
	10	9,91	0,89	91,07
	25	24,59	3,48	85,83
	50	51,51	15,33	70,24
	75	76,33	32,05	58,01
	100	99,07	50,58	48,95
Dolomit	5	5,05	0,43	91,58
	10	9,91	0,92	90,70
	25	24,59	4,83	80,35
	50	51,51	15,75	69,43
	75	76,33	35,84	53,04
	100	99,07	55,22	44,26
Sepiyolit	5	5,05	0,29	94,28
	10	9,91	0,84	91,52
	25	24,59	6,72	72,67
	50	51,51	22,36	56,59
	75	76,33	45,68	40,16
	100	99,07	63,93	35,47
Zeolit	5	5,05	0,02	99,51
	10	9,91	0,05	99,49
	25	24,59	0,24	99,04
	50	51,51	0,72	98,61
	75	76,33	1,47	98,07
	100	99,07	2,22	97,76



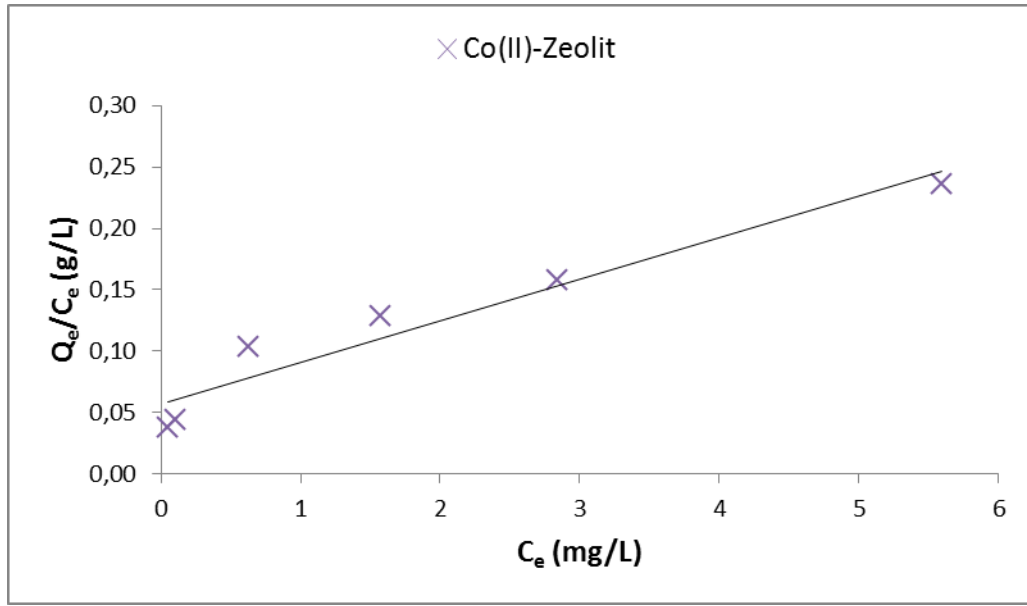
Şekil 3. 20 Konsantrasyon değerlerine karşı Zn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği



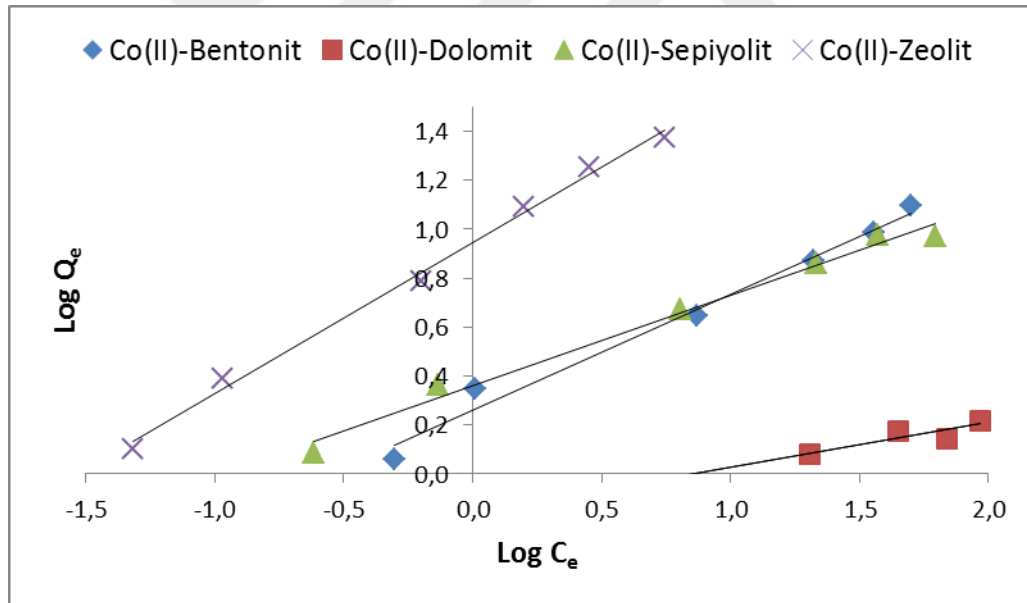
Şekil 3. 21 Co(II) iyonu ile bentonit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi



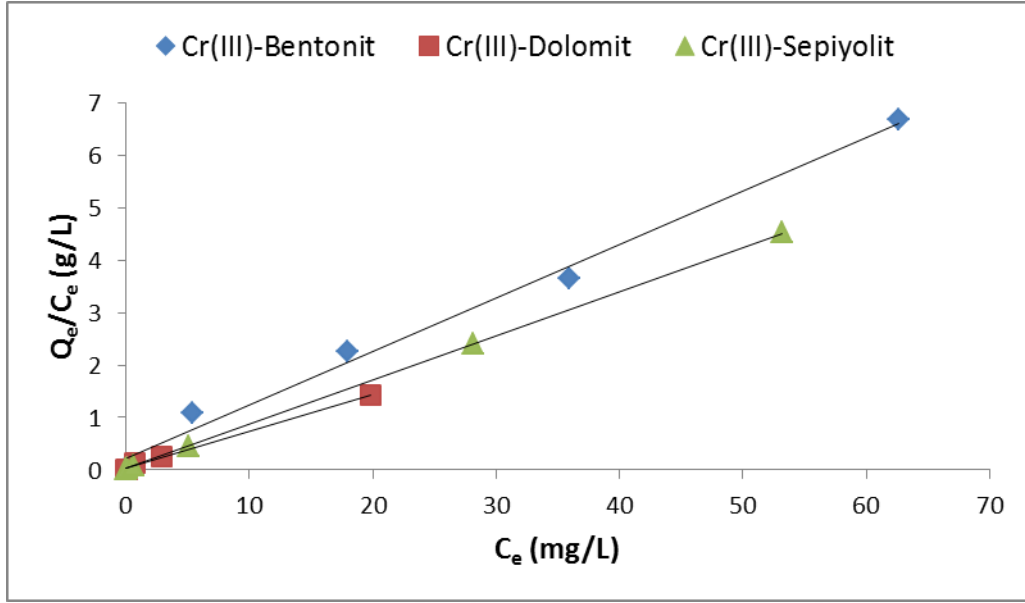
Şekil 3. 22 Co(II) iyonu ve dolomit arasında çizilen Langmuir izotermi



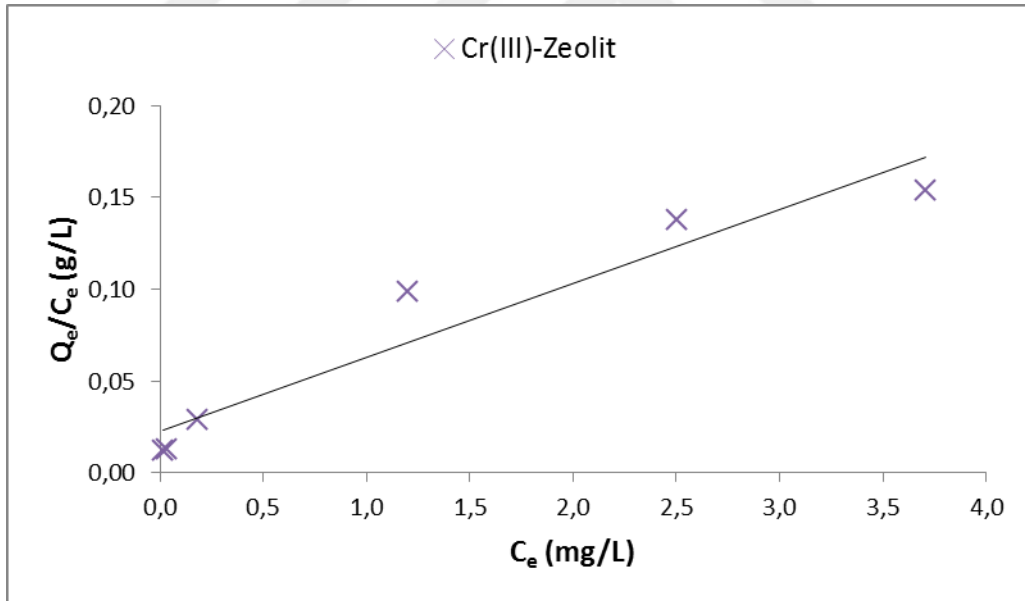
Şekil 3. 23 Co(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi



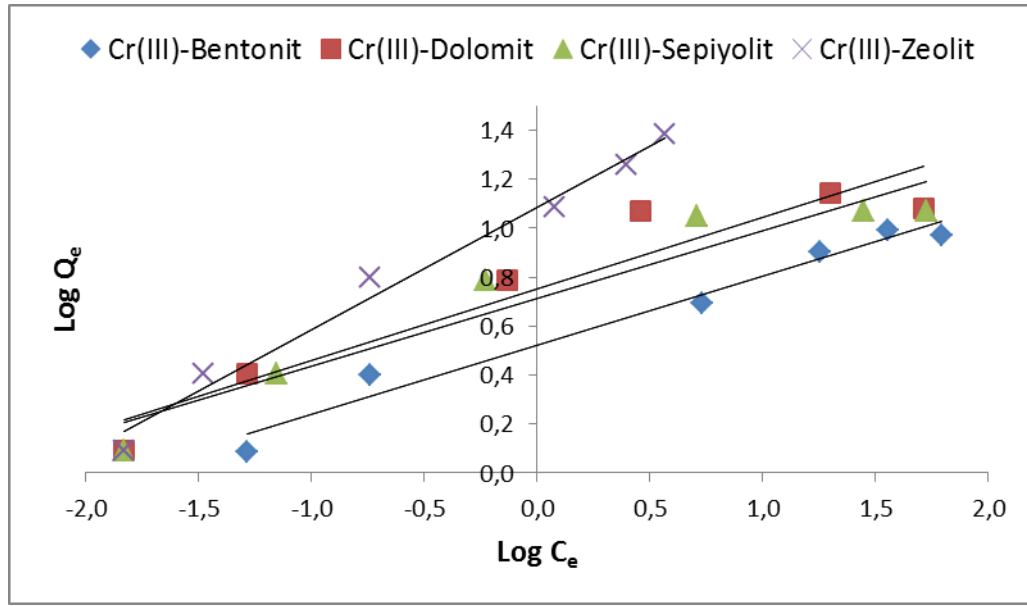
Şekil 3. 24 Co(II) iyonu ve killler arasında çizilen Freundlich izotermi



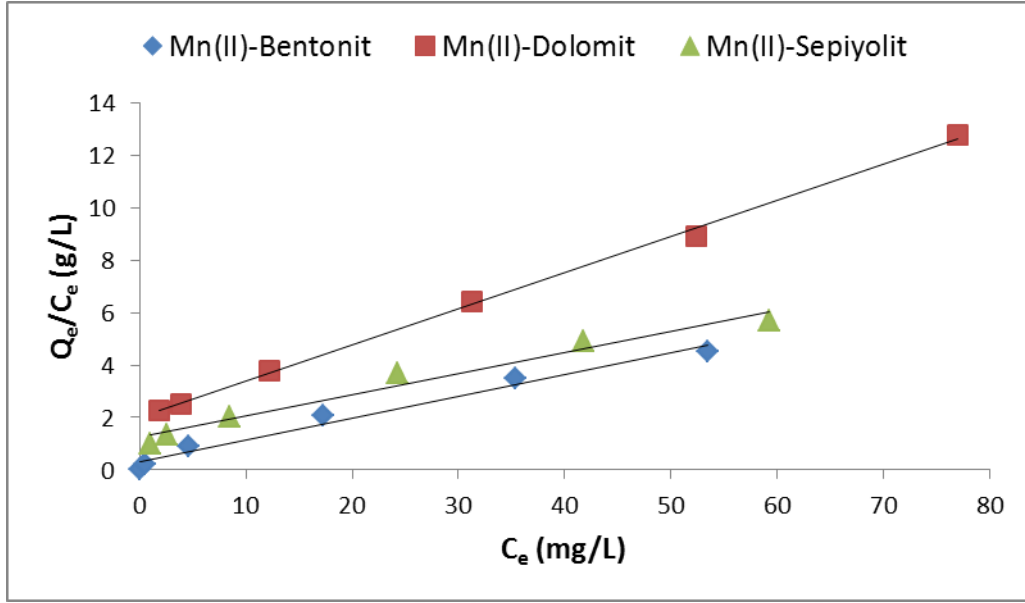
Şekil 3. 25 Cr(III) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi



