



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALUNİT CEVHERİ ÜZERİNDE BAZI AĞIR METAL
İYONLARININ ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ**

Ayşe DUMANLI

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Yard.Doç.Dr. Kubilay GÜÇLÜ

Ekim, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 06/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hayati FİLİK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Koordinatörlüğünün T-8742 sayılı tez projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımından dolayı danışman hocam Yard.Doç.Dr. Kubilay GÜÇLÜ'ye en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm Analitik Kimya Anabilim Dalı ailesine ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman beni destekleyen değerli aileme herşey için sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Ekim, 2011

Ayşe DUMANLI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
ÖZET.....	IX
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. ALUNİT CEVHERİ	2
2.1.1. Rezervleri	3
2.1.2. Tüketim Alanları	3
2.2. AĞIR METALLER.....	4
2.2.1. Ağır Metalin Tanımı	4
2.2.2. Faydalı Ağır Metaller	4
2.2.3. Toksik Ağır Metaller	5
2.2.4. Yaygın Karşılaşılan Ağır Metaller	5
2.2.4.1. Arsenik	5
2.2.4.2. Kurşun.....	6
2.2.4.3. Civa.....	6
2.2.4.4. Kadmiyum	6
2.2.4.5. Demir	7
2.2.4.6. Alüminyum	7
2.3. ADSORPSİYON	7
2.3.1. Adsorpsiyon Tipleri	8
2.3.1.1. Fizisorpsiyon (Fiziksel Adsorpsiyon).....	8
2.3.1.2. Kemisorpsiyon (Kimyasal Adsorpsiyon).....	8
2.3.1.3. Disosiyatif Adsorpsiyon	9
2.3.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon	9

2.3.1.5. Değişim Adsorpsiyonu	9
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	9
2.3.2.1. pH.....	10
2.3.2.2. Sıcaklık.....	10
2.3.2.3. Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı	10
2.3.2.4. Adsorplanacak Maddenin Yapısı	10
2.3.2.5. Çözünmüş Maddelerin Karışımı	11
2.3.2.6. Temas Süresinin Etkisi	11
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi	11
2.3.3.1. Temel Adsorpsiyon İzotermi.....	11
2.3.3.2. Langmuir İzotermi:	12
2.3.3.3. Freundlich İzotermi:	14
2.3.3.4. BET İzotermi:	15
2.3.3.5. Temkin İzotermi:	15
2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	16
2.3.4.1. Tip 1 Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.3.4.2. Tip 2 Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.3.4.3. Tip 3 Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.3.4.4. Tip 4 Adsorpsiyon İzotermi.....	18
2.3.4.5. Tip 5 Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	19
2.3.5.1. Kinetik Modeller	21
2.3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	22
2.3.7. Metal Adsorpsiyonu Modellemeleri	23
2.3.7.1. Çökelmeyle Sorpsiyonun Birbirinden Ayrılması.....	23
2.3.7.2. Tek Mevkili Adsorpsiyon İçin Modifiye Edilmiş Langmuir Modeli	24
2.3.7.3. Çift Mevkili Adsorpsiyona Ait Modifiye Edilmiş Langmuir İzotermi.....	24
2.3.7.4. Yüzey Kompleksleşme Modelleri.....	25
2.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	26
2.4.1. Tarihçe	26
2.4.2. Atomik Absorpsiyonunun Temel Kuralları	27
2.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri	29
2.4.3.1. Işın Kaynakları.....	30
2.4.3.2. Atomlaştırıcılar	31
2.4.3.3. Monokromatör	33
2.4.3.4. Dedektör.....	33
2.4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	34

2.4.4.1. Kimyasal engellemeler.....	34
2.4.4.2. İyonlaşma engellemesi.....	34
2.4.4.3. Spektral engellemeler.....	34
2.4.4.4. Zemin engellemesi.....	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	36
3.2. KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER.....	36
3.3. KULLANILAN ADSORBAN.....	36
3.4. KULLANILAN ÇÖZELTİLER.....	37
3.4.1. Bakır(II) Çözeltisi.....	37
3.4.2. Kurşun(II) Çözeltisi.....	37
3.4.3. Kadmiyum(II) Çözeltisi.....	37
3.5. YAPILAN DENEMELER	37
3.5.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin incelenmesi	38
3.5.2. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	38
3.5.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	38
3.5.4. Başlangıç Metal İyonu Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	38
3.5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	39
3.5.6. Alunit Cevherine Uygulanan Önışlemlerin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	39
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	40
4.1. ADSORBAN MİKTARININ ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	40
4.3. TEMAS SÜRESİNİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	46
4.4. BAŞLANGIÇ METAL İYONU DERİŞİMİNİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	50
4.5. SICAKLIĞIN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	53
4.6. ADSORBANA UYGULANAN ÖNİŞLEMİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	56
4.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	60
4.7.1. Alunit Üzerinde Cd ²⁺ Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi	60
4.7.2. Alunit Üzerinde Pb ²⁺ Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi	61
4.7.3. Alunit Üzerinde Cu ²⁺ Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi	62
KAYNAKLAR	65

ÖZGEÇMİŞ.....	70
----------------------	-----------

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Disosiyatif Adsorpsiyon	9
Şekil 2.2.	Temel Adsorpsiyon İzotermi	12
Şekil 2.3.	Tip 1 Adsorpsiyon İzotermi	16
Şekil 2.4.	Tip 2 Adsorpsiyon İzotermi	17
Şekil 2.5.	Tip 3 Adsorpsiyon İzotermi	17
Şekil 2.6.	Tip 4 Adsorpsiyon İzotermi	18
Şekil 2.7.	Tip 5 Adsorpsiyon İzotermi	19
Şekil 2.8.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi	29
Şekil 2.9.	Oyuk katot lambasının şematik gösterimi	30
Şekil 2.10.	Atomik Absorpsiyon Yöntemi İle Tayin Edilebilen Elementler ve Dalga Boyu Değerleri	35
Şekil 4.1.	Farklı miktardaki alunit adsorbanının Cd^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	41
Şekil 4.2.	Farklı miktardaki alunit adsorbanının Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisi	42
Şekil 4.3.	Farklı miktardaki alunit adsorbanının Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	43
Şekil 4.4.	pH'ın Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonundaki etkisi.....	44
Şekil 4.5.	pH'ın Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonundaki etkisi	45
Şekil 4.6.	pH'ın Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonundaki etkisi.....	46
Şekil 4.7.	Alunit üzerinde Cu^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	47
Şekil 4.8.	Alunit üzerinde Pb^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	48
Şekil 4.9.	Alunit üzerinde Cd^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	49
Şekil 4.10.	Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi.....	51
Şekil 4.11.	Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi.....	52
Şekil 4.12.	Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi.....	53
Şekil 4.13.	Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	54
Şekil 4.14.	Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	55
Şekil 4.15.	Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	56
Şekil 4.16.	Alunit üzerinde Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önışlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi	57
Şekil 4.17.	Alunit üzerinde Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önışlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi	58
Şekil 4.18.	Alunit üzerinde Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önışlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi	59
Şekil 4.19.	Alunit üzerinde Cd^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi.....	60
Şekil 4.20.	Alunit üzerinde Cd^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi	61
Şekil 4.22.	Alunit üzerinde Pb^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi	62
Şekil 4.23.	Alunit üzerinde Cu^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi.....	62
Şekil 4.24.	Alunit üzerinde Cu^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.....	14
Tablo 4.1	:Alunit miktarı ile Cd^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki	40
Tablo 4.2	:Alunit miktarı ile Pb^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki	41
Tablo 4.3	:Alunit miktarı ile Cu^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki	42
Tablo 4.4	:Alunit ile Cd^{2+} gideriminde pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki.....	43
Tablo 4.5	:Alunit ile Pb^{2+} gideriminde pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki(N=5).....	44
Tablo 4.6	:Alunit ile Cu^{2+} gideriminde pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki.....	45
Tablo 4.7	: Cu^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	47
Tablo 4.8	: Pb^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	48
Tablo 4.9	: Cd^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	49
Tablo 4.10	: Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki	50
Tablo 4.11	: Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki	51
Tablo 4.12	: Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki	52
Tablo 4.14	: Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	54
Tablo 4.15	: Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki	55
Tablo 4.16	: Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önişlemler arasındaki ilişki	57
Tablo 4.17	: Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önişlemler arasındaki ilişki	58
Tablo 4.18	: Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önişlemler arasındaki ilişki	59
Tablo 4.19	:Langmuir ve Freundlich İzotermi İçin Hesaplanan Korelasyon Katsayıları	63
Tablo 4.20	:Freundlich İzoterm Sabitleri	63
Tablo 4.21	:Langmuir İzoterm Sabitleri.....	64

SEMBOL LİSTESİ

$[M_{ads}]$	: solid adsorban fazında tutulmuş metal iyonu derişimi (mmol/g)
A	: absorbans
a_L	: adsorpsiyon enerjisine bağı Langmuir sabiti (L/mg)
a_T	: adsorpsiyon kapasitesi sabiti (L/g)
b	: ışık yolu(cm)
b_T	: temkin adsorpsiyon ısısını ifade eden izoterm sabiti (J/mol)
c	: ışık hızı (m/s)
C_0	: maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_a	: adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)
C_e	: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)
C_s	: metalin adsorban yüzeyindeki limit çözünürlük derişimi(mg/L)
C_t	: her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
ϵ	: molar absortivite katsayısı (L/mol.cm)
E_i ve E_0	: sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerji sabitleri (kJ/mol)
h	: plank sabiti ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
k	: ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
k	: sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman ⁻¹)
$k_{1,ad}$	: lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
$k_{2,ad}$	: yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
K_c	: denge sabiti
K_f	: deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
K_L	: adsorbanın adsorptivitesine bağı Langmuir sabiti (L/g)
k_p	: parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk)
n	: adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	: birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$Q_{max}(K_L/a_L)$	: tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g)
R	: ideal gaz sabiti (J/mol K)
R_L	: dağılma sabiti
ΔG_0	: gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH_0	: entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔS_0	: entropi değışimi (kJ/mol K)
λ	: absorplanan ışının dalga boyu (m)
τ	: adsorpsiyon fazındaki toplam metal iyonu derişimi(mol/g)
ν	: absorplanan ışının frekansı (s ⁻¹)

ÖZET

ALUNIT CEVHERİ ÜZERİNDE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ

Alunit cevheri, yapısı gereği adsorpsiyon reaksiyonlarına oldukça yatkındır. Alunit üzerindeki metal ve ligand adsorpsiyonu, yüzey kompleksleşmesi, elektrostatik etkileşim ve hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanır. Adsorpsiyon sırasında bütün bu reaksiyonlara iyon değişim reaksiyonları da eşlik etmektedir.

Ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla tutulması amacıyla çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Doğada kendiliğinden oluşan ve ülkemizde zengin yatakları bulunan alunit minerali doğal bir adsorban malzemesidir. Alunit mineralinin doğada kolay bulunması, daha ekonomik olması ve en önemlisi yapısı gereği adsorpsiyon reaksiyonlarına karşı oldukça yatkın olmaları ve Türkiye'deki bolluğu ağır metal adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmasının önemli sebepleridir..