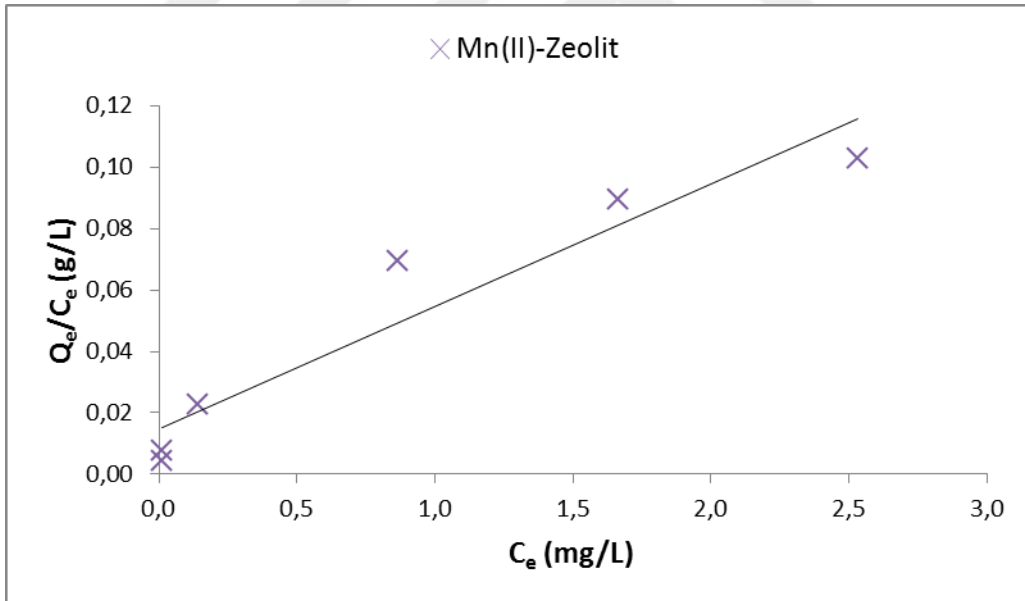
Şekil 3. 26 Cr(III) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi



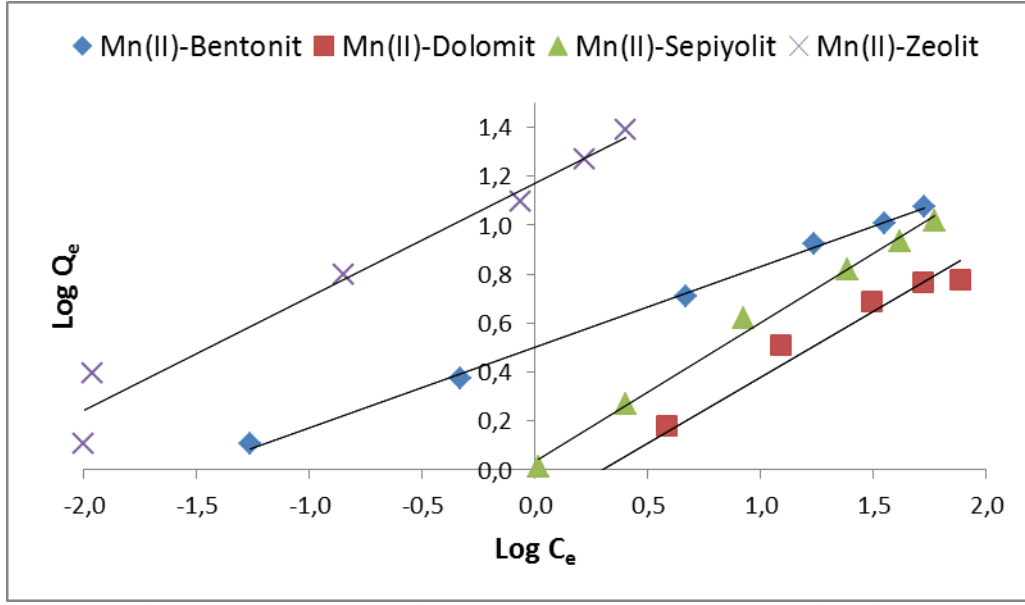
Şekil 3. 27 Cr(III) iyonu ve killeri arasında çizilen Freundlich izotermi



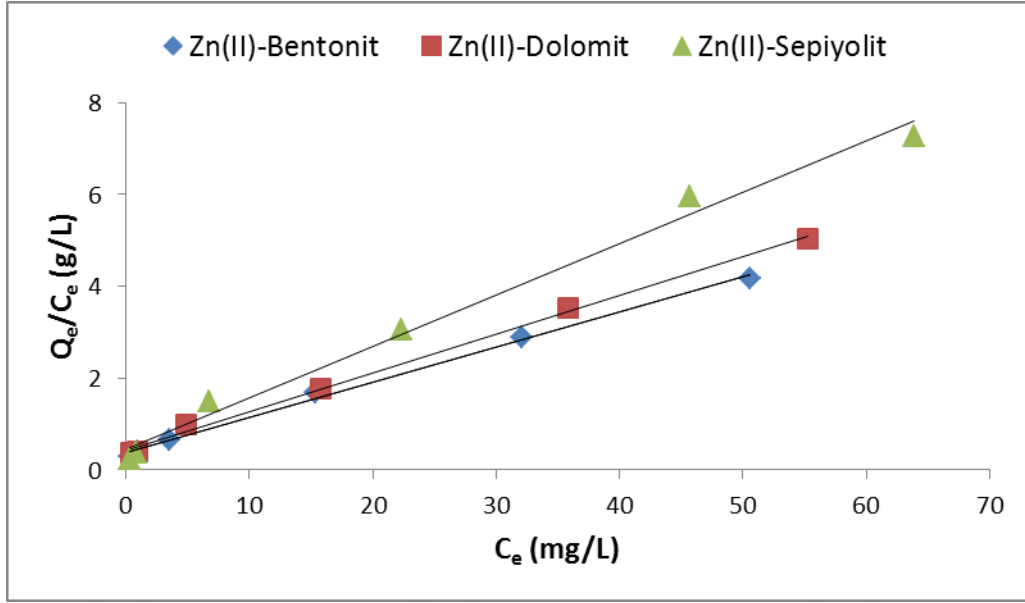
Şekil 3. 28 Mn(II) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi



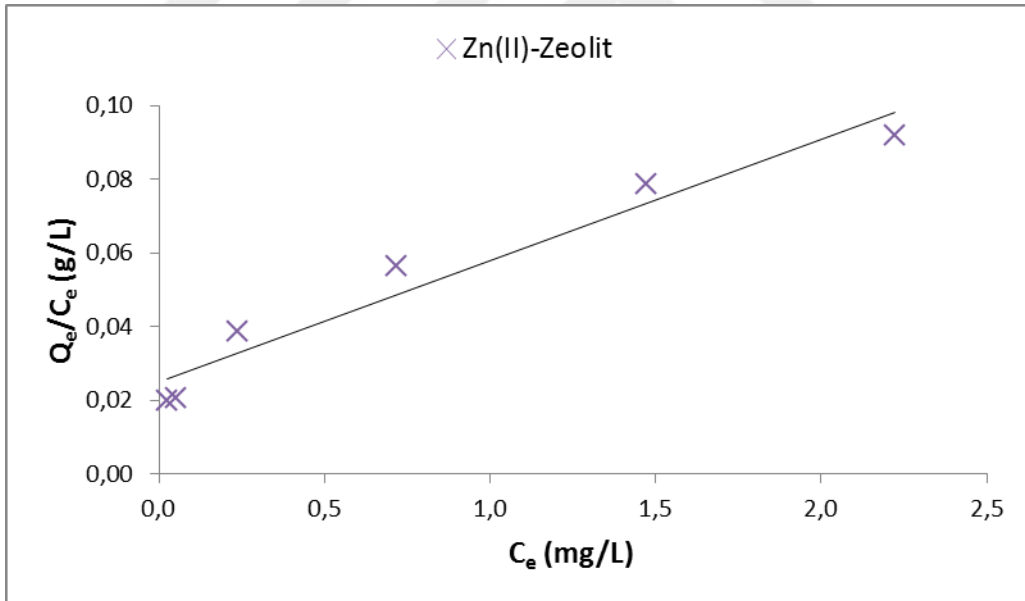
Şekil 3. 29 Mn(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi



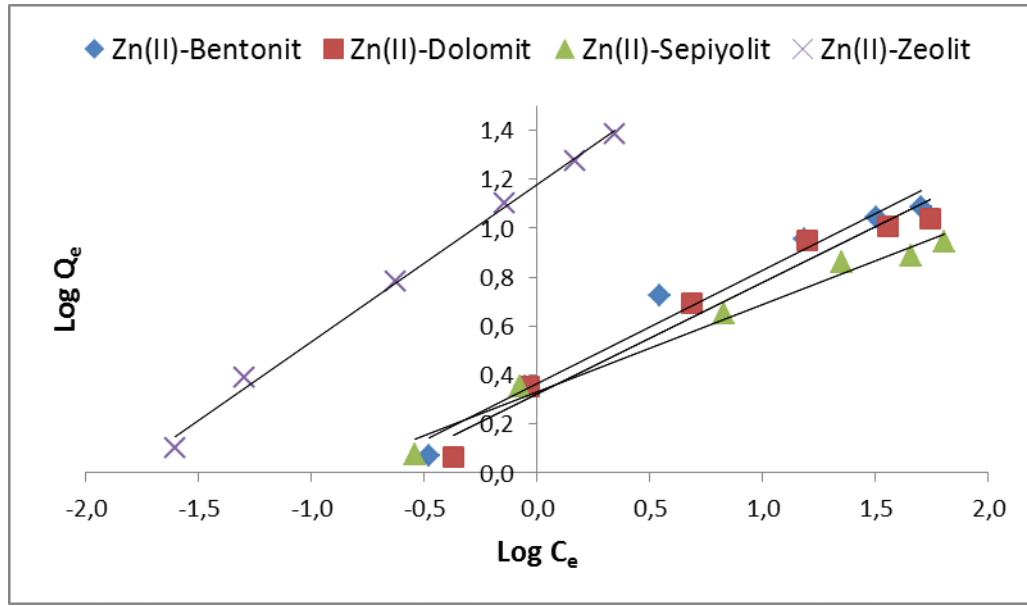
Şekil 3. 30 Mn(II) iyonu ve killler arasında çizilen Freundlich izotermi



Şekil 3. 31 Zn(II) iyonu ile bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi



Şekil 3. 32 Zn(II) iyonu ve zeolit arasında çizilen Langmuir izotermi



Şekil 3. 33 Zn(II) iyonu ve killler arasında çizilen Freundlich izotermi

Çizelge 3. 20 Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının killer üzerine adsorpsiyonundaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri
(B: Bentonit, D: Dolomit, S: Sepiyolit ve Z: Zeolit)

Metal İyonu ve Kil	Langmuir İzoterm Sabitleri				Freundlich İzoterm Sabitleri		
	q_m	K_L	R^2	R_L	n	K_f	R^2
Co(II)-B	13,351	0,101	0,925	0,660-0,090	2,111	1,823	0,985
Co(II)-D	1,636	0,205	0,985	0,489-0,046	5,495	0,701	0,964
Co(II)-S	9,950	0,237	0,988	0,453-0,040	2,709	2,298	0,986
Co(II)-Z	29,586	0,593	0,937	0,248-0,017	1,622	8,808	0,995
Cr(III)-B	9,775	0,480	0,992	0,297-0,020	3,547	3,304	0,972
Cr(III)-D	14,184	2,074	0,998	0,089-0,005	3,427	5,644	0,908
Cr(III)-S	11,834	3,477	0,999	0,055-0,003	3,614	5,178	0,919
Cr(III)-Z	24,876	1,763	0,925	0,103-0,006	2,000	12,196	0,985
Mn(II)-B	12,063	0,252	0,978	0,435-0,038	3,053	3,182	0,998
Mn(II)-D	7,262	0,068	0,998	0,740-0,127	1,853	0,692	0,968
Mn(II)-S	12,376	0,064	0,972	0,751-0,133	1,770	1,084	0,993
Mn(II)-Z	25,189	2,664	0,912	0,068-0,004	2,151	14,846	0,969
Zn(II)-B	13,004	0,210	0,996	0,485-0,046	2,169	2,328	0,972
Zn(II)-D	11,792	0,203	0,997	0,494-0,047	2,191	2,096	0,966
Zn(II)-S	8,937	0,241	0,990	0,450-0,040	2,799	2,135	0,980
Zn(II)-Z	30,488	1,302	0,947	0,132-0,008	1,557	15,021	0,996

3.7 Co(II) ve Mn(II) İyonlarının Modifiye Edilmiş Dolomit ve Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

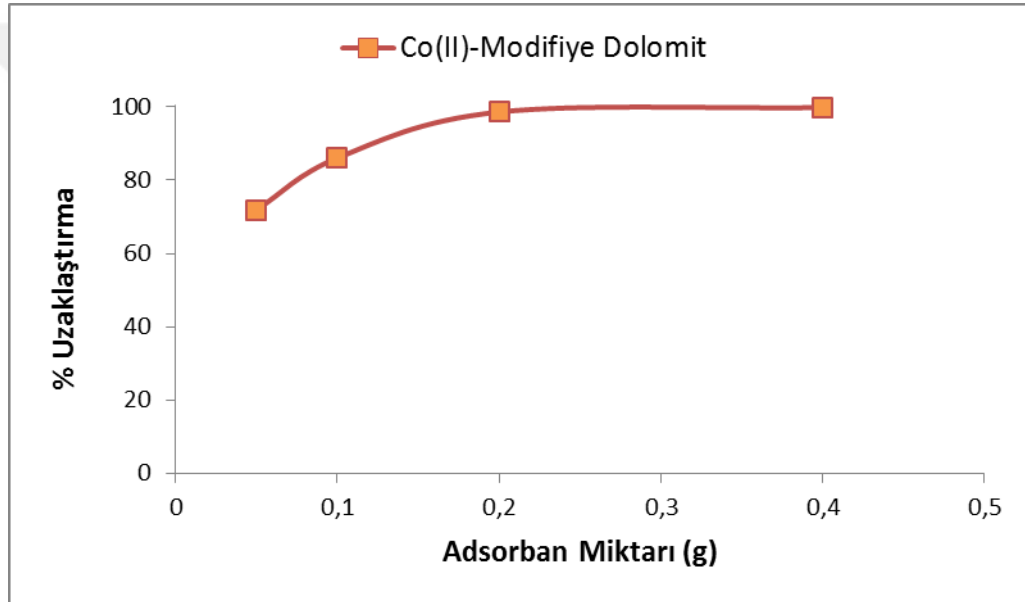
3.7.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla kesikli yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g ve 0,4 g miktarlarında modifiye edilmiş kil ilave edilerek oda sıcaklığında her metal için belirlenen optimum pH'ta ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.21 ve 3.22'de verilmiştir. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.34 ve 3.35'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 21 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

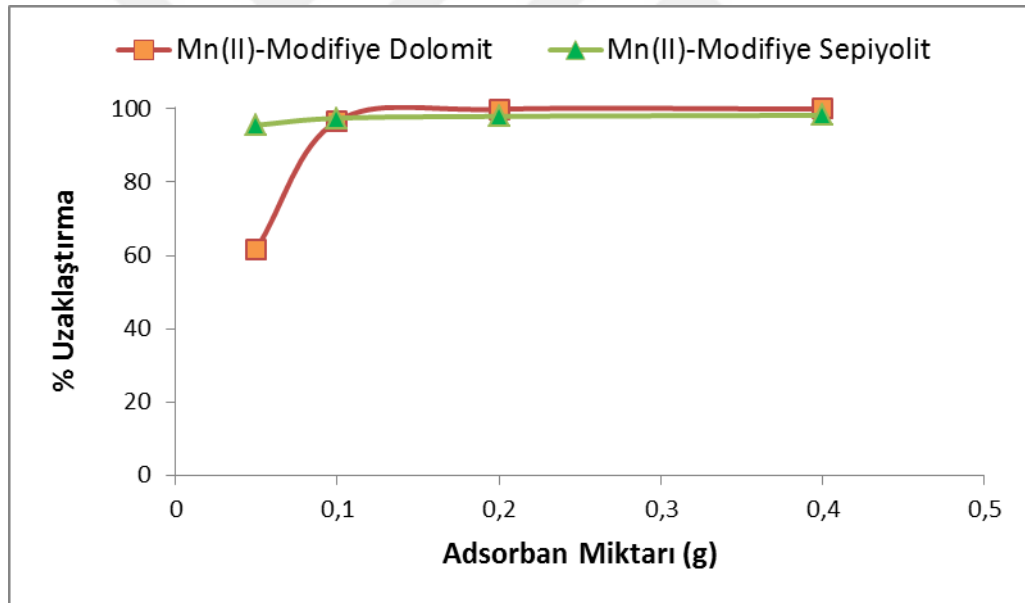
Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	0,05	9,88	2,78	71,91
	0,1	9,88	1,38	86,01
	0,2	9,88	0,14	98,60
	0,4	9,88	0,02	99,82



Şekil 3. 34 Adsorban miktarı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 22 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına adsorban miktarının etkisi

Kil	Adsorban Miktarı (g)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	0,05	10,22	3,91	61,71
	0,1	10,22	0,34	96,63
	0,2	10,22	0,01	99,89
	0,4	10,22	0,00	99,96
Modifiye Sepiyolit	0,05	10,04	0,45	95,56
	0,1	10,04	0,26	97,44
	0,2	10,04	0,21	97,94
	0,4	10,04	0,18	98,23



Şekil 3. 35 Adsorban miktarı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

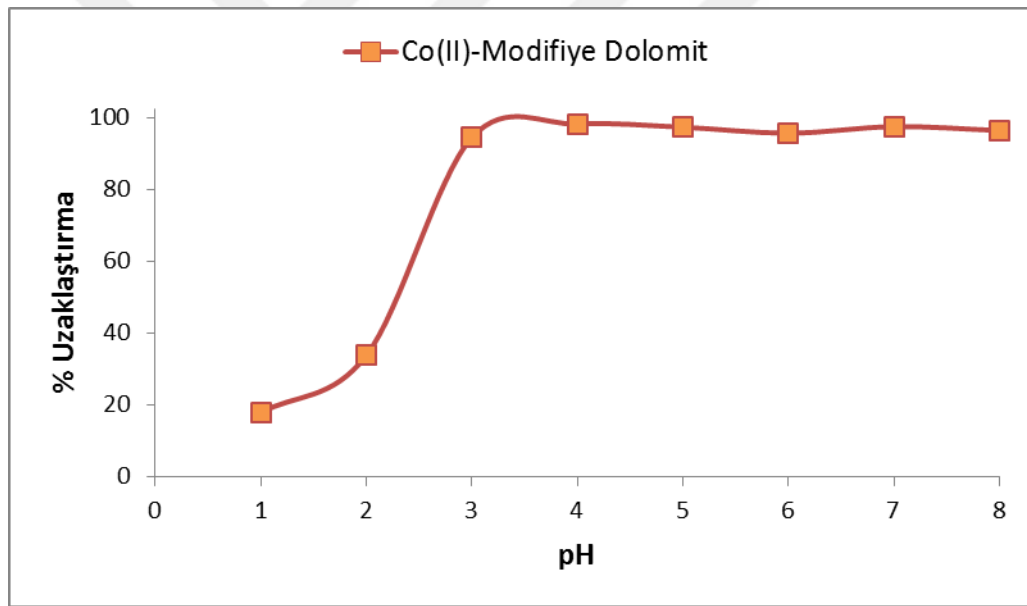
3.7.2 pH'ın Etkisi

Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile maksimum adsorpsiyonun sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla kesikli yöntem uygulanarak her bir metal için pH'ları 1-8 aralığında olan 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması 0,1 M, 0,5 M ve 1 M HCl ve NH₃ çözeltileri kullanılarak istenilen pH değerleri pH metre yardımıyla yapılmıştır. pH ayarlamasından sonra her çözeltinin içine 0,2 g modifiye edilmiş kil ilave edilerek 250 rpm hızda oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.23 ve 3.24'te verilmiştir. pH değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.36 ve 3.37'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 23 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

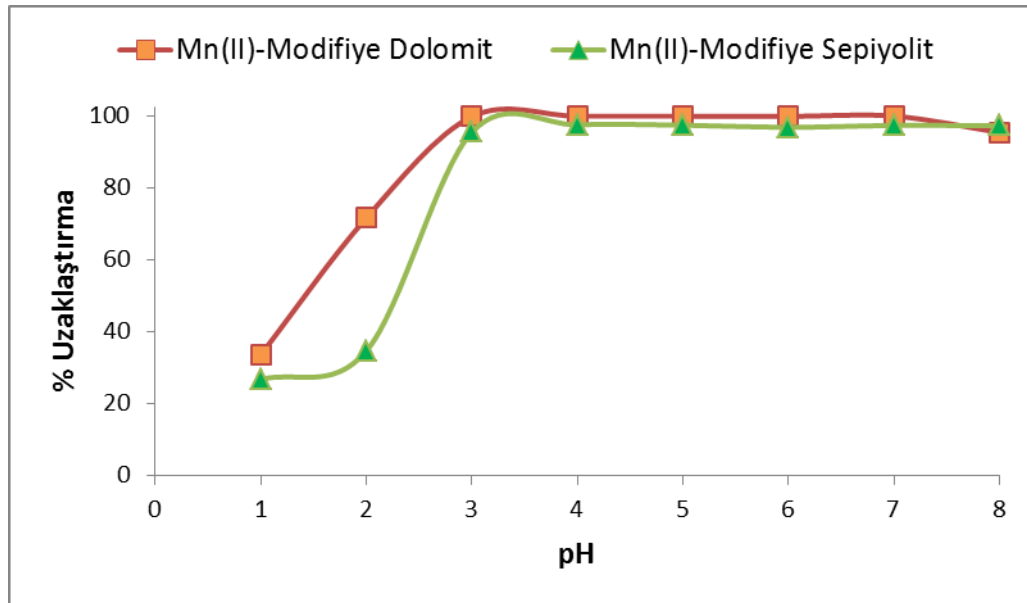
Kil	pH	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	1	9,88	8,11	17,90
	2	9,88	6,54	33,83
	3	9,88	0,54	94,51
	4	9,88	0,17	98,30
	5	9,88	0,26	97,39
	6	9,88	0,42	95,72
	7	9,88	0,24	97,54
	8	9,88	0,35	96,48



Şekil 3. 36 pH değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 24 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına pH'ın etkisi

Kil	pH	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	1	10,22	6,78	33,64
	2	10,22	2,90	71,65
	3	10,22	0,02	99,82
	4	10,22	0,00	99,96
	5	10,22	0,00	99,96
	6	10,22	0,01	99,89
	7	10,22	0,00	99,96
	8	10,22	0,47	95,42
Modifiye Sepiyolit	1	10,04	7,36	26,71
	2	10,04	6,56	34,66
	3	10,04	0,45	95,49
	4	10,04	0,24	97,58
	5	10,04	0,26	97,44
	6	10,04	0,32	96,86
	7	10,04	0,26	97,36
	8	10,04	0,27	97,29



Şekil 3. 37 pH değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

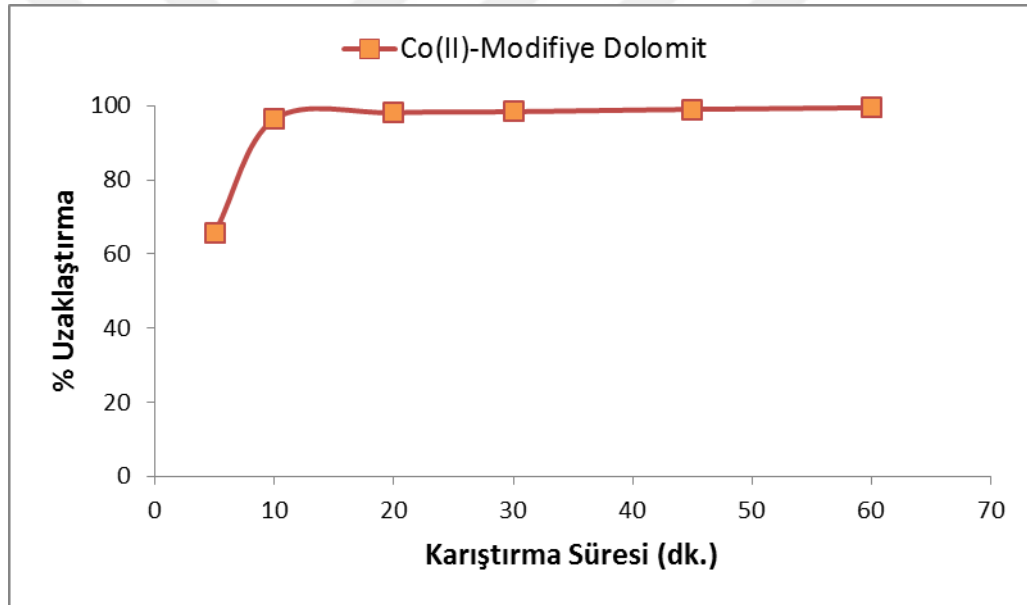
3.7.3 Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorban olarak çalışılacak modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolitten 0,2 g tartım alınarak, her metal için belirlenen optimum pH'a ayarlanmış olan 50 mL hacim ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) metal çözeltileri ile 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika sürelerle karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.25 ve 3.26'da verilmiştir. Karıştırma süresi değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.38 ve 3.39'da gösterilmiştir.

Çizelge 3. 25 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

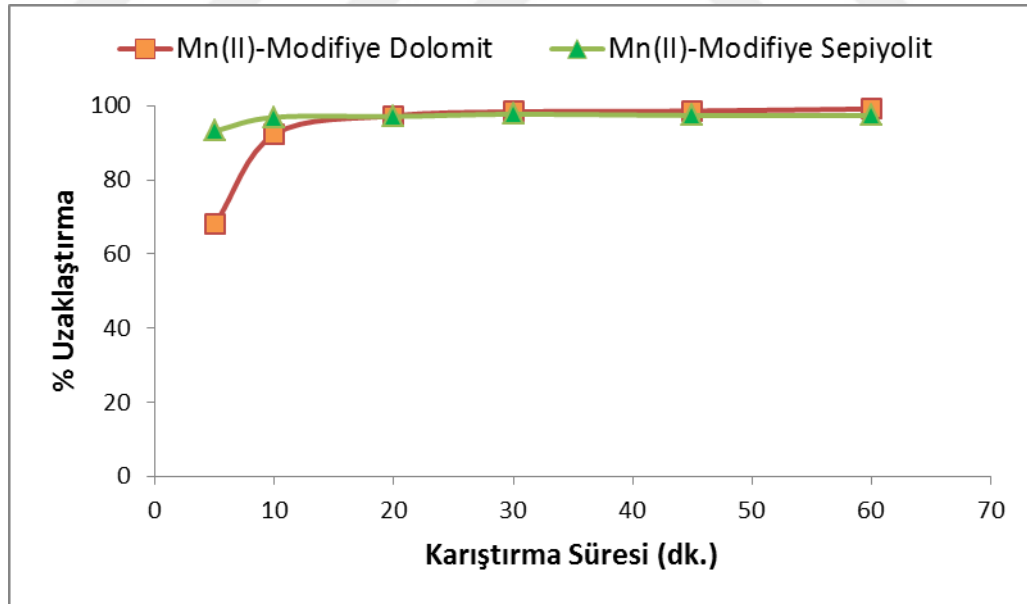
Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5'	9,88	3,38	65,84
	10'	9,88	0,35	96,48
	20'	9,88	0,18	98,15
	30'	9,88	0,15	98,45
	45'	9,88	0,09	99,06
	60'	9,88	0,05	99,51



Şekil 3. 38 Karıştırma süresi değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 26 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına karıştırma süresinin etkisi

Kil	Karıştırma Süresi (dk.)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5'	10,22	3,27	68,03
	10'	10,22	0,78	92,37
	20'	10,22	0,27	97,34
	30'	10,22	0,16	98,40
	45'	10,22	0,14	98,62
	60'	10,22	0,08	99,18
Modifiye Sepiyolit	5'	10,04	0,68	93,25
	10'	10,04	0,31	96,93
	20'	10,04	0,29	97,15
	30'	10,04	0,23	97,73
	45'	10,04	0,26	97,44
	60'	10,04	0,26	97,36



Şekil 3. 39 Karıştırma süresi değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