Bu çalışmanın amacı, alunit cevheri üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonunun ne şekilde gerçekleştiğini açıklamaktır. Alunit cevheri Kütahya'daki Dostel Alüminyum Sülfat San. A.Ş'nden temin edildi. Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) divalent metal katyonlarının sabit sıcaklıkta ve pH değiştirilmeksizin alunit üzerindeki adsorpsiyonuna ait izotermeler elde edildi. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplandı ve metal adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich modeline uyarlandı.

SUMMARY

INVESTIGATION AND MODELLING OF ADSORPTION BEHAVIOR OF SOME HEAVY METAL IONS ONTO ALUNITE ORE

Alunite ore has a tendency for adsorption reactions because of its structure. Metal and ligand adsorption onto alunite derive from electrostatic, surface complexation, and hydrophobic interactions. Further, ion exchange reactions accompany the adsorption reactions.

Several adsorbents are used in order to remove heavy metals by means of adsorption. The minerals alunite is natural adsorbent material which has rich resources in Turkey. The main reasons why alunite is used as adsorbent for the process of heavy metal adsorption is such that it is available in the nature, economic and most importantly it is suitable for adsorption mechanisms due to their nature and its abundance in Turkey.

The aim of this study is to explain how the alunite ore adsorbs the heavy metals. The alunite ore was received from Dostel Alüminyum Sülfat San. A.Ş. in Kütahya. The adsorption isotherms for Pb(II), Cu(II) and Cd(II) divalent metal cation adsorption onto alunite ore were obtained at a constant temperature without pH changes. The constants of the Langmuir and Freundlich isotherm were calculated and metal adsorption was adapted to the Langmuir and Freundlich isotherm models.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Yer kabuğunda en bol olarak bulunan element aluminyumdur. En önemli aluminyum hammaddesi ise boksittir. Boksite alternatif olan aluminyum hammaddelerinin başında alunit gelmektedir. Alunit kullanım alanı bakımından dünyada ve Türkiye’de büyük önem taşıyan bir mineral olup, dünya ve ülkemiz için önemli endüstriyel hammaddedir.

Dünyada bilinen birçok önemli alunit yatağı vardır. Alunitin yapısı gereği adsorpsiyon reaksiyonlarına karşı oldukça yatkın, temini kolay ve ucuz bir adsorban olması onu önemli kılmaktadır. Bu çalışmanın amacı kirliliğe yol açan toksik ağır metallerin alunit minerali tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi ve bu sayede ülkemize kullanışlı bir adsorban olan alunitin kazandırılmasıdır. Bu amaçla ülkemizin Kütahya Dostel Aluminyum şirketinden tedarik edilen alunit adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, kurşun, bakır ve kadmiyum ağır metallerinin alunit ile giderimi incelenmiştir. Deneyler oda sıcaklığında ve denge pH’ında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada alunit miktarının, temas süresinin, pH ve başlangıç ağır metal derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi tayin edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle eşit derişimlerde bakır, kadmiyum ve kurşun metal çözeltileri ve farklı alunit miktarlarıyla çalışılmış ve her bir ağır metal için optimum adsorpsiyon için gerekli alunit miktarları tayin edilmiştir. İkinci olarak eşit alunit miktarlarıyla, eşit ağır metal derişimlerinde farklı zamanlardaki adsorpsiyon incelenmiş ve her bir ağır metal için adsorpsiyonun en fazla olduğu temas süresi tayin edilmiştir. Üçüncü olarak farklı başlangıç ağır metal derişimlerinde aynı miktarda alunitle adsorpsiyon incelenmiş ve her bir ağır metal için adsorpsiyonun en yüksek olduğu başlangıç derişimi belirlenmiştir. Son olarak da ağır metal çözeltilerinin pH’ları farklı değerlere ayarlanarak her bir ağır metal için adsorpsiyonun en yüksek olduğu pH değeri tayin edilmiştir. Bulunan deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi modellerine uyarlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ALUNIT CEVHERİ

Alunit en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum-aluminyum silikattır. $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ formülü ile ifade edilir. Saf alunit mineralinin kimyasal bileşimi şu şekildedir:

Al_2O_3	: 37.0 (%)
K_2O	: 11.4 (%)
SO_3	: 38.6 (%)
H_2O	: 13.0 (%)

Alunit dışındaki önemli şap mineralleri;

Natroalunit	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$,
Jarosit	$KFe_3^{+++}(OH)_6(SO_4)_2$,
Natrojarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$,
Plumbojarosit	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$,
Argentojarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Alunit genel olarak riyolit, dasit ve andezit türü aist-intermediyer volkanik kayaların hidrotermal alterasyonu sonucu oluşmaktadır. Kayaç içinde tanecikler halinde, bazen de cep ve damar şeklinde yer almaktadır. Kristal şekli rombohedral olmasına rağmen, bu şekilde yaygın olarak görülmez. Çoğunlukla kütlemsi, taneli, lifsi ve zaman zaman da beyaz-kırmızımsı ya da toprak renklidir. Kristal yapısında olanları ise, parlak ve camsı görünümde izlenir.

Alunit doğada, genellikle hekzagonal yapıda kristal halinde bulunur. İlk defa Hendricks 1937 yılında alunitin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral yapıda olduğunu, Pabst 1947 yılında ise, alunitin hekzagonal hücre boyutlarını belirlemiştir. Ayrıca Wang ve çalışma arkadaşları (1965) X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiş olan bağ uzunlukları ve bağ açılarını düzelterek alunitin kristal boyutunu belirlemiştir. Romboedrik kristaller

halinde tezahür eden alunitin spesifik ağırlığı $2.58-2.75 \text{ g/cm}^3$ dür. Isıtıldığında suyunu kaybeder. Kobalt nitratla ısıtılırsa mavi renk ayırıcı alev verir.

Alunitler bünyelerinde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve K_2SO_4 gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen, strüktürel yapılarından dolayı suda kolay çözünmezler. Bu nedenle de ekonomik şap yatakları oluşturabilirler. Atmosfer şartlarında bozunarak suda eriyebilir şekle dönüşen oluşum, dilde ekşi tat bırakır. Ayrıca alunit; alüminyum metali ve alüminyum sülfat üretiminde kullanılan bir hammaddedir.

2.1.1. Rezervleri

En büyük alunit yataklarının iki tanesi Amerika Birleşik Devletlerindedir. Bunlar dışında Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, İspanya, Avusturalya ve Türkiye’de bulunduğu belirtilir. Türkiye’nin en önemli ve halen işletilmekte olan alunit yatağı, Kütahya-Gediz-Şaphane’dedir.

2.1.2. Tüketim Alanları

Kuvars içeriğinden dolayı antik çağlarda değirmen taşı olarak kullanılan alunit cevherleri 13. Yüzyılda ilk kez İzmir-Foça’da şap üretimi için kullanılmıştır. Günümüzde ise Al-sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) şapa tercih edilmektedir. Diğer taraftan alunit cevheri, değerli bir potasyum gübresi kaynağı olarak tercih edilmektedir. Ayrıca amonyum sülfat veya fosfatla karışık gübre üretiminde kullanılmaktadır. Alunit ve alüminyum sülfatın kullanım alanları şunlardır:

- Gübre sanayi,
- Alüminyum üretimi,
- Çimento sanayii,
- Eczacılık ve tıp,
- Deri sanayii,
- Tekstil sanayii,
- Kağıt sanayii,
- Koku ve renk giderici olarak,
- Suların arıtılmasında,
- Alçı katkı maddesi olarak,
- Şeker sanayii,
- Yangın söndürücülerde katkı maddesi olarak ve boya, lak ve vernik imalatında.

2.2. AĞIR METALLER

Yerleşim yerimiz veya mesleğimiz yüzünden maruz kaldığımız, bizi ilgilendiren 35 metal vardır. Bunların 23'ü ağır metaller veya ağır elementlerdir: antimon, arsenik, bizmut, kadmiyum, seryum, krom, kobalt, bakır, galyum, altın, demir, kurşun, mangan, civa, nikel, platin, gümüş, talyum, tellür, kalay, uranyum, vanadyum ve çinko [15]. İlginç olan bu metallerin az miktarları çevremizde ve gıdalarımızda bulunmaktadır ve gerçekten sağlığa yararlıdır. Fakat her birinin fazlası aşırı ve sürekli bir toksisiteye sebep olabilir. Ağır metal toksisitesi; hasarlı veya azalmış zihinsel ve merkezi sinir fonksiyonları ile sonuçlanabilir ve kan bileşimi, akciğerler, böbrekler, karaciğer ve diğer hayati organlara hasar verebilir. Uzun süreli etkileşimde yavaş fiziksel ilerlemesinde, Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, kas distrofisi, multipl skleroz gibi kas ve nörolojik dejeneratif süreçlerle sonuçlanabilir. Bazı metaller veya bunların bileşikleriyle tekrarlanan uzun süreli temas alerji ve hatta kansere yol açabilir [16].

2.2.1. Ağır Metalin Tanımı

Ağır metaller özgül ağırlığı suyun özgül ağırlığının en az 5 katı büyüklüğünde olan kimyasal elementlerdir. Suyun özgül ağırlığı 4°C (39°F)'de 1'dir. Basitçe ifade edecek olursak özgül ağırlık maddenin belirli miktarının eşit miktarda suyla kıyaslandığındaki yoğunluğunun bir ölçüsüdür. İyi bilinen bazı toksik metallerin özgül ağırlığı suyun 5 katı veya daha fazlasıdır. Arsenik 5.7; kadmiyum 8.65; demir 7.9; kurşun 11.34 ve civa 13.546 [17].

2.2.2. Faydalı Ağır Metaller

Bazı ağır metallerin küçük miktarları, sağlıklı bir yaşam için gereklidir. Bunların bazıları eser element olarak kabul edilir (örneğin demir, bakır, mangan ve çinko). Bu elementler veya onların bazı türevleri çoğunlukla gıda maddelerinde, meyvelerde ve sebzelerde ve piyasada bulunan multi-vitamin ürünlerinde doğal olarak bulunur [16]. Tıbbi tanı uygulamaları; radyolojik işlemler sırasında galyumun direkt enjeksiyonunu, parenteral beslenme karışımlarında krom ile dozajlamayı ve x-ray cihazı etrafında radyasyon kalkanı olarak kurşunun kullanımını kapsar [18]. Ağır metaller ayrıca pestisit üretiminde, pil, alaşımlar, metal parçalar, tekstil boya, çelik ve elektrolit olarak da endüstriyel uygulamalarda yaygındır. Bu ürünlerin çoğu doğru kullanıldığında evlerimize ve yaşam kalitemize katkı sağlar.

2.2.3. Toksik Ağır Metaller

Ağır metaller vücut tarafından metabolize edildiğinde toksik olur ve yumuşak dokularda birikir. Ağır metaller insan vücuduna gıda, hava veya yerleşim yerleri, endüstri, ilaçla ilgili kullanımlarla, imalat ve tarımda insanlarla etkileşimde olduklarında deri yoluyla adsorplanır. Yetişkinlerin maruz kalmasının yaygın yolu endüstriyel etkilenmedir.