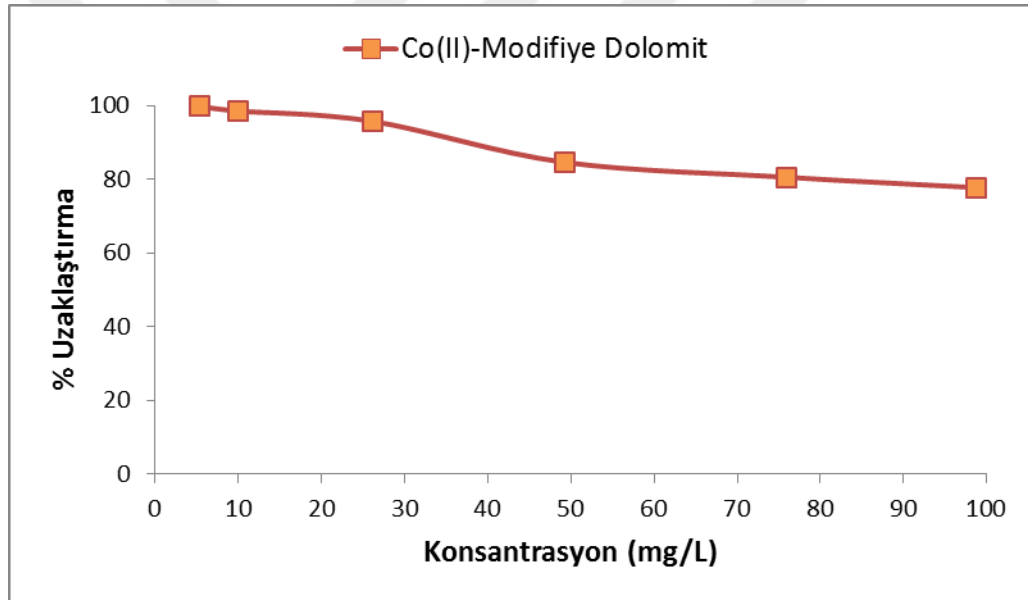
3.7.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Co(II) ve Mn(II) metal iyonlarının modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına bu metallerin konsantrasyonlarının etkisi kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyona sahip ve 50 mL hacminde bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti içerisine 0,2 g modifiye edilmiş kil ilave edilerek ve her metal için belirlenen optimum pH'ta 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp sulu fazda kalan metal iyonların konsantrasyonları alevli AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.27 ve 3.28'de verilmiştir. Konsantrasyon değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.40 ve 3.41'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 27 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

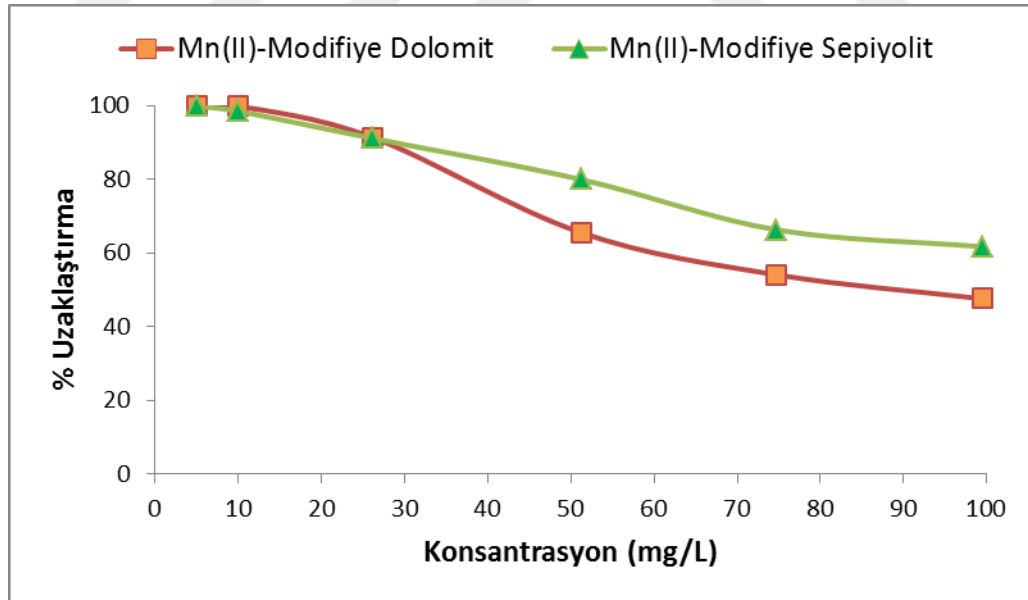
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5	5,37	0,01	99,80
	10	9,93	0,14	98,61
	25	26,12	1,10	95,80
	50	49,21	7,54	84,67
	75	75,89	14,72	80,60
	100	98,68	21,92	77,79



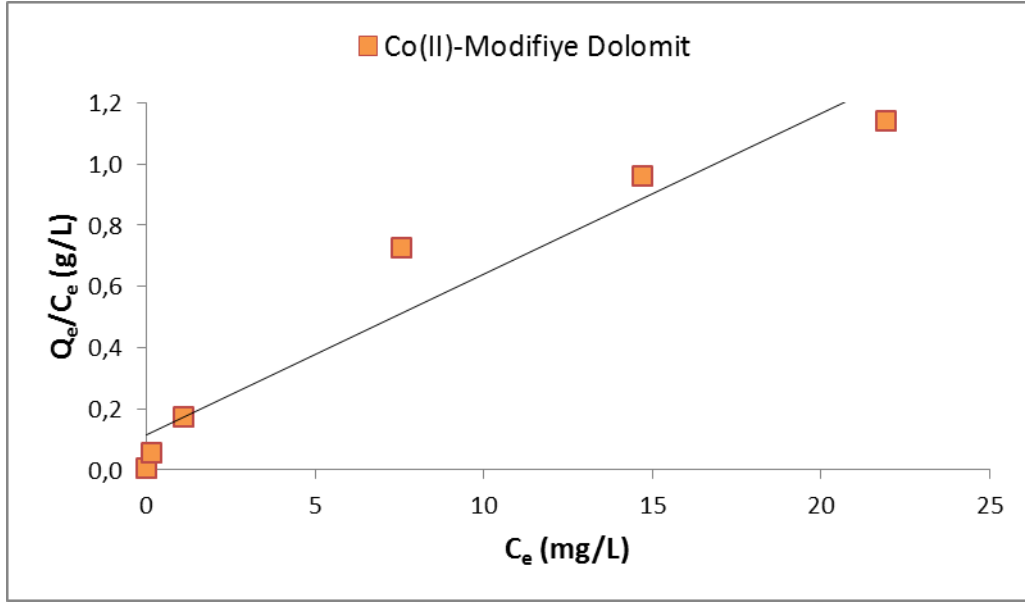
Şekil 3. 40 Konsantrasyon değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 28 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına konsantrasyonun etkisi

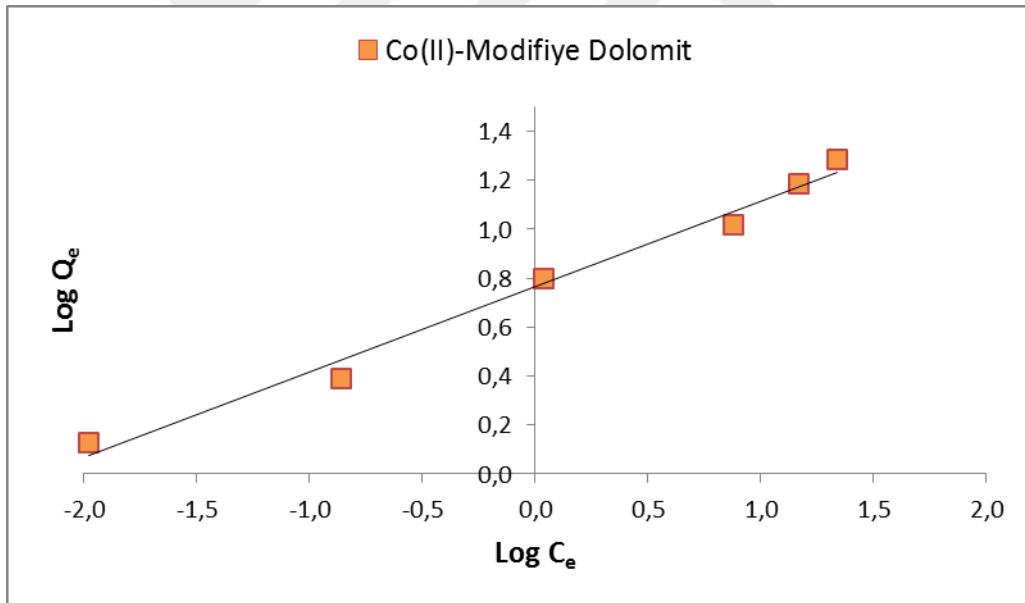
Kil	Teorik Konsantrasyon (mg/L)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5	5,06	0,01	99,87
	10	10,01	0,01	99,91
	25	26,14	2,24	91,41
	50	51,23	17,66	65,53
	75	74,76	34,34	54,07
	100	99,56	52,22	47,55
Modifiye Sepiyolit	5	5,06	0,01	99,87
	10	10,01	0,15	98,52
	25	26,14	2,31	91,17
	50	51,23	10,26	79,97
	75	74,76	25,20	66,29
	100	99,56	38,11	61,73



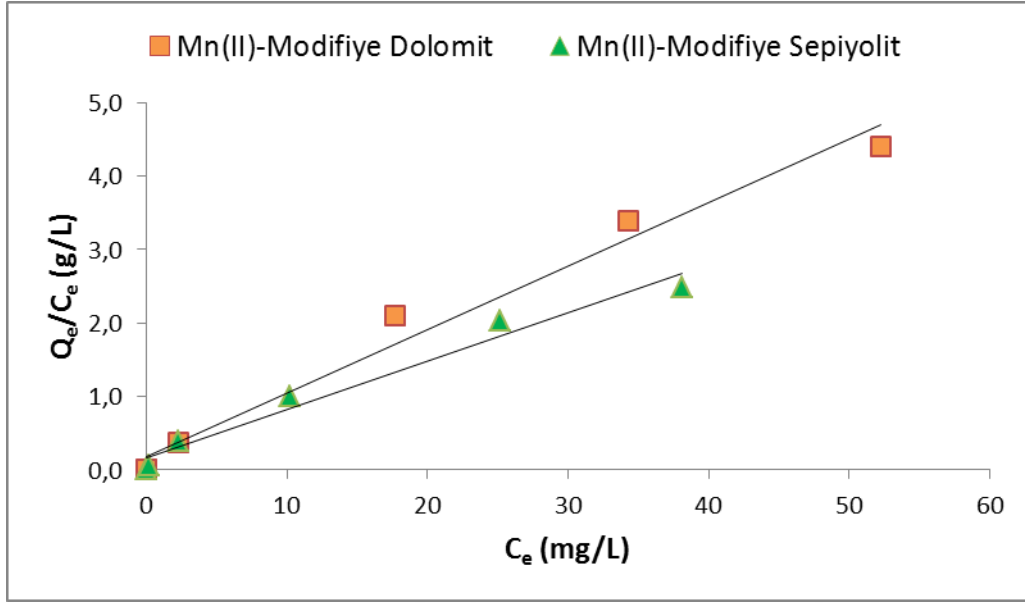
Şekil 3. 41 Konsantrasyon değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği



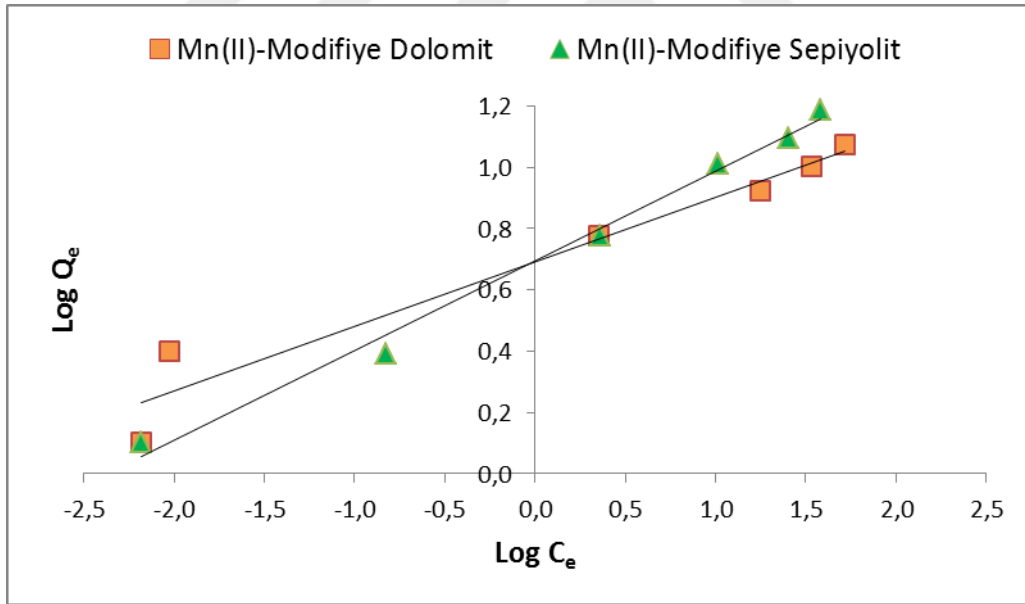
Şekil 3. 42 Co(II) iyonu ve modifiye edilmiş dolomit arasında çizilen Langmuir izotermi



Şekil 3. 43 Co(II) iyonu ve modifiye edilmiş dolomit arasında çizilen Freundlich izotermi



Şekil 3. 44 Mn(II) iyonu ile modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Langmuir izotermi



Şekil 3. 45 Mn(II) iyonu ile modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri arasında çizilen Freundlich izotermi

Çizelge 3. 29 Co(II) ve Mn(II) iyonlarının modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri üzerine adsorpsiyonundaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal İyonu ve Kil	Langmuir İzoterm Sabitleri				Freundlich İzoterm Sabitleri		
	q_m	K_L	R^2	R_L	n	K_F	R^2
Co(II)- Mod. Dolomit	19,011	0,465	0,933	0,286-0,021	2,869	5,826	0,986
Mn(II)- Mod. Dolomit	11,534	0,488	0,980	0,288-0,020	4,748	4,903	0,951
Mn(II)- Mod. Sepiyolit	15,175	0,412	0,973	0,324-0,024	3,428	4,948	0,992

3.7.5 Yabancı İyon Etkisi

Ağır metallerin gideriminde yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada kesikli yöntem kullanılmıştır. Yabancı iyon olarak kullanılmak üzere Cu(II), Cd(II), Fe(III) ve Pb(II) çözeltilerinden 10 mg/L ve 50 mL hazırlanarak 250 mL'lik bir erlene konulmuştur. Co(II) ve Mn(II) çözeltilerinden de 10 mg/L ve 50 mL hazırlanıp aynı erlene ilave edilmiştir ve çözeltinin pH'sı 4 olarak ayarlanmıştır. Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolitten 0,2 g tartım alınıp erlene ilave edilerek oda sıcaklığında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda karışımdan alınan numuneler 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjlenen çözeltilerden belirli hacimde örnek alınıp alevli AAS cihazında analiz edilerek yabancı iyon varlığında Co(II) ve Mn(II) iyonlarının % uzaklaştırma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.30 ve 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3. 30 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ile adsorpsiyon deneyinde yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