Yeme çocukların en yaygın maruz kalma yoludur [18]. Küçük çocuklarda elden ağza aktivitesi ile gıda olmayan (kir ya da boya dökülmeleri) cisimleri yeme veya kirlenmiş toprakla temas halinde bulunma durumunda toksik seviyesi ilerleyebilir [19]. Daha az yaygın maruz kalma yolları radyolojik işlemler sırasında uygulanan fazla dozajdır [20].

Normalde akut zehirlenme işyerinde toz, duman veya buharlar veya malzemelerin ciltle teması veya solunum sonucunda daha muhtemeldir. Ancak bulaşma daha az düzeyde kurşun boyalı eski evlerden veya eski su tesisatlarından kaynaklanabilir [16]. Atlanta toksik maddeler ve hastalıklar kayıt kurumu, Georgia (Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı'nın bir parçası), zararlı maddelere maruz kalmanın insan sağlığına etkileriyle ilişkili yaşam kalitesinde bozulmaya ilişkin belirli işlevleri gerçekleştirmek için kongre kararı ile kurulmuştur.

2.2.4. Yaygın Karşılaşılan Ağır Metaller

- Arsenik
- Kurşun
- Civa
- Kadmiyum
- Demir
- Alüminyum

Daha önce de belirtildiği gibi 23'ü ağır metal olarak adlandırılan 35 tane metal vardır. Bunların herhangi biri toksisiteye neden olabilir.

2.2.4.1. Arsenik

Arsenik erişkinlerde akut ağır metal zehirlenmelerinin en sık nedenidir. Arsenik, kimyasallar ve cam imalatı yanı sıra bakır, çinko ve kurşun döküm sürecinde çevreye salınır. Arsin gazı arsenik içeren tarım ilaçlarının üretimi sırasında üretilen yaygın bir yan üründür. Arsenik ayrıca başta kabuklu deniz ürünleri, morina ve mezigit balığının

maruz kaldığı evrensel su kaynaklarında da bulunabilir. Diğer kaynaklar boyalar, fare zehirleri, mantar ilaçları ve ahşap koruyuculardır. Hedef organlar kan, böbrekler ve merkezi sinir, sindirim ve deri sistemleridir [18].

2.2.4.2. Kurşun

Kurşun ATSDR'nin Top 20 listesinde 2 numaradır. Pediatrik ağır metal zehirlenmelerinin en büyük nedeni kurşundur[18]. Bu çok yumuşak metaldir ve uzun yıllar boruların, kanalizasyonların ve lehim malzemelerinin yapımında kullanılmıştır. 1940'lardan önce yapılan evler hala kurşun içerir (örneğin boyanmış yüzeylerde), toz, tebeşirlenme, pullanma ve havadan kronik maruziyete yol açar. Her yıl dünya genelinde 2,5 milyon ton kurşun sanayi yoluyla üretilir. Bu kurşunun büyük kısmı piller için kullanılır. Geri kalanı ise kablo kaplamaları, sıhhi tesisat, muhimmat ve yakıt katkı maddelerinde kullanılmaktadır. Diğer kullanımları boya pigmentleri, PVC plastikleri, X-ray koruyucuları, kristal cam üretimi ve böcek ilaçlarıdır. Hedef organlar kemikler, beyin, kan, böbrekler ve tiroid bezidir[16].

2.2.4.3. Civa

Civa volkanik emisyonlardan, yer kabuğunun gaz gidermesinden doğal olarak üretilir. Üç şekilde bulunur: elementel civa, organik ve inorganik civa. Madencilik faaliyetleri, klor alkali bitkiler ve kağıt sanayileri civanın önemli üreticileridir [21].

Atmosferik civa rüzgar tarafından dünya genelinde dağıtılır ve yağış olarak geri döner. Göllerde balıklarda ve su besin zincirinde birikir [22]. Civa bileşikleri 1990'a kadar mantar ilacı olarak boyaya ilave edildi. Bu bileşikler şimdi yasaklandı; ancak eski boya malzemeleri ve bu eski malzemelerle boyanmış yüzeyler hala vardır. Termometrelerde, termostatlarda ve diş amalgamlarında civa kullanılmaya devam edilmektedir. Çoğu araştırmacı civa zehirlenmesinin olası bir kaynağı olarak diş amalgamından şüphelenir [23; 24]. Mercurochrome ve merthiolate gibi ilaçlar hala mevcuttur. Algaecides ve çocukluk çağı aşıları da ayrıca potansiyel kaynaklarıdır. Civaya maruz kalmanın en sık nedeni teneffüştür. Organik hali gastrointestinal sistemde kolayca emilir (%90-100); ama organik civanın daha az miktarı gastrointestinal sistemde emilir (%7-15). Hedef organlar beyin ve böbreklerdir [18].

2.2.4.4. Kadmiyum

Kadmiyum madencilikte, kurşun ve çinko dökümünde bir yan üründür. Nikel-kadmiyum pillerinde, PVC plastiklerinde ve boya pigmentlerinde kullanılır. Toprakta

bulunabilir. Çünkü kadmiyum içeren böcek, mantar ilaçları, çamur ve ticari gübreler tarımda kullanılır. Kadmiyum, kabuklu deniz hayvanı ihtiva eden rezervuarlarda bulunabilir. Daha az bilinen maruziyet kaynakları dental alaşımlar, elektrokaplama, motor yağı ve egzozdur. Hedef organlar karaciğer, plasenta, böbrekler, akciğer, beyin ve kemiklerdir [18].

2.2.4.5. *Demir*

Burada demirin toksisite tartışması çevresel ve yutulur maruziyetle sınırlıdır. Fakat endişelendirici bir ağır metaldir. Özellikle diyet demir takviyeleri sindirimiyle küçük çocuklarda akut zehirlenmeye neden olabilir.

Yutma toksik etkilerin çoğunu kapsar. Çünkü demir gastrointestinal sistemde hızla emilir. Demirin aşındırıcı doğası emilimin daha fazla arttığını gösterir. Diğer demir kaynakları içme suyu, demir borular ve tencerelerdir. Hedef organlar karaciğer, kardiyovaskular sistem ve böbreklerdir [18].

2.2.4.6. *Alüminyum*

Alüminyum ağır metal (2.55-2.80 özgül ağırlığı) olmasa da toprak yüzeyinin yaklaşık % 8'ini oluşturan ve en bol bulunan 3. elementtir. Gıda katkı maddeleri, antasitler, tamponlanmış aspirin, astrigentler, burun spreyleri ve antiperspiranların kullanımı; su, otomobil egzozu, tütün dumanı ve alüminyum folyo, alüminyum tencere, kutular ve seramiklerin kullanımı yoluyla insanlarla etkileşimi oldukça fazladır [25].

Yaklaşık 20 yıl öncesindeki çalışmalar, araştırmacıların Alzheimer hastalarının beyin dokusunda alüminyum miktarlarının önemli derecede fazla olduğu düşüncesinden yola çıkarak alüminyumun Alzheimer hastalığının gelişmesiyle bağlantılı olabileceği düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak çalışmalar pek çok kuruluş ve bireyleri ilgilendiren bir düzeye ulaşmış ve tüm alüminyum tenceler ve saklama kapları, soda tenekeleri, kişisel bakım ürünleri imha edilmiştir. Alüminyum için hedef organlar merkezi sinir sistemi, böbrek ve sindirim sistemidir [26].

2.3. ADSORPSİYON

Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişimi olayına adsorpsiyon denir. Adsorplanan türün yüzey derişiminin artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde

ise negatif adsorpsiyon olur. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Solid yüzeyinde adsorpsiyon olayı bazı özellikler gösterir [27]:

- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.
- Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir olaydır. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım önışlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.
- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde derişimi ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar ile bağlantılıdır.
- Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir; yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözeltiye difüzlenebilir).

2.3.1. Adsorpsiyon Tipleri

2.3.1.1. Fizisorpsiyon (Fiziksel Adsorpsiyon)

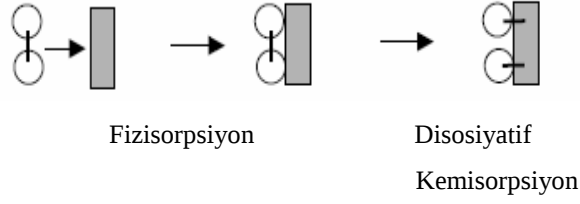
Substrat ve adsorbat arasında uzun aralıklı ve zayıf Van der Waals çekimi vardır ($\Delta H_{\text{fizisorpsiyon}} \sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). Yüzeye adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmaz. Yüzey üzerinde hareketlidir. Adsorbatın adsorbanın üzerinde birikmesiyle gevşek tabakalar oluşur ve fizisorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Aktivasyon engeli yoktur ve tutunma hızlıdır. Düzensiz yüzey simetrisine sahip çok katmanlı oluşum mümkündür [28].

2.3.1.2. Kemisorpsiyon (Kimyasal Adsorpsiyon)

Adsorbat ve substrat arasında aralığı kısa ve güçlü bağlar vardır ($\Delta H_{\text{kemisorpsiyon}} \sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$). Adsorpsiyon sonrası adsorban üzerinde bir tabaka oluşur ve moleküller yüzey üzerinde hareketli değildir. Adsorban yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorplama işlemi biter ve bu tür adsorpsiyon nadiren geri dönüşümlüdür. Bu da rejenerasyonla (adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması) mümkündür. Aktivasyon engeli, kovalent / iyonik / metalik bağ oluşumu vardır. Düzenli yüzey simetrisi tek tabaka ile sınırlıdır [28].

2.3.1.3. Disosiyatif Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon ile moleküller bireysel atomlar/kısımlar haline ayrılabilir [28].



Şekil 2.1. Disosiyatif Adsorpsiyon

2.3.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Adsorban olarak biyolojik sistemlerin kullanıldığı uzaklaştırma yöntemine biyolojik adsorpsiyon denir. Mikroorganizmaların biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip bir alternatif olarak görülmektedir. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu genel olarak; adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleks oluşumu, mikro çökeltme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümülyasyon olaylarını ihtiva etmekte olup hızlı ve tersine döndürülebilen bir olaydır [29].

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma ve iyon değişimi şeklinde gerçekleşmektedir.

2.3.1.5. Değişim Adsorpsiyonu

Bu adsorpsiyon yüzey ve adsorbat arasındaki elektriksel çekimden kaynaklanır. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin arasında oluşan çekim bu adsorpsiyonun temelidir. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- pH
- Sıcaklık
- Adsorbanın yapısı, yüzey alanı ve miktarı
- Adsorplanacak maddenin yapısı

- Çözünmüş maddelerin karışımı
- Temas süresi
- Çalkalama hızı

2.3.2.1. pH

Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerinin belirlediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü proton bulunması negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorban yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır [30].

2.3.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun tipini karakterize eder. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermiktir ve adsorpsiyon genellikle azalan sıcaklıkta artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler adsorpsiyon prosesini belirgin derecede etkilemez. Normal sıcaklık değişiklikleri genellikle su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon prosesinde çok küçük etkilere yol açar.

2.3.2.3. Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesi üzerinde; özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Örneğin zeolitin partikül büyüklüğü adsorpsiyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artarken, partikül çapı büyüdükçe verim azalmaktadır [31].

2.3.2.4. Adsorplanacak Maddenin Yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığı ile ilişkilidir, molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir.

Bir maddenin adsorplama verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır [32].

2.3.2.5. Çözünmüş Maddelerin Karışımı

Her türlü atık suyun çözünmüş madde içerikleri, moleköl yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir. Dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atık sudaki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halindeki maddelerden her biri adsorpsiyon hızı ve kapasite açısından diğerleri ile yarışmaktadır [32].

2.3.2.6. Temas Süresinin Etkisi

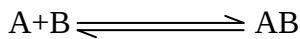
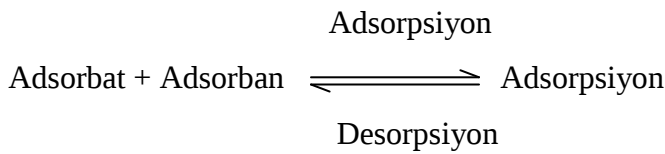
Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorbata ait optimum sürelerin bulunması, özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında önemlidir.

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

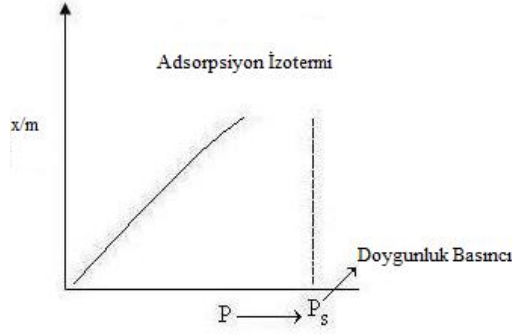
Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon yöntemi genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen grafikler aracılığıyla açıklanır. Bu grafikler sabit sıcaklıkta adsorban (m) tarafından adsorplanan madde miktarı (x) ile adsorbatın gazlarda denge basıncı veya çözeltielerde denge derişimi arasında çizilir. Langmuir, Freundlich ve BET teorisi gibi farklı adsorpsiyon izotermi vardır [33].

2.3.3.1. Temel Adsorpsiyon İzotermi

Bu adsorpsiyon yönteminde, adsorbatlar adsorban üzerine tutunur.



Le-Chatelier prensibine göre, dengenin yönü gerginliği hafifletici yönde değişecektir. Denge sistemine dışarıdan basınç uygulanması durumunda, denge moleküllerin sayısını azaltacak yönde kayacaktır. İleri yönde moleküllerin sayısı azaldığından, artan basınçla birlikte dengenin ileri yönü tercih edilecektir.



Şekil 2.2. Temel Adsorpsiyon İzotermi

Grafikten doyma basıncı sonrası artık adsorpsiyon meydana gelmeyeceğini tahmin edebiliriz. Bu aslında adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda boşluk olduğu gerçeğini açıklar. Yüksek basınçta bütün boşlukların işgal edildiği evreye ulaşılır ve basıncın daha da artması adsorpsiyonda hiçbir farka neden olmaz. Yüksek basınçlarda adsorpsiyon basınçtan bağımsızdır [33].

2.3.3.2. Langmuir İzotermi:

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç derişimi ile doğrusal olarak artar. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulmakta, oluşan film monomoleküler kabul edilmekte ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı adsorbat derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılı, desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan varsayımlar şöyledir:

- Maksimum tek tabakalı kapsama ($\theta = 1$)
- Adsorbat atomlar/moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbanın kapsanmamış yüzeyiyle doğru orantılıdır.
- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip ve enerji bakımından aynıdır.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir. Belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.

Langmuir eşitliği şu şekilde (2.1) gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

Eşitliği lineer formda yazacak olursak;

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

Burada;

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : adsorbanın adsorptivitesine bağılı Langmuir sabiti (L/g)

a_L : adsorpsiyon enerjisine bağılı Langmuir sabiti (L/mg)

$Q_{\max}(K_L/a_L)$: tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. $Q_{\max}(K_L/a_L)$ tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük derişimlerde Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda C_e çok küçüktür. O zaman denklem, $q_e = K_L/C_e$ şeklinde olur.

Adsorpsiyonun verimliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması verimlilik durumunun sağlandığını işaret eder. R_L değerleri ve izoterm tipleri Tablo 2.1’de verilmiştir [34].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (2.4)$$

k_L : Langmuir sabiti(L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 2.1. R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Verimli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Verimli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.3.3.3. Freundlich İzotermi:

Çok tabakalı tutulumlar için kullanılan bir izotermdir. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük derişimlerde Henry kanununa uymaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

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

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Deneyssel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Heterojen yüzeyli bir adsorban, çözeltiyle temas ettiğinde önce yüzey afinitesi yüksek olan kısımlarda tutunma olur. Daha sonra diğer kısımlarda adsorpsiyon gerçekleşir. Burada bir çeşit kademeli adsorpsiyon olmaktadır ve adsorpsiyon süresince farklı etkin kısımlar ortaya çıkmaktadır. $n > 1$ olması halinde etkin yüzey mevkileri artacak ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon enerjisi azalacaktır. $n=1$ olması halinde Freundlich izotermi doğrusal bir hal alır. Bu durumda adsorpsiyon enerjisi, yüzey kaplanmasının fonksiyonu olmaktan çıkar. Ancak sözkonusu durum düşük metal derişimleri için geçerlidir [35].

Eşitlik (2.5)'ün her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

Log q_e 'ye karşı çizilen log C_e grafiğinden K ve n değerleri bulunur.

Freundlich izotermine pH ve toplam organik karbon terimlerinin eklenmesi durumunda denklem;

$q_e = \text{sabit } [H^+]^a [TOC]^b C_e^{1/n}$ halini alır [36] ve gerçel çevre ortamlara (toprak, yer altı suyu vb.) daha kolay uygulanabilir.

2.3.3.4. BET İzotermi:

Tutulan moleküller arasındaki etkileşimleri de içeren bir izoterm tipidir. Yüzey bir defa kaplandıktan sonra yüzeydeki moleküllerle çözeltideki moleküller arasında elektrostatik etkileşim veya H-bağlarının kurulması sonucu yüzeyde ikinci bir tabaka oluşur. Yüzeydeki ilk tabakanın doyması ile adsorpsiyon kapasitesi artarken doygunluğa ulaşıldığında sabit kalır. Her tabaka için aynı durum geçerlidir. İzoterm, özellikle yüzey çökelmelerinin olduğu durumlarda kullanılır [37].

$$\frac{C_e/C_s}{(1-(C_e/C_s))q_e} = \frac{1}{Bb} + \frac{B-1}{Bb} (C_e/C_s) \quad (2.7)$$

Burada C_s , metal iyonunun adsorban yüzeyindeki limit çözünürlük derişimi; b, Langmuir tek tabakalı doygunluk sabiti; B ise deneysel olarak tayin edilen bir sabittir. Limit çözünürlüğün, metal iyonunun denge derişiminden belirgin şekilde büyük olması ve $B \gg 1$ olması halinde BET izotermi Langmuir izotermine dönüşür. Ancak BET izotermi pH'ın sabit olduğu, iyonik kuvvet ve metal derişimlerinin uygun aralıkta olduğu deney şartlarında metal adsorpsiyonunu tanımlamada yeterli değildir.

2.3.3.5. Temkin İzotermi:

Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısının adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim nedeniyle lineer azalması göz önünde bulundurularak türetilmiştir [38]. Adsorpsiyon entalpisi doğrusal olarak değişir. İzoterm denklemi eşitlik 2.8'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T} \quad (2.8)$$

Burada;

b_T : Temkin adsorpsiyon ısısını ifade eden izoterm sabiti (J/mol),

a_T : Adsorpsiyon kapasitesi sabiti (L/g),

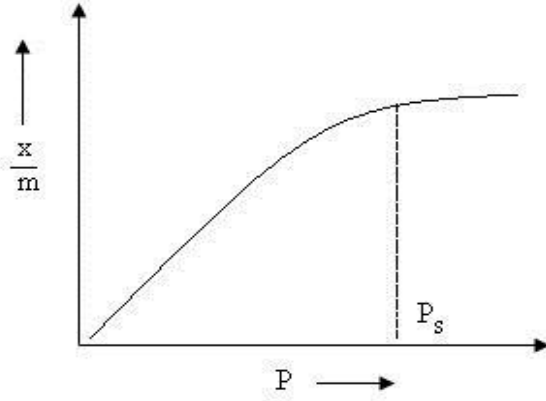
R : Gaz sabiti (8.314J/mol K),

T : Mutlak sıcaklık (K).

2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Adsorpsiyon izotermi beş farklı tipi ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

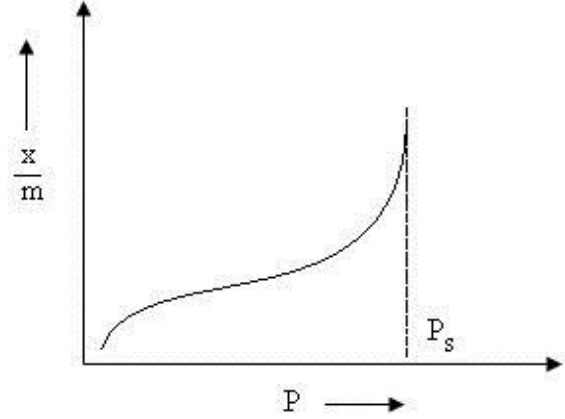
2.3.4.1. Tip 1 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 2.3. Tip 1 Adsorpsiyon İzotermi

- Yukarıdaki grafik tek tabakalı adsorpsiyonun grafiğidir.
- Bu grafik Langmuir İzotermi kullanarak kolayca izah edilebilir.
- BET denklemi, $P/P_0 \ll 1$ ve $c \gg 1$ olduğunda tek tabakalı ve tip 1 adsorpsiyon izotermi elde edilir.
- Tip 1 adsorpsiyonuna, yaklaşık 1800 °C sıcaklıkta kömür üzerinde nitrojen (N_2) veya hidrojen (H_2)'in adsorpsiyonunu örnek verebiliriz [33].

2.3.4.2. Tip 2 Adsorpsiyon İzotermi



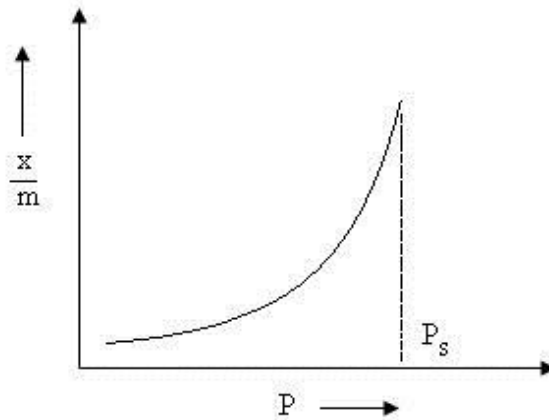
Şekil 2.4. Tip 2 Adsorpsiyon İzotermi

- Tip 2 Adsorpsiyon İzotermi Langmuir adsorpsiyon modelinden büyük sapma gösterir.
- İzotermde orta düz bölge, tek tabakalı oluşuma benzerdir.
- BET eşitliğinde, C değeri 1 ile karşılaştırıldığında çok büyük olmak zorundadır.

$$\Delta H_{desl}^0 > \Delta H_{vapL}^0$$

- Tip 2 adsorpsiyonuna 1950 °C demir (Fe) katalizörü üzerinde nitrojen (N₂) adsorpsiyonu ve silika jel üzerinde 1950 °C'de nitrojen (N₂) adsorpsiyonu örnek verebiliriz [33].