Kil	Girişim İyonları	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Co miktarı (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	Cu, Cd, Fe, Pb	9,84	0,30	96,92

Çizelge 3. 31 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile adsorpsiyon deneyinde yabancı iyon varlığındaki % uzaklaştırma değerleri

Kil	Girişim İyonları	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Mn miktarı (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	Cu, Cd, Fe, Pb	10,29	0,53	94,82
Modifiye Sepiyolit	Cu, Cd, Fe, Pb	10,29	0,32	96,93

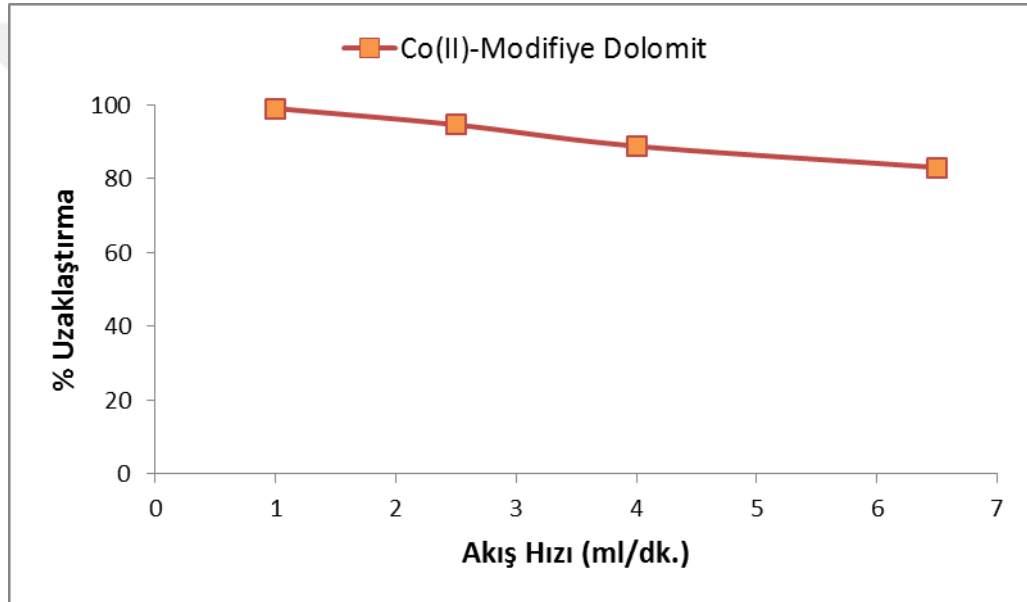
3.7.6 Akış Hızının Etkisi

Akış hızının, ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine etkisini araştırmak amacı ile daha önce belirlenen optimum şartlarda (pH: 4 ve adsorban miktarı: 0,2 g) 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) metal çözeltileri modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonlardan peristaltik pompa yardımıyla 1 mL/dk., 2,5 mL/dk., 4 mL/dk. ve 6,5 mL/dk. akış hızlarında geçirilmiştir. Elde edilen süzüntü örnekleri alevli AAS cihazında analiz edilerek Co(II) ve Mn(II) iyonlarının konsantrasyonları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra çözeltide kalan metal iyonların konsantrasyonları arasındaki fark yardımı ile uzaklaştırılan metal iyonları miktarları hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.32 ve 3.33'te verilmiştir. Akış hızı değerlerine karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.46 ve 3.47'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 32 Co(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit üzerine tutunmasına akış hızının etkisi

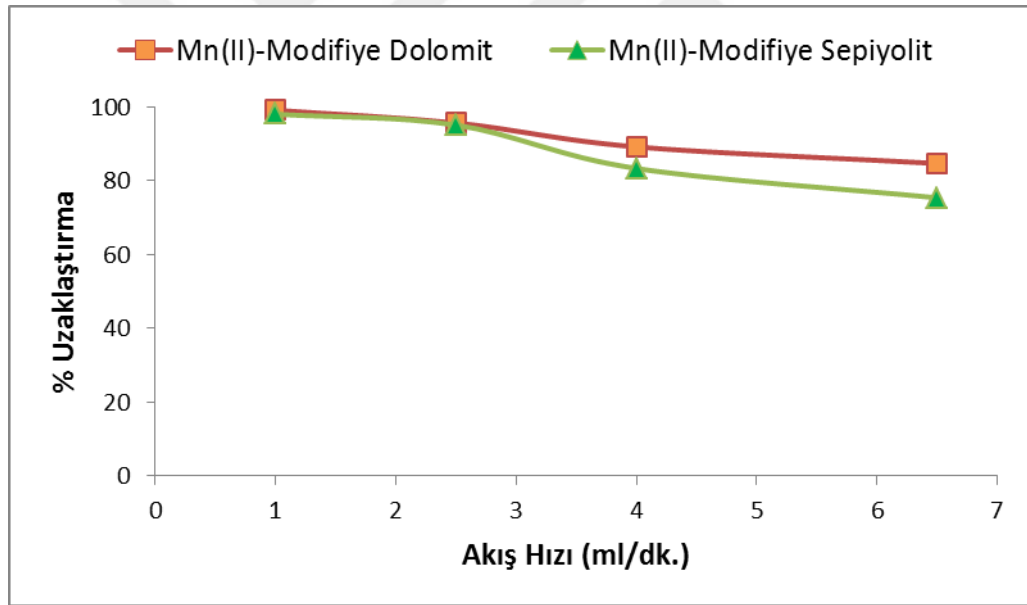
Kil	Akış Hızı (ml/dk.)	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Co miktarı (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	1	9,84	0,09	99,06
	2,5	9,84	0,53	94,64
	4	9,84	1,10	88,84
	6,5	9,84	1,67	83,05



Şekil 3. 46 Akış hızı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 33 Mn(II) iyonunun modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit üzerine tutunmasına akış hızının etkisi

Kil	Akış Hızı (ml/dk.)	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Mn miktarı (mg/L)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	1	10,29	0,09	99,12
	2,5	10,29	0,45	95,67
	4	10,29	1,11	89,18
	6,5	10,29	1,58	84,67
Modifiye Sepiyolit	1	10,29	0,20	98,06
	2,5	10,29	0,50	95,10
	4	10,29	1,72	83,33
	6,5	10,29	2,53	75,37



Şekil 3. 47 Akış hızı değerlerine karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonunun % uzaklaştırma grafiği

3.7.7 Geri Kazanım için Uygun Elüentin Seçimi

Geri kazanım için uygun elüent cinsi ve hacminin belirlenmesi amacıyla modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren beş ayrı kolondan daha önce belirlenen optimum şartlarda (pH: 4, adsorban miktarı: 0,2 g ve akış hızı: 1 mL/dk.) 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) metal çözeltileri geçirilmiştir.

Elüent olarak 1 M HCl/su, 1 M HCl/aseton, 1 M HNO₃/su, 1 M HNO₃/aseton ve 0,1 M EDTA/su çözeltilerinden 5 mL, 10 mL ve 15 mL kullanılarak 1 mL/dk. akış hızında Co(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanılan Co(II) ve Mn(II) çözeltileri alevli AAS cihazında analiz edilerek % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.34, 3.35 ve 3.36'da verilmiştir.

Çizelge 3. 34 Modifiye edilmiş dolomit üzerine adsorplanmış Co(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi

Elüent Tipi	Konsantrasyon (M)	Eluent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
HCl / su	1	5	71,83
		10	79,54
		15	83,70
HCl / aseton	1	5	55,65
		10	62,74
		15	75,07
HNO ₃ / su	1	5	79,23
		10	84,78
		15	89,86
HNO ₃ / aseton	1	5	85,24
		10	93,41
		15	99,26
EDTA / su	0,1	5	76,61
		10	82,77
		15	88,17

Çizelge 3. 35 Modifiye edilmiş dolomit üzerine adsorplanmış Mn(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi

Elüent Tipi	Konsantrasyon (M)	Eluent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
HCl / su	1	5	76,28
		10	81,14
		15	85,38
HCl / aseton	1	5	53,86
		10	61,39
		15	78,17
HNO ₃ / su	1	5	81,14
		10	86,48
		15	90,55
HNO ₃ / aseton	1	5	83,65
		10	94,16
		15	99,18
EDTA / su	0,1	5	80,05
		10	84,44
		15	89,93

Çizelge 3. 36 Modifiye edilmiş sepiyolit üzerine adsorplanmış Mn(II) iyonunun geri kazanımına elüent tipi ve hacminin etkisi

Elüent Tipi	Konsantrasyon (M)	Eluent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
HCl / su	1	5	82,39
		10	86,08
		15	89,20
HCl / aseton	1	5	70,92
		10	88,63
		15	99,11
HNO ₃ / su	1	5	81,40
		10	85,23
		15	88,35
HNO ₃ / aseton	1	5	68,65
		10	87,35
		15	96,85
EDTA / su	0,1	5	77,58
		10	80,27
		15	84,80

3.7.8 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi amacıyla 20 µg kobalt ve mangan içeren 50, 100, 250, 500 ve 750 mL'lik Co(II) ve Mn(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler daha önce belirlenen optimum şartlar (pH: 4, adsorban miktarı: 0,2 g ve akış hızı: 1 mL/dk.) altında modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonlardan geçirilmiştir.

Modifiye edilmiş dolomit kili için 1 M HNO₃/aseton çözeltisi ve modifiye edilmiş sepiyolit kili için ise 1 M HCl/aseton çözeltisi elüent olarak 15 mL kullanılarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanılan Co(II) ve Mn(II) çözeltileri alevli AAS cihazında analiz edilerek % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Co(II) ve Mn(II) iyonları için örnek hacimleri ve % geri kazanım değerleri Çizelge 3.37, 3.38 ve 3.39'da verilmiştir.

Her iki metal çözeltisi için de % geri kazanım değerleri 250 mL'lik çözelti hacmine kadar yaklaşık % 99'dur ancak 500 mL'lik çözelti hacminde % 96-97'lere, 750 mL'lik çözelti hacminde ise % 93-94'lere düşmektedir. Buna göre zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacmi 250 mL olarak saptanmıştır.

Çizelge 3. 37 Modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
50	99,67
100	99,49
250	99,08
500	97,67
750	94,33

Çizelge 3. 38 Modifiye edilmiş dolomit ve Mn(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
50	99,74
100	99,53
250	99,02
500	96,52
750	93,71

Çizelge 3. 39 Modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için örnek hacmi ve geri kazanım değerleri

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım
50	99,67
100	99,38
250	99,14
500	96,93
750	94,13

3.7.9 Zenginleştirme Faktörü Tayini

Zenginleştirme faktörünün tayini örnek hacmi çalışması ile gerçekleştirilmiştir. 20 µg Co(II) ve Mn(II) iyonu içeren 250 mL'lik örnek çözeltisi modifiye edilmiş dolomit içeren kolondan 1 M HNO₃/aseton çözeltisi elüent olarak 15 mL kullanılarak sırasıyla % 99,08 ve % 99,02'lik geri kazanım elde edilmiştir. Co(II) ve Mn(II) iyonları ile modifiye edilmiş dolomit içeren kolon çalışmasında 250 mL'lik çözelti hacmi zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek hacim olduğuna göre zenginleştirme faktörü 16,7'dir. Aynı şekilde 20 µg Mn(II) iyonu içeren 250 mL'lik örnek çözeltisi modifiye edilmiş sepiyolit içeren kolondan 1 M HCl/aseton çözeltisi elüent olarak 15 mL kullanılarak % 99,14'lük geri kazanım elde edilmiştir. Mn(II) iyonu ile modifiye edilmiş sepiyolit içeren kolon çalışmasında 250 mL'lik çözelti hacmi zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek hacim olduğuna göre zenginleştirme faktörü 16,7'dir.

Co(II) ve Mn(II) iyonlarının zenginleştirme faktörü değerleri diğer çözelti bilgileri ile birlikte Çizelge 3.40'ta verilmiştir.

Çizelge 3. 40 Co(II) ve Mn(II) iyonları için zenginleştirme faktörü değerleri

Metal İyonu ve Kil	Çözelti Hacmi (mL)	Metal Miktarı (µg)	Elüent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım	Zenginleştirme Faktörü
Co(II)-Mod. Dolomit	250	20	15	99,08	16,7
Mn(II)-Mod. Dolomit	250	20	15	99,02	16,7
Mn(II)-Mod. Sepiyolit	250	20	15	99,14	16,7

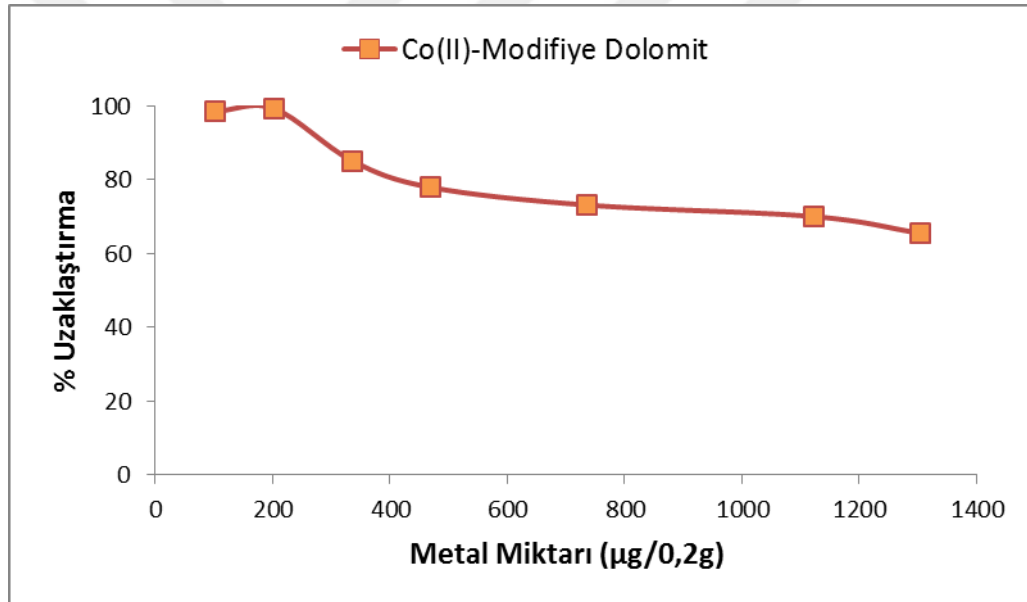
3.7.10 Kolon Kapasitesi

Ağır metal gideriminin ve zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek metal konsantrasyonunun saptanması amacıyla konsantrasyonları 5, 10, 20, 30, 50, 80 ve 100 mg/L olacak şekilde Co(II) ve Mn(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler daha önce belirlenen optimum şartlar (pH: 4, adsorban miktarı: 0,2 g ve akış hızı: 1 mL/dk.) altında modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolondan geçirilerek adsorpsiyonu sağlanmıştır. Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit dolgulu kolondan geçirilmiş Co(II) ve Mn(II) çözeltileri alevli AAS cihazında analiz edilerek, adsorpsiyon öncesi ve sonrası metal konsantrasyonu farkından % uzaklaştırma değerleri hesaplanmıştır.