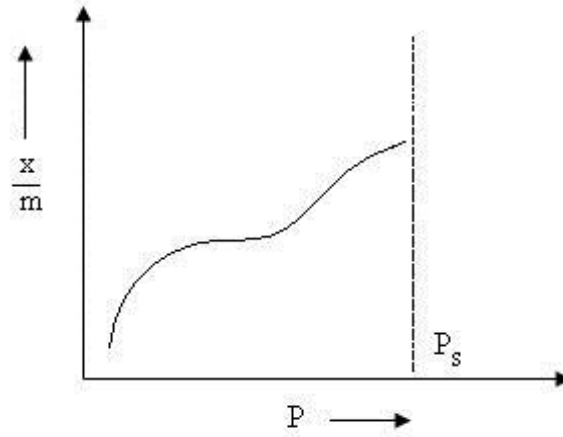
2.3.4.3. Tip 3 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 2.5. Tip 3 Adsorpsiyon İzotermi

- Tip 3 Adsorpsiyon İzotermi de Langmuir modelinden büyük sapma gösterir.
- BET denklemi değeri $C \ll 1$ ise Tip III Adsorpsiyon İzotermi elde edilir.
- Bu izoterm çoklu tabakalı oluşumu açıklar.
- Eğride tek tabaka oluşumunun eksik olduğunu gösteren hiçbir yassı bölüm yoktur.
- Tip 3 Adsorpsiyon İzotermine örnek olarak 790°C 'de silika jel üzerinde bromun (Br_2) adsorpsiyonu veya 790°C 'de silika jel üzerinde iyodun (I_2) adsorpsiyonu verebiliriz [33].

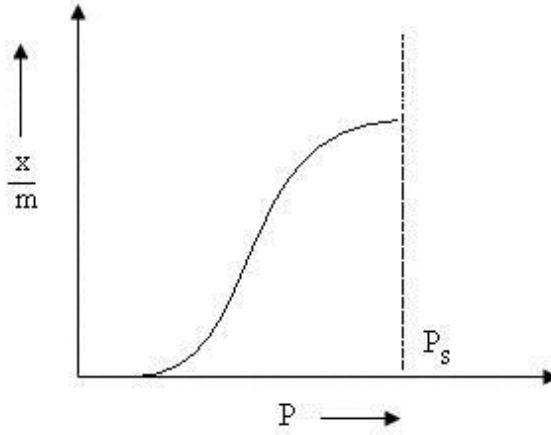
2.3.4.4. Tip 4 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 2.6. Tip 4 Adsorpsiyon İzotermi

- Grafiğin düşük basınç bölgesi Tip 2 Adsorpsiyon İzotermine oldukça benzerdir. Bu çok katmanlı ardından tek tabaka oluşumunu açıklar.
- Doygunluk seviyesine doymuş buhar basıncı altında bir basınçla ulaşılır.
- Bu, (P_s) doyma basıncının aşağısında basınçta adsorbanın küçük tüp gözeneklerinde yoğunlaşan gazların mümkünatının esasını açıklayabilir.
- Tip 4 Adsorpsiyon İzotermine, 500°C 'de demir(III) oksit (Fe_2O_3) üzerinde benzenin adsorpsiyonu ve 500°C 'de silika jel üzerinde benzenin adsorpsiyonu örnek verebiliriz [33].

2.3.4.5. Tip 5 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 2.7. Tip 5 Adsorpsiyon İzotermi

- Tip 5 grafiğinin açıklaması Tip 4'e benzerdir.
- Tip 5 Adsorpsiyon İzotermine 1000 °C'de suyun (buhar) kömür üzerinde adsorpsiyonunu örnek verebiliriz.
- Tip 4 ve 5 gazın kılcal yoğunlaşmasını gösterir [33].

2.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbat ile adsorbanın temas süresi adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için tespit edilir. Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için önemlidir [39]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşir [40, 41, 42]:

1. Adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.
2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın por yapısına doğru nüfuz eder.
3. Parçacık içi difüzyon: Bu aşama da adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur. Eğer adsorban bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir [41, 42, 43]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir [43].

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin araştırmak için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Oluşan eğrinin doğrusallığının 1'e yakınlık derecesi film difüzyonunun etkisinin bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir [44].

$$-k_t = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (2.9)$$

C_t : Her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (2.10)$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

t : zaman (dk)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk)

2.3.5.1. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir [39]. Reaksiyon denklemi aşağıda (Eşitlik 2.11) ifade edilmiştir.

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (2.11)$$

q_e : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağı olduğunu göstermiştir [39].

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (2.12)$$

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.13)$$

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe dökülmesiyle

$k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) olması için Eşitlik 2.14'te ΔH ve ΔG değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir [45, 46, 47].

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.14)$$

ΔG_0 :Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH_0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS_0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 2.15 yardımı ile hesaplanır [46, 47, 48].

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.15)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbent tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)

C_e : Çözültide kalan madde derişimi (mg/L)

Eşitlik 2.15 yardımı ile bulunan K_c 'nin başlangıç madde derişimlerine (C_0) karşı grafiğe dökülmesiyle bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 Eşitlik 2.16'de yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur [46, 47].

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_c^0$$

(2.16)

$$\ln K_c^0 = -\frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

(2.17) R= Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Eşitlik 2.17 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH_0 ve ΔS_0 hesaplanmaktadır.

ΔH_0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG_0 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS_0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir [47].

2.3.7. Metal Adsorpsiyonu Modellemeleri

2.3.7.1. Çökelmeyle Sorpsiyonun Birbirinden Ayrılması

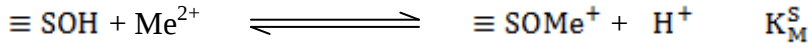
Doğal materyallerle yapılan adsorpsiyon denemelerinde, sorban fazındaki çeşitli maddelerin çökmesi, çözünmesi ve redoks reaksiyonlarına katılması gibi çeşitli durumların ortaya çıkması söz konusudur. Ayrıca, bazı adsorban maddelerdeki reaktif bileşenlerin çok küçük veya orta boyuttaki gözenekleri adsorpsiyon sırasında dengeye ulaşılmasını geciktirebilir [49].

Adsorpsiyon–desorpsiyon olaylarında en sık karşılaşılan problem metalin çökmeden kalabileceği pH'ı belirlemektir. Metal iyonları, içinde bulundukları ortamdaki anyonlarla (CO_3^{2-} , OH^- gibi) çökelti oluşturarak metal adsorpsiyonunda girişim yaparlar. Çözeltideki metal derişimi azalmasının adsorpsiyondan kaynaklandığından emin olabilmek için çökme eşik pH'sını belirlemek gerekir. Bu yüzden metal iyonunun çökmeden kalabildiği limit pH değeriyle toplam metal derişimi arasındaki ilişkiyi ortaya koyan basit bir model geliştirilmiştir [49]. Metal çözünürlüğünün limit değeri uranil-hidroksit, uranil-karbonat-hidroksit, civa-klorür-hidroksit, bakır-karbonat-hidroksit sistemlerinde incelenmiş ve adsorpsiyon ile sulu çözeltideki çökelmeyi birbirinden ayırmak üzere çökme eşik pH'sı hesabına yarayan

$$\text{pH} = a + b \cdot \text{pM}_t \quad (2.18)$$

şeklinde lineer modeller elde edilmiştir.

2.3.7.2. Tek Mevkili Adsorpsiyon İçin Modifiye Edilmiş Langmuir Modeli



Burada K_M^S , intrinsik denge sabitidir. Bu reaksiyon gereği tek mevkili yüzey kompleksleşmesinin gerçekleştiğini kabul ettiğimizde metal adsorpsiyonu sırasında pH'ta düşmenin gözlenmesi gerekir. Toplam yüzey mevkileri derişimi,

$$S_T = [\equiv \text{SOMe}^+] + [\equiv \text{SOH}] + [\equiv \text{SO}^-] \cong [\equiv \text{SOMe}^+] + [\equiv \text{SOH}] \quad (2.19)$$

$$[\equiv \text{SOMe}^+]^{-1} = [\equiv \text{SOMe}_{\text{max}}^+]^{-1} \left[K_M^S \right]^{-1} \cdot C_H/C_F + [\equiv \text{SO Me}_{\text{max}}^+]^{-1} \quad (2.20)$$

(2.19) numaralı denklem pH etkisini de içeren Langmuir denkleminin modifiye edilmiş halidir [49]. $[\equiv \text{SOMe}^+]^{-1}$ ile C_H/C_F arasında, yani katı fazdaki adsorplanmış metal derişiminin tersi ile sulu çözeltideki (dengede) hidrojen/metal iyon derişimi oranı arasında çizilen grafiğin eğimi;

$$[\equiv \text{SOMe}_{\text{max}}^+]^{-1} (K_M^S)^{-1}$$

ordinat eksenini kestiği nokta (kayım değeri) ise;

$$[\equiv \text{SOMe}_{\text{max}}^+]^{-1}$$

değerini verir. Bu değerlerden yola çıkılarak sorban yüzeyinde M(II) iyonunun maksimum adsorpsiyon yoğunluğu ve intrinsik yüzey kompleksleşme sabiti hesaplanabilir.

2.3.7.3. Çift Mevkili Adsorpsiyona Ait Modifiye Edilmiş Langmuir İzotermi

Ortamın iyonik kuvveti değiştirildiği zaman metal adsorpsiyonunda çok fazla bir değişme gözlenmiyorsa, adsorpsiyon sırasında büyük ölçüde kovalent bağlanmaların gerçekleştiği söylenebilir. Bu durumda metalin adsorban yüzeyinde birden fazla mevkide tutunması söz konusu olur (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi). Bu durumda adsorpsiyon yoğunluğu her iki mevkideki adsorpsiyon yoğunluklarının toplamına eşit olur.

$$[M_{\text{ads.}}] = [\equiv S_1 \text{OMe}^+] + [\equiv S_2 \text{OMe}^+] \quad (2.21)$$

Çift mevkili adsorpsiyon için Langmuir denklemi;

$$[M_{\text{ads.}}] = \tau = \frac{[\equiv S_1 \text{OMe}_{\text{max}}^+] C_F}{C_H/K_{1,1} + C_F} + \frac{[\equiv S_2 \text{OMe}_{\text{max}}^+] C_F}{C_H/K_{2,1} + C_F} \quad (2.22)$$

$$[M_{\text{ads.}}] = \tau = \frac{\tau_{\text{max},1}}{K_{1,1}^{-1}(C_H/C_F)+1} + \frac{\tau_{\text{max},2}}{K_{2,1}^{-1}(C_H/C_F)+1} \quad (2.23)$$

Burada $\tau_{\text{max},1}$ ve $\tau_{\text{max},2}$, 1 ve 2 no'lu mevkiler için metalin doygunluk adsorpsiyon yoğunluğudur. (2.21) ve (2.23) numaralı denklemler, Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin kırmızı çamur üzerindeki adsorpsiyonuna uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [49].