Co(II) ve Mn(II) iyonları için % uzaklaştırma değerleri Çizelge 3.41 ve 3.42’de verilmiştir ve çözeltideki bulunan metal miktarlarına karşı metal iyonlarının % uzaklaştırmaları arasında çizilen grafik Şekil 3.48 ve 3.49’da gösterilmiştir. % uzaklaştırma değerlerinin en yüksek olduğu çözelti konsantrasyonu her iki metal için 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu nedenle bu konsantrasyondaki adsorpsiyon miktarı baz alınarak 1 g modifiye edilmiş kil adsorbanının adsorpsiyon miktarı mg cinsinden hesaplanmış ve adsorpsiyon kapasiteleri modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) ve Mn(II) iyonları için sırasıyla 1,013 mg/g ve 0,997 mg/g iken modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için ise 1,010 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 3. 41 Modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonuna ait kolon kapasitesi çalışması

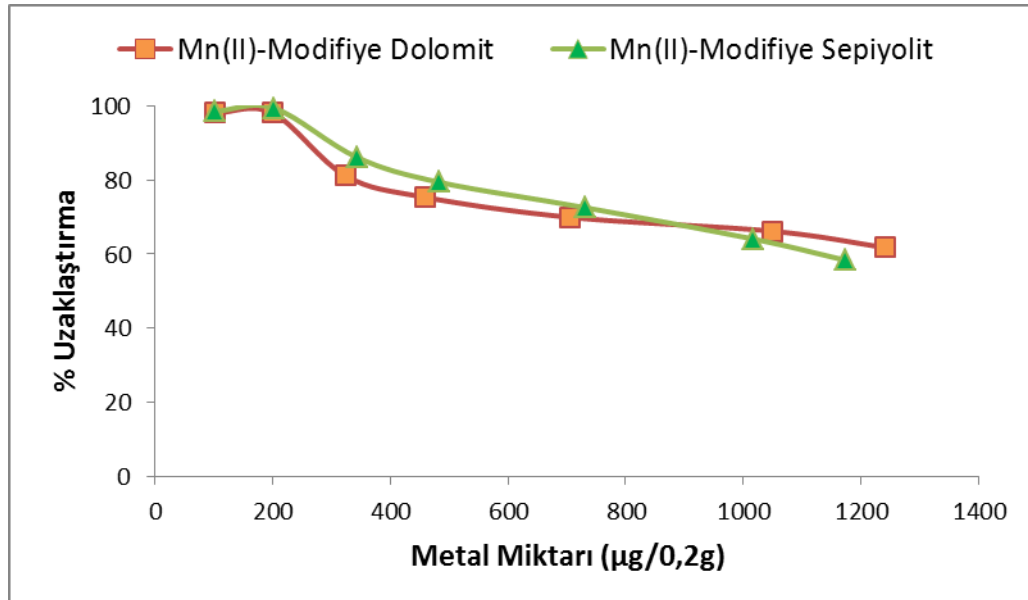
Kil	Başlangıç Co Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Co Kons. (mg/L)	Alınan Co Miktarı (µg/0,2 g)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5,19	0,08	102	98,53
	10,20	0,07	203	99,31
	19,74	2,94	336	85,10
	30,16	6,66	470	77,91
	50,25	13,50	735	73,14
	80,09	24,00	1122	70,03
	99,58	34,36	1304	65,49



Şekil 3. 48 Modifiye edilmiş dolomit içeren kolonda çözeltideki Co(II) iyonu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği

Çizelge 3. 42 Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile Mn(II) iyonuna ait kolon kapasitesi çalışması

Kil	Başlangıç Mn Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide Kalan Mn Kons. (mg/L)	Alıkonulan Mn Miktarı (µg/0,2 g)	% Uzaklaştırma
Modifiye Dolomit	5,13	0,10	101	98,09
	10,16	0,19	199	98,11
	19,94	3,76	324	81,13
	30,49	7,52	459	75,33
	50,51	15,19	706	69,92
	79,41	26,87	1051	66,16
	100,58	38,47	1242	61,75
Modifiye Sepiyolit	5,13	0,08	101	98,52
	10,16	0,06	202	99,39
	19,94	2,77	343	86,09
	30,49	6,29	484	79,37
	50,51	13,89	732	72,51
	79,41	28,54	1017	64,06
	100,58	41,88	1174	58,36



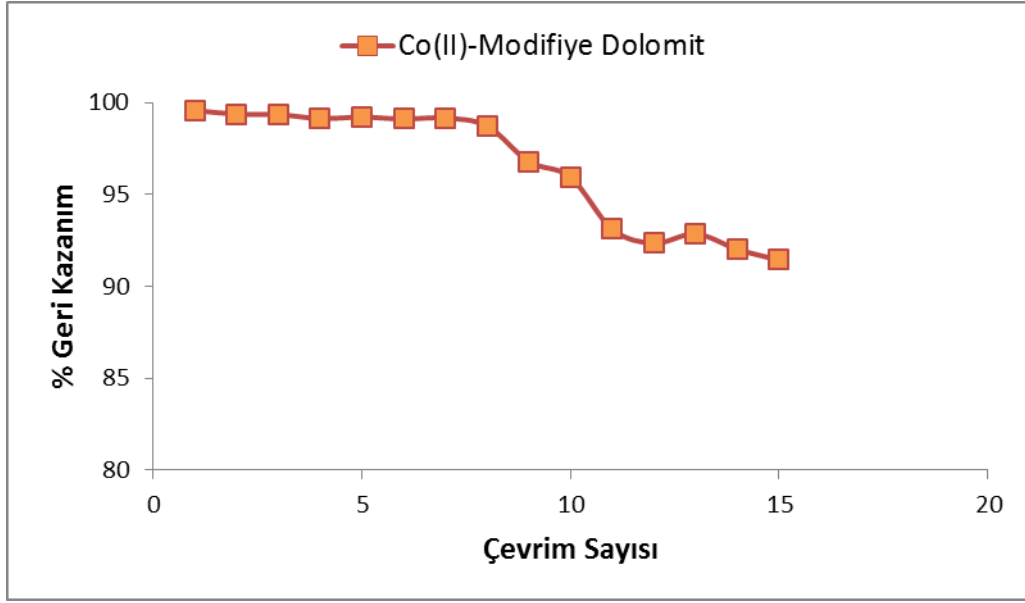
Şekil 3. 49 Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonda çözeltideki Mn(II) iyonu miktarına karşı çizilen % uzaklaştırma grafiği

3.7.11 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği

Adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini test etmek amacıyla Co(II) ve Mn(II) iyonları için on beş adet adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri daha önce belirlenen optimum şartlar (pH: 4, adsorban miktarı: 0,2 g ve akış hızı: 1 mL/dk.) altında her çevrim için 20 mL ve 10 mg/L konsantrasyona sahip Co(II) ve Mn(II) çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Desorpsiyon işlemleri de modifiye edilmiş dolomit dolgulu kolonlar için 1 M HNO₃/aseton çözeltisi ve modifiye edilmiş sepiyolit dolgulu kolonlar için 1 M HCl/aseton çözeltisi elüent olarak 15 mL kullanılarak 1 mL/dk. akış hızında yapılmıştır. Her desorpsiyon çevriminden alınan numuneler alevli AAS cihazında analiz edilerek % geri kazanım değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.43, 3.44 ve 3.45'te verilmiştir. Çevrim sayısına karşı modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit dolgulu kolonlardaki Co(II) ve Mn(II) iyonlarının % geri kazanım değerleri arasında çizilen grafik Şekil 3.50 ve 3.51'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 43 Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu için % geri kazanım değerleri

Çevrim Sayısı	% Geri Kazanım
1	99,58
2	99,39
3	99,36
4	99,15
5	99,23
6	99,12
7	99,17
8	98,74
9	96,81
10	95,95
11	93,12
12	92,36
13	92,87
14	92,03
15	91,44



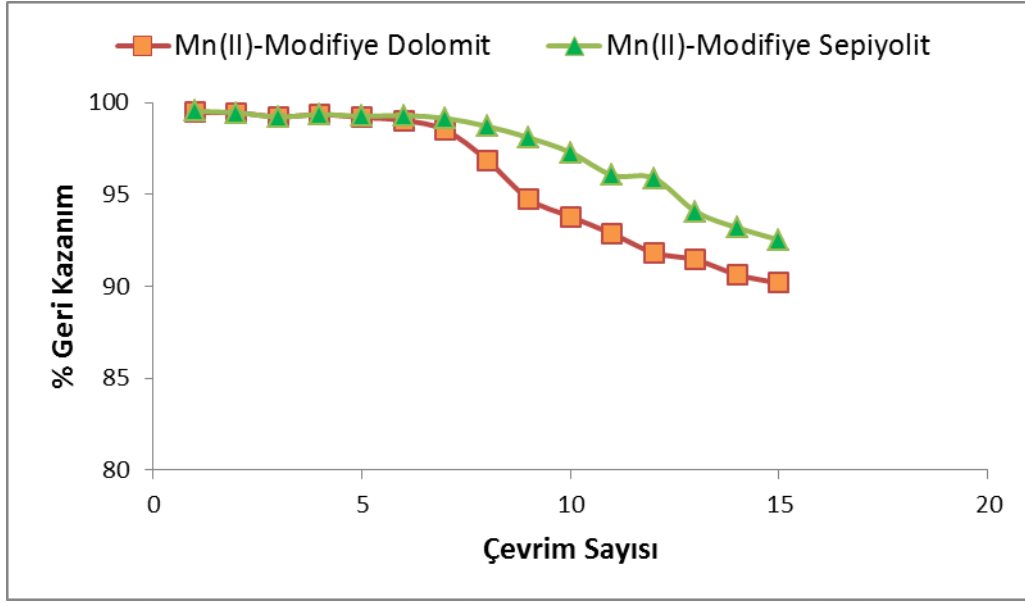
Şekil 3. 50 Modifiye edilmiş dolomit içeren kolonda çevrim sayısına karşı Co(II) iyonunun % geri kazanım grafiği

Çizelge 3. 44 Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş dolomit ve Mn(II) iyonu için % geri kazanım değerleri

Çevrim Sayısı	% Geri Kazanım
1	99,47
2	99,46
3	99,24
4	99,37
5	99,20
6	99,05
7	98,52
8	96,88
9	94,76
10	93,81
11	92,87
12	91,84
13	91,46
14	90,64
15	90,19

Çizelge 3. 45 Kolonun yeniden kullanılabilirliği çalışmasına ait modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için % geri kazanım değerleri

Çevrim Sayısı	% Geri Kazanım
1	99,54
2	99,46
3	99,24
4	99,37
5	99,28
6	99,30
7	99,16
8	98,72
9	98,11
10	97,30
11	96,07
12	95,90
13	94,08
14	93,20
15	92,54



Şekil 3. 51 Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit içeren kolonda çevrim sayısına karşı Mn(II) iyonunun % geri kazanım grafiği

SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağır metaller, su, hava ve toprak kirliliğinin oluşmasına sebep olan önemli kirleticiler arasındadır. Oluşan bu çevre kirliliği başta insan sağlığı olmak üzere tüm canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle, su, hava ve toprağın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınması daha da önem kazanmaktadır. Su kirliliğinin oluşmasında özellikle etkili olan endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal kirliliğini standartlarda kabul edilen limite indirmek gerekmektedir.

Ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amacıyla çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada doğal bentonit, dolomit, sepiyolit, sentetik zeolit ve modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit adsorban olarak kullanılarak Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve eser konsantrasyonlarda bulundukları analiz örneklerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

4.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Doğal killer ve Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonu ile yapılan çalışmaya ait Şekil 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de görüldüğü gibi bentonit, dolomit ve sepiyolit killeri ile 0,2 g kil değerine kadar % uzaklaştırma değerlerinde ciddi bir artış göstermiş ve bu artışın 0,4 g kil değerine kadar azda olsa devam ettiği gözlenmiştir. Sentetik zeolit ile yapılan çalışmalarda ise her metal için 0,1 g kil değerine kadar % uzaklaştırma değerlerinde

ciddi bir artış göstermiş ve 0,4 g kil değerine kadar da hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir.

0,2 g kil kullanıldığında % uzaklaştırma değerleri Co(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 88,84, % 38,95, % 93,24 ve % 98,89; Cr(III)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 97,62, % 99,47, % 99,66 ve % 99,85; Mn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 95,82, % 62,19, % 74,21 ve % 99,95; Zn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 91,50, % 89,45, % 92,61 ve % 99,42 olarak bulunmuştur.

Modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu ile yapılan çalışmaya ait Şekil 3.34'te görüldüğü gibi 0,2 g adsorban miktarına kadar % uzaklaştırma değerinde bir artış gözlenirken, 0,2 g ve 0,4 g adsorban miktarlarına karşılık gelen % uzaklaştırma değerleri hemen hemen aynıdır. Mn(II) ve modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile yapılan çalışmaya ait Şekil 3.35'te ise 0,1 g kil değerine kadar % uzaklaştırma değerinde bir artış gözlenirken, 0,1 g ve 0,4 g adsorban miktarlarına karşılık gelen % uzaklaştırma değerleri hemen hemen aynıdır. 0,2 g adsorban kullanıldığında % uzaklaştırma değerleri Co(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 98,60; Mn(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 99,89 iken Mn(II)-modifiye edilmiş sepiyolit için % 97,94 olarak bulunmuştur.