2.3.7.4. Yüzey Kompleksleşme Modelleri

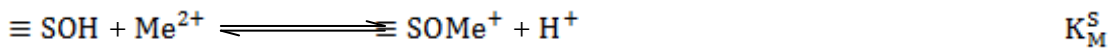
Yüzey kompleksleşme modellerinin temel ilkeleri şu şekilde sıralanır:

- Yüzey fonksiyonel grupları ile çözeltideki metal iyonları, iyon çiftleri veya koordinasyon kompleksleri oluşturmak üzere reaksiyona girerler.
- Yüzey kompleksleşme dengesini açıklamak üzere kütlelerin etkimesi kanunu kullanılır. Elektrostatik enerjiyi de dengeye katabilmek için elektriksel çift tabaka teorisi kullanılarak düzeltme faktörleri uygulanır.
- Yüzey yükü ve yüzey elektriksel potansiyeli kullanılır.
- Görünür denge sabiti, yüzey türlerinin aktivite katsayılarıyla bağlantılı olabilir.

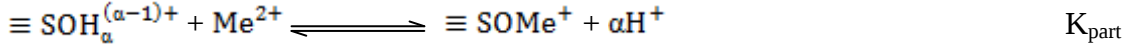
Yüzey koordinasyonunu açıklayan genel reaksiyonlar, metal, ligand, proton ve hidroksil gruplarıyla yüzey yükünün paylaştan yüzey mevkileriyle ilgilidir. Bütün yüzey kompleksleşme modelleri, bu reaksiyonlar gereği yüzeye kuvvetle bağlanmış metal iyonlarının adsorpsiyonunu içerir. Modeller arasındaki farklılıklar, katı-sıvı arayüzeyindeki elektrik çift tabakadan ve zayıf bağlı iyonların bulunduğu hallerden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak her model, kütlelerin etkimesi kanunu uygulaması için farklı elektrostatik düzeltme faktörleri kullanılır.

Yüzey kompleksleşme modelleri içinde en basit olanı elektrostatik olmayan yüzey kompleksleşme modelidir. Bu model oksit-çözelti arasındaki yüzeyi ihmal eder ve böylelikle kütlelerin etkimesi kanunu eşitliklerinden elektrostatik düzeltmeleri çıkarır. Modelde yüzey fonksiyonel gruplarının, metal adsorpsiyonunda ligand gibi davrandığı kabul edilir.

Yüzey kompleksleşme reaksiyonları sırasında;



reaksiyonu gereği bir metal iyonunun yüzeye bağlanması sırasında bir tane H^+ iyonu çözeltiye verilir. Gerçekte bu stokiometrik oran her zaman 1'e eşit olmaz. Elektrolit iyonlarının yüzey üzerindeki zayıf fakat spesifik etkileşimi veya sorban fazındaki toplam organik karbon(TOC) ile metal iyonlarının etkileşmesi sonucu yüzey kompleksleşme reaksiyonu için genel olarak;



yazılır. Böyle bir durumda yüzeye bir metal iyonunun bağlanması halinde kaç tane H^+ iyonunun verildiğini ve sözkonusu reaksiyona ait denge sabitini hesaplayabilmek için Kurbatov eğrilerinden faydalanılır [49].

$$K_{part} = \frac{[\equiv SOM^+][H^+]^\alpha}{[\equiv SOH_a^{(\alpha-1)+}][Me^{2+}]} \quad (2.24)$$

$$\text{Log} \frac{[\equiv SOMe^+]}{[\equiv SOH_a^{(\alpha-1)+}][Me^{2+}]} = \alpha \text{ pH} + \text{Log } K_{part} \quad (2.25)$$

pH'a karşı $\text{Log}([\equiv SOMe^+]/[\equiv SOH_a^{(\alpha-1)+}][Me^{2+}])$ grafiği bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi ve ordinat eksenini kestiği noktadan, α ve $\text{Log } K_{part}$ değerleri hesaplanabilir [49].

α ve $\text{Log } K_{part}$ değerlerini belirlemekte kullanılan diğer bir yöntem izoterm çıkarılmasıdır. Bu yöntemde, sabit adsorpsiyon yoğunluğunda, pH'ya bağlı olarak sulu çözeltideki metal derişimindeki değişim oranı dikkate alınır. Ancak doğal sistemler için Kurbatov yöntemi daha uygundur.

2.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.4.1. Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin analitik amaçlarla kullanımı 1955 yılında Walsh'ın ve aynı yıllarda Milatz ve Alkameda'nın çalışmalarıyla olmuştur[58]. 1960 yılında piyasaya çıkarılan ilk ticari AAS cihazının günümüze kadar değişik markalarda birçok modeli geliştirilmiştir. Bu spektrometrelerin tayin sınırlarının eser elementlerin tayini için yetersiz olması ve alevli atomlaştırıcıların bazı yetersizlikleri üzerine Massmann ve L'vov çalışmaları sonucu grafit fırınlı atomlaştırıcıları geliştirmişlerdir.

Bugün dünyada 40000'den fazla AAS cihazı vardır. Eser element analizinde analiz süresinin kısalığı, kullanım kolaylığı ve çok sayıda element için iyi bir tayin sınırının olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.2. Atomik Absorpsiyonunun Temel Kuralları

Bu spektroskopi yöntemi gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorptomasına dayanır. Kuantum teorisine göre, atom tarafından $h\nu$ enerjili bir foton absorplanırsa, atomun temel enerji düzeyindeki değerk elektronik seviyeye geçer. Bu durumda atom uyarılmış olur. Plank eşitliği bu elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisini verir. Eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (2.26)$$

Burada;

E_i ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

h : Plank sabiti, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

ν : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1}

c : Işık hızı, m/s

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m'dir.

Bir atomun absorpsiyon yapması için uyarılmış ve temel seviyeler arasındaki enerji farkına eşit enerjili bir foton ile karşılaşması gerekir. 1960 yılında Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışının şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığı ile logaritmik bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışınların şiddetlerinin birbirine oranının gelen ışının şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur[59].

$$I = I_0 e^{-k'd} \quad (2.27)$$

Burada;

I_0 ve I : Sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağılı bir katsayıdır.

Eğer ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k''C \quad (2.28)$$

Beer tarafından Lambert Beer kanunu bugün kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log(I_0/I) = k.b.C \quad (2.29)$$

Burada;

A: Absorbans,

C: Absorpsiyon yapan türün derişimi,

b: Işın yolu(cm)

k: Molar absorpsiyon katsayısı (derişim molarite olarak alındığında molar absortivite katsayısı, ϵ ,adını alır)

Absorbans ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağlıdır. Molar absorpsiyon katsayısı ise dalga boyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağlı bir sabittir. Absorpsiyon miktarı belli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Boltzmann eşitliği belli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğunu bulunmasını sağlar.

$$N_i = N_0(g_i / g_0)e^{-\Delta E/kT} \quad (2.30)$$

Burada;

N_i ve N_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,

g_i ve g_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları,

k: Boltzman sabiti,

T: Mutlak sıcaklık,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı'dır.

Eşitliğe bakıldığında sıcaklık arttığında, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedekinden oldukça azdır. 500 nm'den daha düşük dalga boylarında 3000 K'nin altında, temel seviyedeki atom sayısı yanında uyarılmış seviyedeki atom sayısı ihmal edilebilir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

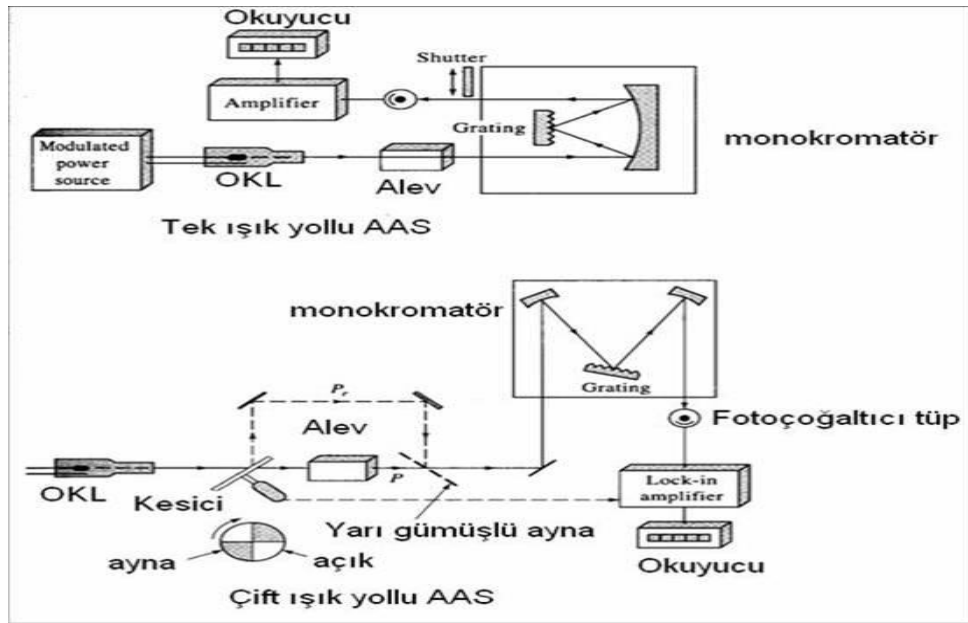
Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışımayı absorplaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle atomların absorpsiyon ve emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS'de her elementin

birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışımanın dalgaboyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımanın dalgaboyuna eşit olduğu hat seçilir [50].

2.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirileceği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [50].

Atomik Absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışın atomlaştırılacak analiz elementi üzerine gönderilir ve atomlaştırıcıya gelen ve çıkan ışın şiddetlerinin oranı ölçülür [51].



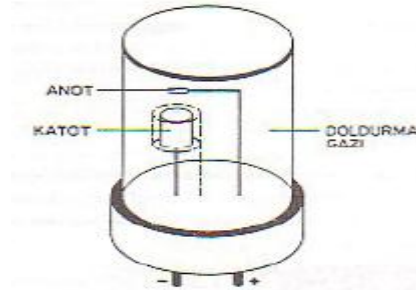
Şekil 2.8. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi

Işın kaynağından gelen ışınlar, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla atomlaştırıcıdan ve atomlaştırıcının dışından geçirilerek dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması sebebiyle kararlılığı tek ışınlı sistemlere göre iyi, ışın demetinin ikiye ayrılması sebebiyle de ışın şiddetinin azalması nedeniyle analitik duyarlılık düşüktür.

2.4.3.1. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın kaynakları numunedeki atomların absorplayacakları ışınları yayan cihazlardır. AAS çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından dar olması gerekir. Çünkü, emisyon hattının geniş olması halinde ölçülen absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır [52]. Kullanılan ışın kaynakları oyuk katot lambası, buhar boşaltım lambası, elektrotsuz boşaltım lambaları, alev ve sürekli ışın kaynaklarıdır.

Oyuk Katot Lambası; AAS’de kullanılan ışın kaynaklarından biri olan ve en fazla tercih edilen oyuk katot lambası düşük basınçta neon ve argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Lamba silindirik şeklindedir ve içerisinde anot ve katot bulunmaktadır. Katot analizleri yapılacak olan elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmıştır. Anot ile katot arasına 100-400 V gerilim ve 2-40 mA akım uygulandığında, lamba içerisindeki asal gazın iyonlaşması sağlanır. Ortamdaki iyon ve elektronlar katota çarparak yüzeyden metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom kararsızdır ve temel enerji düzeyine dönmek isteyecektir. Bu atom temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışıma yapacaktır. Yani hangi elementin analizi yapılacak ise o elemente ait oyuk katot lambası kullanılır [50].



Şekil 2.9. Oyuk katot lambasının şematik gösterimi

Oyuk katot lambasının analiz elementinin spektrumundan başka spektrum vermemesi için katodun çok saf metalden yapılması gerekir. En saf metal hidrolizle elde edileceğinden böyle elde edilen katot adsorbe olmuş hidrojen içerebilir. Hidrojenin uyarılma enerjisi düşük olduğundan ortamın uyarılma enerjisi azalır ve lambanın parlaklığı azalır. Hidrojen UV bölgede çok şiddetli sürekli spektrum verdiği için zemin ışıması olur ve bu da analiz elementinin yaptığı ışımayı zayıflattığı için duyarlılık azalır.

Son zamanlarda çok elementli oyuk katot lambaları kullanılmaya başlanmıştır. Çok elementli oyuk katot lambaları analizlerde her element için farklı ışık kaynağının kullanılmasının yöntem için bir dezavantaj olması yüzünden geliştirilmiştir ve bu lambalarda katot, alaşımlarda, toz haline getirilmiş metallerin karışımından veya metalik bileşiklerden yapılmaktadır. Bu lambaların emisyon şiddeti tek elementli oyuk katot lambası ile elde edilen emisyon şiddetinden azdır. Bu lambalar pratik olması nedeniyle dezavantajlarına rağmen analizlerde büyük kolaylık sağlamaktadır [53].

Elektrotsuz boşaltım lambaları; yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Bu lambalar oyuk katot lambalarına göre daha fazla ışın yayarlar. Uçucu ve absorpsiyonu 200 nm den küçük olan elementler için kullanılmaktadır [54]. Düşük basıçta 1-2 mg analiz elementi ve inert gaz içeren cam veya kuvarts tüpten meydana gelen bu lambalar, yüksek frekans altında alan etkisiyle asal gazda boşalım meydana getirir ve boşalımla oluşan elektronların element atomlarıyla çarpışarak uyarma gerçekleşir.

Buhar Boşaltım Lambaları; analiz elementinin buhar halinde bulunduğu lambalardır. Emisyon buhar içinden geçirilen akımla gerçekleşir. Lambaya uygulanan elektrik akımıyla uyarma gerçekleşir. Bu akım oyuk katot lambasına uygulanan akımdan fazladır. Kolay uçucu metaller (civa, çinko, kadmiyum) buhar boşaltım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler.

Sürekli Işın Kaynakları; hidrojen, döteryum ve yüksek basınçlı ksenon lambaları gibi geniş bir spekturumda ışın yapan lambalar sürekli ışın kaynaklarıdır. Atomlar ise çok dar bir hatta absorpsiyon yaptıkları için kullanılan ışık kaynaklarının da dar bir hatta emisyon yapmaları gerekmektedir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının kullanılması doğru sonuç vermemektedir [54].

2.4.3.2. Atomlaştırmacılar

AAS'nin temel prensibi gaz halindeki atomların ışığı absorplamasıdır. Atomlaştırmacılar, numunede bulunan molekül ve iyonlardan elementin atomlarının oluşmasını sağlar. Atomlaştırmacıların çalışma şartları, elementlerin atomlaşma verimini etkiler. Bu verim analizin duyarlılığını belirleyen önemli bir faktördür. Atomlaştırmacılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli Atomlaştırmacılar; alevde örneğin atomlaştırılmasında ilk işlem, örnek çözeltisinin aleve püskürtülmesidir. Örnek nebulizer yardımıyla aerosol haline dönüştürülür. Aerosol halinde aleve örnek girdikten sonra çözücü buharlaştırılır. Kuruyan küçük parçacıklar ayrılır, katı madde kalır ve daha sonra katı madde buharlaştırılır. Bu moleküllerin bir kısmı nötr atomlar vermek üzere ayrılır. Bu atomlar AAS’de absorpsiyon yapan türdendir [55].

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı, alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azot protoksit/asetilen’dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır.

Alevli AAS’de hava/yakıt oranı ve alev yüksekliği, temel düzeyde serbest atomların sayısını maksimum yapacak, emisyon, iyonlaşma veya bileşik oluşumundan kaynaklanacak bozucu etkileri minimuma indirgeyecek şekilde seçilir [55].

Alevsiz Atomlaştırmacılar; günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırmacı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımda (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırmacılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

İlk defa 1970’lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırmacılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar. Elektrotermal atomlaştırmacılarda, grafit bir kapsülde önce numunenin birkaç mikrolitresi (μL) kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000 °C’ye yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotta oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyon ve floresansları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

Grafit atomlaştırmacıların düşük tekrarlanabilirliği ve numune matriks etkilerinin çoğu, grafit tüpün doğal gözeneginin azaltılmasıyla giderilebileceği ampirik olarak

bulunmuştur. Atomlaşma sırasında matriks ve analitin bir kısmı açıkça, tüp duvarlarına difüzlenererek atomlaşma işleminin yavaşlamasına ve daha küçük analitik sinyal oluşumuna neden olur. Bu etkiyi önlemek için, birçok grafit tüp gözeneklerini kapatmak için ince pirolitik karbon tabakası ile kaplanır. Pirolitik grafit, oldukça homojen bir çevreden tabaka tabaka, sabırla biriktirilmiş bir çeşit yapay grafittir. Tüp yüksek bir sıcaklıkta tutulurken tüp içinden bir hidrokarbon ve inert gaz karışımı geçirilerek pirolitik kaplama yapılır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük numune hacimlerinde, alışılmadık yüksek duyarlılık avantajına sahiptir. Tipik olarak, 0,5 ve 10 µL'lik numune hacimleri kullanılır. Bu şartlar altında mutlak gözlenebilme sınırı tipik olarak 10^{-10} - 10^{-13} g analit aralığında bulunur.

Alevsiz yöntemlerin bağlı kesinliği, %5-%10 aralığında olup alev ve plazma atomlaşmasında beklenen % 1 veya daha iyi kesinlikten daha kötüdür. Üstelik, fırın yöntemleri yavaştır ve element başına tipik olarak birkaç dakika gerekir. Son dezavantajı, düşük analitik aralık olup, üst sınır, alt sınırın yüz katından daha azdır.

Sonuç olarak, elektrotermal atomlaştırıcılar, alev veya plazma atomlaştırıcıların gözlenebilme sınırı yetersiz olduğunda uygulanır. AAS'de analizin başarısı atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır [56].

2.4.3.3. Monokromatör

Işığın soğurulmasından sonra oluşan spektrumdan istenilen spektral çizgi tek renk ayırıcı olan monokromatör yardımı ile ayrılır. Böylece ayrılan spektral çizgiye ilişkin ışın dedektörde elektrik enerjisine dönüşür. Bu amaç için prizmalar ve optik ağlar kullanılır. Prizmaların ayırma gücü dalga boyu arttıkça azalır. Bu nedenle prizmalar birçok elementin rezonans çizgisilerinin bulunduğu 240-250 nm aralığında pek kullanılmaz. Optik ağların ayırma gücü ise birim uzunluktaki tepecik sayısına bağlı olup dalga boyu ile değişmez. Bu nedenle tercih edilmektedir [57].

2.4.3.4. Dedektör

AAS'de dedektör olarak ışık sinyalini elektrik sinyaline çeviren fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), bir anot ve diyotlardan

oluşan bir fotoseldir. Dedektörden alınan sinyal yükseltilerek galvanometre, potansiyometrik bir kaydedici ile ölçülür. Dedektöre yazıcı veya bilgisayar bağlantı yapılarak derişim doğrudan okunabilir.

2.4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engellemeler ile karşılaşılır.

2.4.4.1. Kimyasal engellemeler

Kimyasal engellemeler, atomlaştırmalarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur.

2.4.4.2. İyonlaşma engellemesi

İyonlaşma engellemesi, atomlaştırmadaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması sonucudur.

2.4.4.3. Spektral engellemeler

Spektral engellemeler, atomlaştırmadaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur.

2.4.4.4. Zemin engellemesi

Zemin engellemesi, örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplamasının sonucudur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, doğal adsorban olan alunitin, çözeltilerden ağır metal giderimi için kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Ağır metallerin gideriminde adsorban madde miktarı, pH, temas süresi, adsorbana uygulanan önışlem, sıcaklık ve çözelti derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ağır metallerin ölçümü Atomik Adsorpsiyon Spektrometresiyle yapılmıştır.

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HNO_3 ve HCl Merck üretimi ve analitik saflıktadır.

3.2. KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER

Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre: Varian SpectrAA Atomic Absorption Spectrometer 220 FS

Analitik Terazisi: RADWAG WAS220X

Karıştırıcı: Memmert WNB 14 Waterbath Cap 14 L

pH Metre: E512 Metrohm Herisau

Grafit Fırın: Lenton Furnaces LR-HT-10D

3.3. KULLANILAN ADSORBAN

Kütahya Şaphane bölgesinden temin edilen alunit adsorban olarak kullanılmıştır. Alunit iki farklı önışlem uygulanmıştır. İlk önışlem kalsinasyon işlemidir. Bu işlem bir maddenin nemini ve karbondioksit gibi uçucu maddelerini uzaklaştırmak için o maddeyi erime noktasının altında ısıtma (kavurma) işlemidir. Cevherin öğütülmesinden sonra faydalı hale getirmek için en çok yapılan ilk işlemlerden biridir. Bu önışlemden deneysel çalışmalarda kullanılacak kadar alunit porselen krozelere konulup $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat süreyle grafit fırınında kalsine edilmiştir. Fırından alınan kalsine alunit desikatörde kullanılabilecek kadar bekletilmiştir. İkinci önışlemden 100'er gram alunit 1000 ml lik erlenlere konuldu. Birinci erlene 500 mL saf su, ikincisine 500 mL 0,1 N HCl ve

üçüncüsüne 0,1 N NaOH çözeltisi konulup bir hafta boyunca çalkalandı. Bir hafta sonunda bekletilen çözeltiler süzülüp, süzgeç kağıdındaki kalan alunit cevherleri yine saf su, 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri ile yıkanmıştır. Yıkanan alunitler kurutulup deneylerde kullanılmak üzere şişelere konulmuştur.

3.4. KULLANILAN ÇÖZELTİLER

Tüm divalent ağır metal iyonları çözeltileri Cu(II), Cd (II) ve Pb (II) nitrat tuzlarından 1000 mg/L derişiminde metal iyonu içerecek şekilde stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1. Bakır(II) Çözeltisi

1000 mg/L stok Cu^{2+} çözeltisi hazırlamak için 3,80 g olarak tartılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1L'lik balon jodede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan çalışma çözeltileri kullanılmıştır.