En az miktarda adsorban kullanarak en üst düzeyde metal uzaklaştırmasına ulaşmak için hem doğal killer ile hem de modifiye edilmiş killer ile yapılan çalışmalarda optimum adsorban miktarı 0,2 g olarak saptanmıştır.

4.2 pH'ın Etkisi

Killerin ağır metaller ile adsorpsiyonunda, sulu çözelti ile temas halinde olan killerin oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamda bulunan metal iyonlarını adsorplayabilirler. Bu nedenle killerin oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları ağır metal adsorpsiyonunu kontrol etmede çok önemlidir.

Düşük pH değerlerinde killerin yüzeyindeki aktif noktalar tarafından hidrojen iyonları ile metal iyonları adsorplanabilmek için birbirleriyle yarış halindedir ve düşük pH değerlerinde killerin yüzeyindeki aktif noktalara hidrojen iyonlarının adsorplanabileceği

söylenbilir. Yüksek pH değerlerinde ise killerin yüzeyindeki aktif noktalarda negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir.

Şekil 3.9, 3.11 ve 3.12’de Co(II), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit ile % uzaklaştırma değerleri pH 1-4 aralığında hızlı bir artış gösterirken, pH 4-8 aralığında ise sabit denilebilecek kadar hafif azalmalar göstermiştir. Şekil 3.10’da ise Cr(III) iyonunun bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit ile % uzaklaştırma değerleri pH 1-3 aralığında hızlı bir artış gösterirken, pH 5’ten sonra küçük azalmalar göstermiştir. Deney aşamasında ise pH 6’dan sonra Cr(III) iyonu sulu çözeltilerinde bulanıklaşma gözlenmiştir.

pH 4’te elde edilen % uzaklaştırma değerleri Co(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 89,61, % 40,17, % 93,55 ve % 98,74; Mn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 95,23, % 62,42, % 75,98 ve % 99,89; Zn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 91,47, % 90,54, % 92,86 ve % 99,60 olarak bulunmuştur. pH 3’te elde edilen % uzaklaştırma değerleri Cr(III)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 97,62, % 99,10, % 98,52 ve % 99,47 olarak bulunmuştur. Killer ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde optimum pH değeri Co(II), Mn(II) ve Zn(II) iyonları için pH 4 ve Cr(III) iyonu için ise pH 3 olarak kabul edilmiştir.

Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile yapılan pH çalışmaları Şekil 3.36 ve 3.37’de görüldüğü gibi Co(II) ve Mn(II) iyonları pH 1-3 aralığında % uzaklaştırma değerleri artarken pH 4’te maksimuma ulaşır ve pH 5’ten sonra küçük azalmalara rağmen sabit giden bir grafik elde edilmiştir. pH 4’te elde edilen % uzaklaştırma değerleri Co(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 98,30; Mn(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 99,96 iken Mn(II)-modifiye edilmiş sepiyolit için % 97,58 olarak bulunmuştur. Her iki metal iyonu içinde % uzaklaştırma değerinin en üst düzeyde gerçekleştiği optimum pH değeri pH 4 olarak saptanmıştır.

4.3 Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresi ile Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonları % uzaklaştırma değerleri arasında çizilen grafiklere ait Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16’da görüldüğü gibi killerin

Çalışılan metalleri adsorplaması oldukça hızlıdır ve dengeye geldiği için 30 dk.'dan sonra tutunma miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır.

Karıştırma suresi 30 dk. ile elde edilen % uzaklaştırma değerleri Co(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 90,52, %39,10, % 92,33 ve % 98,59; Cr(III)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 97,80, % 99,85, % 99,66 ve % 99,85; Mn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 95,37, % 61,08, % 75,68 ve % 99,90; Zn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 91,41, % 90,24, % 92,78 ve % 99,65 olarak bulunmuştur.

Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile yapılan karıştırma suresi çalışmaları şekil 3.38 ve 3.39'da görüldüğü gibi Co(II) ve Mn(II) iyonları killer tarafından hızlı bir şekilde ilk 20 dk.'da adsorplanmıştır ve dengeye ulaşıldığı için hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Karıştırma suresi 30 dk. ile elde edilen % uzaklaştırma değerleri Co(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 98,45; Mn(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 98,40 iken Mn(II)-modifiye edilmiş sepiyolit için % 97,73 olarak bulunmuştur.

Buna göre adsorban olarak kullanılan kil, metal zelteleriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermektedir. Ancak belli bir değerden sonra karıştırma suresi arttıa adsorbanın gözenekleri dolduğu için tutunan madde miktarının değişmediğini göstermektedir. Bunun için çalışılan bütün metal iyonları için optimum karıştırma suresi 30 dakika olarak seçilmiştir.

4.4 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Doğal killer ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde şekil 3.17, 3.18, 3.19 ve 3.20'de görüldüğü gibi 5 ve 10 mg/L zelti konsantrasyon değerlerinde % uzaklaştırma değerleri maksimuma ulaşırken çözeltinin konsantrasyonu arttıa her bir metal iyonu için adsorbanın yüzeyinde tutunan madde miktarı artmakta ve belli bir konsantrasyondan sonra % uzaklaştırma değerlerinin giderek azaldığı görülmüştür. Ancak sentetik zeolit ile % uzaklaştırma değerleri 50 mg/L konsantrasyon değerinden sonra küçük azalmalara rağmen sabit giden bir grafik elde edilmiştir.

10 mg/L konsantrasyon değerinde % uzaklaştırma değerleri Co(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 89,73, %39,60, % 92,59 ve % 98,92;

Cr(III)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 98,22, % 99,49, % 99,31 ve % 99,67; Mn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 95,28, % 61,27, % 74,58 ve % 99,89; Zn(II)-bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit için sırasıyla % 91,07, % 90,70, % 91,52 ve % 99,49 olarak bulunmuştur.

Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile yapılan konsantrasyon çalışmaları Şekil 3.40 ve 3.41’de görüldüğü gibi Co(II) ve Mn(II) iyonları 5 ve 10 mg/L çözelti konsantrasyon değerlerinde % uzaklaştırma değerleri maksimuma ulaşırken çözeltinin konsantrasyonu arttıkça % uzaklaştırma değerlerinin giderek azaldığı görülmüştür. 10 mg/L konsantrasyon değerinde elde edilen % uzaklaştırma değerleri Co(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 98,61; Mn(II)-modifiye edilmiş dolomit için % 99,91 iken Mn(II)-modifiye edilmiş sepiyolit için % 98,52 olarak bulunmuştur.

Ortamda bulunan madde miktarı arttıkça adsorban yüzeyinde daha fazla madde tutunduğundan ve adsorbanın gözenekleri de dolmaya başladığından adsorplanan madde miktarı giderek azalacaktır. Bu nedenle 10 mg/L çözelti konsantrasyonu, Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonları için optimum konsantrasyon değeri olarak belirlenmiştir.

4.5 İzoterm Analizleri

Doğal ve modifiye edilmiş killeri ile Co(II), Cr(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun izlediği izoterm modelini bulmak amacıyla elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu analiz edilmiştir. Regrasyon katsayıları (R^2) değerlerinin 1’e yakın olması seçilen izoterm modelinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.20’de verilen izoterm sabitleri incelendiğinde dolomit ile yapılan tüm çalışmaların adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine ve sentetik zeolit ile yapılan çalışmaların ise Freundlich izotermine en iyi uyduğu görülmektedir. n değerinin 1’den büyük olması da fiziksel adsorpsiyonun göstergesidir. K_f değeri arttıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Buna göre her ağır metal için adsorpsiyon hızları sıralanırsa Co(II)-zeolit > Co(II)-sepiyolit > Co(II)-bentonit > Co(II)-dolomit; Cr(III)-zeolit > Cr(III)-dolomit > Cr(III)-sepiyolit > Cr(III)-bentonit; Mn(II)-zeolit > Mn(II)-bentonit > Mn(II)-sepiyolit >

Mn(II)-dolomit ve Zn(II)-zeolit > Zn(II)-bentonit > Zn(II)-sepiyolit > Zn(II)-dolomit olarak bulunmuştur.

Langmuir eşitliğinden her kilin teorik olarak ağır metal giderme maksimum adsorpsiyon kapasitesi mg/g olarak bulunmuştur. Buna göre metal seçiciliği bentonit için $\text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Cr(III)}$; dolomit için $\text{Cr(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Co(II)}$; sepiyolit için $\text{Mn(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$ ve sentetik zeolit için ise $\text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Cr(III)}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.29'daki değerler incelendiğinde ise modifiye edilmiş dolomit için metal seçiciliği $\text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon hızları karşılaştırıldığında ise Co(II) -modifiye edilmiş dolomit > Mn(II) -modifiye edilmiş sepiyolit > Mn(II) -modifiye edilmiş dolomit olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler her iki adsorpsiyon izoterm modeline de uymaktadır ve adsorpsiyon olayının tam olarak gerçekleştiği söylenebilir.

4.6 Yabancı İyon Etkisi

Ağır metallerin alevli AAS cihazı ile tayininde matriks girişimi en önemli problemlerden biridir. Yabancı iyon etkisini incelemek için modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile yapılan çalışmaların sonuçlarına Çizelge 3.30 ve 3.31'e bakıldığında yabancı iyon olarak seçilen Cu(II) , Cd(II) , Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının varlığında Co(II) ve Mn(II) iyonlarının % uzaklaştırma değerlerinde yaklaşık % 2-3'lük bir azalma olsa da yabancı iyon varlığının Co(II) ve Mn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna olumsuz bir girişim etkisinin olmadığı söylenebilir.

4.7 Akış Hızının Etkisi

Numune çözeltilerinin kolonda kalma süreleri, metal iyonlarının adsorbana tutunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Kolonlardan geçirilen metal çözeltilerinin akış hızı arttıkça çözeltilerin kolonda kalma süreleri azalacaktır, dolayısı ile akış hızı tayini katı faz ekstraksiyonunun en önemli parametrelerinden birisidir. Bu çalışmada metal çözeltilerinin akış hızı 1 - 6,5 mL/dk. aralığında incelenmiştir.

Çizelge 3.32 ve 3.33'te modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit ile akış hızının etkisi incelendiğinde Co(II) ve Mn(II) iyonları için akış hızı 1 mL/dk. olduğu zaman en iyi % uzaklaştırma elde edilmiştir ve akış hızı arttıkça % uzaklaştırma değerlerinde azalma gözlenmiştir. Kolondan geçiş sırasında adsorpsiyonda azalma olmadan optimum akış hızı Co(II) ve Mn(II) iyonları için 1 mL/dk. olarak belirlenmiştir ve katı faz ekstraksiyonu deneylerinde bu akış hızıyla çalışılmıştır.

4.8 Geri Kazanım için Uygun Elüent Seçimi

Etkili bir şekilde metal iyonlarının geri kazanımı elüent cinsine ve hacmine bağlıdır. Kullanılan elüent adsorbanın tekrar kullanılmasını sağlayacak ölçüde zararsız olmalı, toksik olmamalı ve mümkün olan en düşük konsantrasyonda maksimum geri kazanım sağlamalıdır. Çizelge 3.34, 3.35 ve 3.36'da verilen sonuçlara göre modifiye edilmiş dolomit kullanılan çalışmalarda Co(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanımı için 1 M HNO₃/aseton elüent çözeltisi 15 mL kullanıldığında % geri kazanım değerleri sırasıyla % 99,26 ve % 99,18 bulunmuştur. Aynı şekilde modifiye edilmiş sepiyolit kullanılan çalışmalarda ise Mn(II) iyonları elüe edilirken 1 M HCl/aseton elüent çözeltisi 15 mL kullanıldığında ise % geri kazanım değeri % 99,11 olarak tayin edilmiştir.

Co(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanımında kullanılmak üzere uygun elüent olarak modifiye edilmiş dolomit için 1 M HNO₃/aseton çözeltisi ve modifiye edilmiş sepiyolit kili için ise 1 M HCl/aseton çözeltisi tayin edilmiştir. Ayrıca kullanılabilecek en küçük hacimdeki elüentin seçilmesi yüksek zenginleştirme faktörü için gereklidir. Bu bilgiler de göz önünde bulundurularak en uygun elüent hacmi olarak 15 mL kabul edilmiştir.

4.9 Örnek Hacminin Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Çözeltideki metal miktarları sabit tutularak farklı hacimlerdeki Co(II) ve Mn(II) çözeltilerinin daha önce belirlenen optimum şartlarda kolondan geçirilmesiyle örnek hacminin geri kazanım üzerine etkisi incelenmiş ve zenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacmi ve zenginleştirme faktörü tayin edilmiştir. Çizelge 3.37, 3.38 ve 3.39'daki % geri kazanım değerleri doğrultusunda Co(II) ve Mn(II) iyonları için modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit killeri ile en yüksek 250 mL örnek hacminin kolon tekniği kullanılarak zenginleştirilmesinin yapılabileceği görülmüştür.

Çözeltilerdeki metal miktarları sabit tutulduğunda, çözelti hacminin artmasıyla metal konsantrasyonu azalmaktadır. 250 mL örnek çözeltisinde 0,08 mg/L Co(II) ve Mn(II) iyonu bulunmaktadır. Bu konsantrasyon değerleri alevli AAS cihazının tayin sınırının altındadır. Fakat bu konsantrasyondaki 250 mL örnek çözeltileri 15 mL elüent çözeltileri ile geri kazanıldığı için zenginleştirme faktörü 16,7 olarak tayin edilmiştir. 16,7 kat zenginleştirme ile Co(II) ve Mn(II) metal çözeltilerinin konsantrasyonları 1,34 mg/L'ye ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre alevli AAS cihazının tayin sınırı altında kalan numune çözeltilerinin bu yöntem ile zenginleştirilmesi sonucunda tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.

4.10 Kolon Kapasitesi

Kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi özellikle ağır metal kirliliğinin gideriminde önem kazanmaktadır. Modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi modifiye edilmiş dolomit ile Co(II) ve Mn(II) iyonları için sırasıyla 1,013 mg/g ve 0,997 mg/g iken modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için ise 1,010 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit hem zenginleştirme çalışmalarında hem de ağır metal gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.

4.11 Kolonun Yeniden Kullanılabilirliği

Katı faz ekstraksiyonu için adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilir olması kriterde aranacak en önemli özelliklerden birisidir. Bu amaçla modifiye edilmiş dolomit ve sepiyolit 15 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinin sonucuna baktığımızda Çizelge 3.43'te modifiye edilmiş dolomit ve Co(II) iyonu için 7. çevrime kadar yaklaşık % 99'luk bir geri kazanım elde edilirken, 7. çevrimden itibaren % geri kazanımda azalmanın başladığı ve 15. çevrimde % 91,44'e kadar düştüğü gözlenmektedir. Çizelge 3.44'te ise modifiye edilmiş dolomit ve Mn(II) iyonu için 6. çevrime kadar yaklaşık % 99'luk bir geri kazanım elde edilirken, 6. çevrimden itibaren % geri kazanımda azalmanın başladığı ve 15. çevrimde % 90,19'a kadar düştüğü gözlenmektedir. Buna karşın Çizelge 3.45'te modifiye edilmiş sepiyolit ve Mn(II) iyonu için 7. çevrime kadar yaklaşık % 99'luk bir geri kazanım elde edilirken, 7. çevrimden

itibaren % geri kazanımda azalmanın başladığı ve 15. çevrimde % 92,54'e kadar düştüğü gözlenmektedir.

Sonuç olarak doğal bentonit, dolomit, sepiyolit ve sentetik zeolit ağır metal uzaklaştırmasında etkin bir adsorban olarak modifiye edilmeden kullanılabildiği adsorpsiyon çalışmaları için optimum konsantrasyon değeri 10 mg/L, karıştırma süresi 30 dk. ve adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir.

Doğal dolomit ve sepiyolit killeri modifiye edildiği zaman daha da etkin hale geldiğinden dolayı çevresel kirliliklerin giderilmesinde önemli bir adsorban görevi görür. Modifiye edilmiş killerin başarılı bir şekilde desorpsiyonu gerçekleştirildiğinden dolayı da bu killer kolon yönteminde çok defa kullanım imkanına sahiptirler. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda birden fazla ağır metali beraber içeren sulu çözeltilerin modifiye edilmiş killer ile ağır metal uzaklaştırılması ile devam edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Şahan, S., (2006). Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [2] Kara, E., (2006). Amberlite XAD-1180 / Salisilaldoksim Şelat Yapıcı Reçinesinin Sentezi ve Bazı Eser Metal İyonlarının Zenginleştirilerek FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [3] Hasercan Şahinbaş, D., (2011). Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [4] Saygı, K.Ö., (2010). Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [5] Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Shahhosseini, S. ve Asadollahzadeh, M., (2013). "Characterization of Ag(I), Co(II) and Cu(II) Removal Process from Aqueous Solutions Using Dolomite Powder", Korean J. Chem. Eng., 30: 172-180.
- [6] Sheikhhosseini, A., Shirvani, M. ve Shariatmadari, H., (2013). "Competitive Sorption of Nickel, Cadmium, Zinc and Copper on Palygorskite and Sepiolite Silicate Clay Minerals", Geoderma, 192: 249-253.
- [7] Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. ve Park, J., (2010). "Adsorption of Cr(VI) on Hexadecylpyridinium Bromide (HDPB) Modified Natural Zeolites", Microporous and Mesoporous Materials, 130: 83-91.
- [8] Eren, E., Gumus, H. ve Ozbay, N., (2010). "Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cu(II) Removal by Iron Oxide Modified Sepiolite", Desalination, 262: 43-49.
- [9] Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Djokic, V., Radovanovic, Z., Janackovic, D. ve Petrovic, R., (2010). "Iron-Modified Sepiolite for Ni²⁺ Sorption from Aqueous Solution: an Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study", J. Chem. Eng. Data, 55: 5681-5689.

- [10] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y. ve Wang, X., (2009). "Sorption of Copper(II) onto Super-Adsorbent of Bentonite-Polyacrylamide Composites", *Journal of Hazardous Materials*, 173: 661-668.
- [11] Motsi, T., Rowson, N.A. ve Simmons, M.J.H., (2009). "Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite", *International Journal of Mineral Processing*, 92: 42-48.
- [12] Pehlivan, E., Ozkan, A.M., Dinc, S. ve Parlayici, S., (2009). "Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} Ion on Dolomite Powder", *Journal of Hazardous Materials*, 167: 1044-1049.
- [13] Eren, E., Afsin, B. ve Onal, Y., (2009). "Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161: 677-685.
- [14] Ghaedi, M., Niknam, K., Shokrollahi, A., Niknam, E., Rajabi, H.R. ve Soylak, M., (2008). "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Heavy Metal Ions after Solid Phase Extraction Using Modified Sodium Dodecyl Sulfate Coated on Alumina", *Journal of Hazardous Materials*, 155: 121-127.
- [15] Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S. ve Melis, P., (2008). "Sorption Processes and XRD Analysis of a Natural Zeolite Exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} Cations", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 428-434.
- [16] Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Senturk, H.B. ve Tufekci, M., (2007). "Solid-Phase Extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 347-355.
- [17] Demirbas, O., Alkan, M., Dogan, M., Turhan, Y., Namli, H. ve Turan, P., (2007). "Electrokinetic and Adsorption Properties of Sepiolite Modified by 3-Aminopropyltriethoxysilane", *Journal of Hazardous Materials*, 149: 650-656.
- [18] Bentouami, A. ve Ouali, M.S., (2006). "Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Hydroxy-8 Quinoline Intercalated Bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 270-277.
- [19] Trgo, M., Peric, J. ve Vukojevic Medvidovic, N., (2006). "Investigations of Different Kinetic Models for Zinc Ions Uptake by a Natural Zeolitic Tuff", *Journal of Environmental Management*, 79: 298-304.
- [20] Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlinska, E. ve Pszonicki, L., (2005). "Speciation of Chromium in Mineral Waters and Salinas by Solid-Phase Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 66: 1345-1349.
- [21] Liang, P., Liu, Y., Guo, L., Zeng, J. ve Lu, H., (2004). "Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Preconcentration of Trace Metal Ions and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 1489-1492.

- [22] Walker, G.M., Connor, G. ve Allen, S.J., (2004). "Copper(II) Removal onto Dolomitic Sorbents", Chemical Engineering Research and Design, 82: 961-966.
- [23] Naseem, R. ve Tahir, S.S., (2001). "Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent", Water Research, 35: 3982-3986.
- [24] Bag, H., Lale, M. ve Turker, A.R., (1998). "Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration on *Saccharomyces Cerevisiae* Immobilized Sepiolite", Talanta, 47: 689-696.
- [25] Şener, Ş., (2010). "Çevre için Jeoloji; Ağır Metallerin Çevresel Etkileri", SDUGEO Dergisi, 1(3): 33-35.
- [26] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., ve Timur, S., (2003). "Metallerin Çevresel Etkileri-I", Metalurji Dergisi, 136: 47-53.
- [27] Temelli, T.Y., (2005). Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Berkan, P., (2010). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [29] Usta Dikmen, A., (2008). Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolit'in Çinko, Kurşun ve Kadmiyum için İyon Değişim Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [30] Dönmez, R., (2006). Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [31] Öz, B., (2012). Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [32] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 1.
- [33] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. (26786), 13.2.2008, 1-15.
- [34] T.C. Resmi Gazete, Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği. (28483), 30.11.2012, 1-9.
- [35] Özer, Ç., (2007). Endüstriyel Atık Sulardan Kaynaklanan Nikel'in Klinoptilolit Kullanımı ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [36] Şahinoğlu, G., (2013). Perlit ve Mangan Oksit Modifiye Edilmiş Perlit Adsorbentleri Kullanılarak Sulu Çözeltiden Sb(III) İyonlarının Uzaklaştırılması İşleminin Fizikokimyasal Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

- [37] Sürmeli, G., (2010). Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [38] Duman Parlak, M., (2009). Modifiye Edilmiş Killerle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Başak, İ., (2006). Orjinal ve Yüzeyleri Çeşitli Yöntemlerle Değiştirilmiş Olan Killerin Üzerinde Birkaç Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [40] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Cobalt, www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html, 2 Mayıs 2014.
- [41] İnce, M., (2005). Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD ile Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [42] Alacabey, İ., (2006). Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [43] Venedik, D., (2006). Sulardaki Krom(III) Kirliliğinin Diatomit ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [44] Uzun, P., (2013). Yüzey Aktif Maddeler ile Modifiye Edilen Klinoptilolit Atık Sulardan Krom(VI) Gideriminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] Öztekin, T.B., (2009). Deri Sanayi Atık Sularından Krom(VI) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [46] Yılmaz, V.M., (2013). Denizli-Tavas Karbonatlı Mangan Cevherinden Asidik Ortamda Mangan Çözünürlüğüne Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- [47] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Yayın No: DPT: 2629 – ÖİK: 640, Ankara.
- [48] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, www.meb.gov.tr, 22 Nisan 2014.
- [49] Baylan, N., (2013). Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] Turhan, S., (2010). Ftalhidrazit-İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [51] Babuşcu, F., (2007). Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [52] Öncü, E.M., (2006). Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [53] Tektaş, O., (2011). Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Cu(II) Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [54] Şahin, G., (2009). Doğal Organik Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [55] Aydın, S., (2010). Arsenat ve Arsenit İyonlarının Modifiye Edilmiş Beydellit, Zeolit ve Sepiyolit Mineralleri ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [56] Şeren, G., (2000). Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [57] Freundlich, H., (1906). "Over the Adsorption in Solution", Journal of Physical Chemistry, 57: 385-470.
- [58] Gündoğdu, A., (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [59] Langmuir, I., (1916). "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", Journal of the American Chemical Society, 38: 2221-2295.
- [60] Özdemir, S., (2008). Kongo Kırmızısının Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerde Tutunma Olayının Çeşitli Yüzey Analitik Tekniklerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [61] Günhan, G., (2006). Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [62] Küçükmidil, E., (2007). Bazı Nitro Aromatik Bileşiklerin Çözelti Ortamında Doğal ve Yüzeyi Değiştirilmiş Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [63] Kadıncı, E., (2007). Polivinilimidazol'ün Kaolen ve Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [64] Turhan, Y., (2010). Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- [65] Kalay, B., (2006). Sulu Çözeltilerden Cu(II)'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [66] Aksoy, M.S., (2009). Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [67] Şenol, Z.M., (2008). Poliakrilamit-Bentonit/Zeolit Kompozitlerine Ti^{+} ve Ti^{3+} Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [68] Erdem, B., (2004). Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [69] Aydın, S., (2010). Bir Dolomit Açık İşletmesinde Üç Boyutlu Modelleme ile Üretim Kalitesinin Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [70] Yeprem, H.A., (2003). Dolomit Refrakter Üretiminde Kullanılacak Yerli Bir Dolomitin Sinterlenme Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] Kurt, C.H., (2010). Dolomit Cevherinin Kalsinasyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [72] DPT, (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007/2013), Yayın No: DPT: 2739 - ÖİK: 690, Ankara.
- [73] Gümüş, H., (2010). Ham ve Ön-İşlem Görmüş Sepiyolit Numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) Alıkoyma Davranışlarının XRD, XRF, FTIR, Termik Analiz (TG-DTA), Atomik Absorpsiyon Teknikleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [74] Gölcür, N., (2007). Sulu Çözeltideki Demir Siyanür Kompleksinin Sepiyolit ile Adsorplanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [75] Güven, M., (2008). Sivrihisar Yöresi Sepiyoliti'nin Su Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [76] Dinçer, A., (2007). Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [77] Karataş, D., (2011). Sepiyolit Kiline Kuvaterner Amin Surfaktanlarının Adsorbsiyonunun Deneyisel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [78] Tazebay, N., (2013). Doğal ve Fiziksel Olarak Modifiye Edilmiş Zeolitin Çinko (Zn) Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [79] Çetin, E., (2009). Değişik Katyon Formundaki Klinoptilolit Tipi Zeolitler Kullanılarak Sulu Ortamdan Çinko ve Bakır Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [80] Öter, Ö., (2002). Zeolitin Asit-Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre Koruma Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [81] Ay, H., (2008). Single and Multicomponent Ion Exchange of Silver, Zinc and Copper on Zeolite 4A, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [82] Yeşiloğlu, M., (2006). Kapalı Ortam Hava Kirliliğinin Giderilmesinde Doğal Zeolitin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [83] Dikmen, S., (2007). HDTMA-Zeolitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Nitrat Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [84] Ercan, Ö., (2008). Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu - AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [85] Yılmaz, V., (2006). Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [86] Çetin, V., (2006). Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [87] Aydın, A., (2010). Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [88] Duran, A., (2010). AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlelendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [89] Karatepe, A., (2006). Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [90] Aydın, F., (2008). Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [91] Gürtunca, Ş., (1968). "Metal Şelatları", Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 15(2): 271-278.

- [92] Altundağ, H., (2007). Katı Faz Ekstraksiyon Tekniğı ile Talyum Türlendirme Çalışması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [93] Gültekin, A., (2002). Bentonit Üzerine Katyon Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [94] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., (1997). Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [95] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (2007). Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [96] Hazer, O., (2003). Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [97] Baytak, S., (2003). Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniğı ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gönül ÇELEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.05.1986 Cide
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : celen.gonul1@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Analitik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Sakarya Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Bahçelievler (Y.D.A.) Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Türk Ytong Sanayi A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi
2013	KMT Kimyasal Maddeler	Ürün Geliştirme Sorumlusu
2010-2013	Betton Yapı Kimyasalları	Arge ve Kalite Kontrol Sorumlusu

YAYINLARI

Bildiri

1. Kocaoba, S., Aslan, Z., ve Celen, G., (2014). "Trace Determination of Some Heavy Metals by Solid Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrophotometry", The Eastern Analytical Symposium and Exposition, 17-19 November 2014, New Jersey.
2. Çelen, G., Aslan, Z., ve Kocaoba, S., (2014). "Zeolit ve Modifiye Bentonit ile Ağır Metallerin Uzaklaştırma Koşullarının İncelenmesi", VII. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 1-5 Eylül 2014, Kahramanmaraş.

Proje

1. Kocaoba, S., ve Çelen, G., (2014). "Katı Faz Ekstraksiyonundan Sonra Co(II), Mn(II), Cr(III) ve Zn(II) Ağır Metallerinin AAS ile Tayini", YTÜ Araştırma Fonu Projesi, YTÜ-BAPK 2014-01-02-YL05.