3.4.2. Kurşun(II) Çözeltisi

1000 mg/L'lik stok Pb^{2+} çözeltisi hazırlamak için 1,59 g olarak tartılan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1L'lik balon jodede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan çalışma çözeltileri kullanılmıştır.

3.4.3. Kadmiyum(II) Çözeltisi

1000 mg/L'lik stok Cd^{2+} çözeltisi hazırlamak için 2,74 g olarak tartılan $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1L'lik balon jodede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan çalışma çözeltileri kullanılmıştır.

3.5. YAPILAN DENEMELER

Alunit ile çözeltilerinden Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} giderimi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda adsorban miktarı, pH, zaman, sıcaklık, adsorbana uygulanan önışlemler ve çözelti derişimi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Adsorplanmış maddenin yüzdesini hesaplamak için ise;

$$\% \text{ Ads} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (3.1)$$

bağıntısı kullanılır. Burada;

C_0 : Çözeltinin başlangıç derişimini

C_e : Çözeltinin dengeye ulaştıktan sonraki derişimini ifade eder.

3.5.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin incelenmesi

Cd, Cu ve Pb metallerinin giderimi için alunit adsorban olarak kullanılmıştır. Bu denemede amaç az adsorbanla yüksek verim elde edilmesini sağlamaktır. Stok vsdçözeltilerden 100 mg/L derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. 250 mL'lik erlenlere 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g alunit ve üzerine önceden hazırlanan 100 mg/L'lik çözeltilerden 50'şer mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 1 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp sonra çözeltildeki metal iyonu derişimi AAS'de okunmuştur.

3.5.2. pH'm Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Her metal için uygun pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 2-6 aralığında yapılmıştır. Cd(II) ve Cu(II) metal çözeltilerinin pH değerleri 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri ile Pb(II) metal çözeltisinin pH değeri 0,1N HNO₃ çözeltisi ile ayarlanmıştır. pH'ları 2-6 aralığında ayarlanan metal çözeltilerinden 50'şer mL ile 0,1 g alunit alınıp 250 mL'lik erlenlerde, oda sıcaklığında ($T= 20^{\circ}\text{C}$) 1 saat karıştırılıp süzildükten sonra çözeltildeki metal iyonu derişimi AAS'de okunmuştur.

3.5.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Her üç metalin alunit ile gideriminde temas süresinin etkisi incelenmiştir. 250 mL'lik erlenlere 0,1'er gram alunit ve 50'şer mL metal çözeltisi konulup erlenler çalkalamalı su banyosunda çalkalanmıştır ve belirli aralıklarla erlenler çalkalayıcıdan alınıp, çözeltiler süzildükten sonra metal iyonu derişimi AAS'de okunmuştur.

3.5.4. Başlangıç Metal İyonu Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Stok çözeltilerden saf su ile seyreltilerek hazırlanan 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L'lik metal çözeltilerinden 50'şer mL ve 0,1'er gram alunit 250 mL'lik erlenlerde

oda sıcaklığında ($T = 20^{\circ}\text{C}$) karıştırıldıktan sonra çözeltiler süzülüp metal iyonu derişimi AAS’de okunmuştur.

3.5.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon işleminin uygun sıcaklığının bulunması için 100 mg/L’lik metal çözeltilerinden 50’şer mL ve 0,1’er gram alunit alınıp farklı sıcaklıklarda çalkalandıktan sonra süzülüp çözeltideki metal iyonu derişimi AAS’de okunmuştur.

3.5.6. Alunit Cevherine Uygulanan Önişlemlerin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Önişlemlerin etkisini incelemek için alunit cevheri 800°C ’de 3 saat kalsine edildikten sonra 0,1’er gram alunit ve 100 mg/L’lik metal çözeltilerinden 50’şer mL alınıp 250 mL’lik erlenlerde karıştırıldıktan sonra süzülüp metal derişiminin ölçümü AAS’de yapılmıştır. Ayrıca 0,1N HCl, 0,1N NaOH ve saf suyla yıkanmış 0,1’er gram alunit ve 100 mg/L’lik metal çözeltilerinden 50’şer mL alınıp 250 mL’lik erlenlerde karıştırıldıktan sonra süzülüp çözeltideki metal iyonu derişimi AAS’de yapılmıştır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

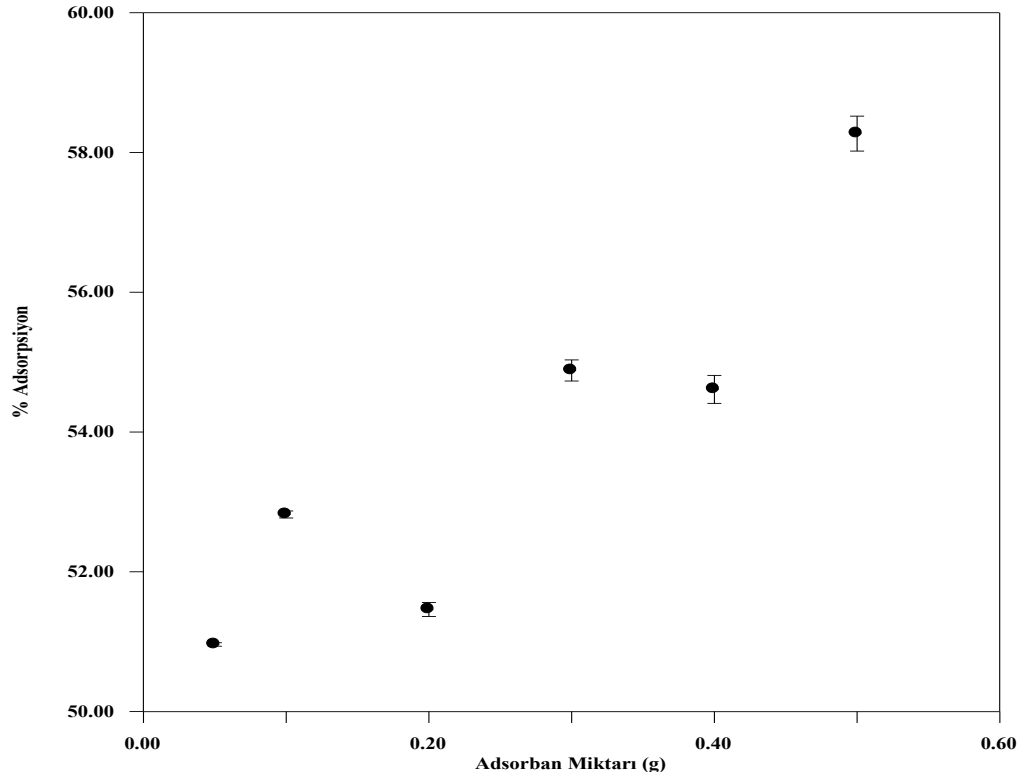
4.1. ADSORBAN MİKTARININ ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

250 mL'lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g alunit tartılıp üzerine stok metal çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmış sırayla 100 mg/L'lik Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinden 50'şer mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T = 20^\circ\text{C}$) 1 saat çalkalandıktan sonra süzülüp çözeltideki metal iyonu derişimi AAS'de okunmuştur. Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te farklı alunit miktarları ile sırasıyla Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Alunit miktarı ile Cd^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki

Adsorban Miktarı(g)	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
0,05	49,04	50,96	50,96
0,1	47,18	52,82	26,41
0,2	48,54	51,46	12,87
0,3	45,12	54,88	9,15
0,4	45,39	54,61	6,83
0,5	41,73	58,27	5,83

Sonuçlar, adsorban miktarının artması ile beraber adsorplanan Cd^{2+} iyonlarının da arttığını göstermektedir. Buna göre en yüksek metal iyonu giderimi 0,5 g-alunit/50 mL çözelti için elde edilmiştir.



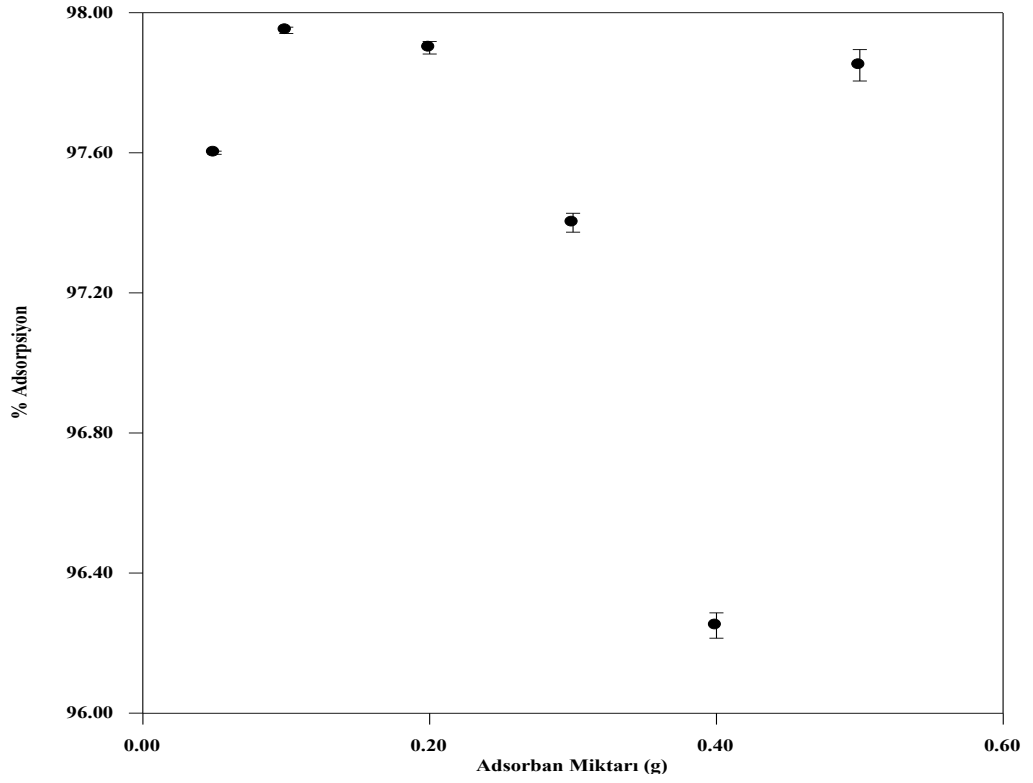
Şekil 4.1. Farklı miktardaki alunit adsorbanının Cd^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Alunitin farklı miktarlarının Cd^{2+} adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Alunit miktarı ile Pb^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki

Adsorban Miktarı(g)	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
0,05	2,4	97,6	97,6
0,1	2,05	97,95	48,98
0,2	2,1	97,9	24,48
0,3	2,6	97,4	16,23
0,4	3,75	96,25	12,03
0,5	2,15	97,85	9,79

Sonuçlar, adsorban miktarının artması ile beraber adsorplanan Pb^{2+} iyonlarının da arttığını göstermektedir. Buna göre en yüksek metal iyonu giderimi 0,1 g-alunit/50 mL çözelti için elde edilmiştir.



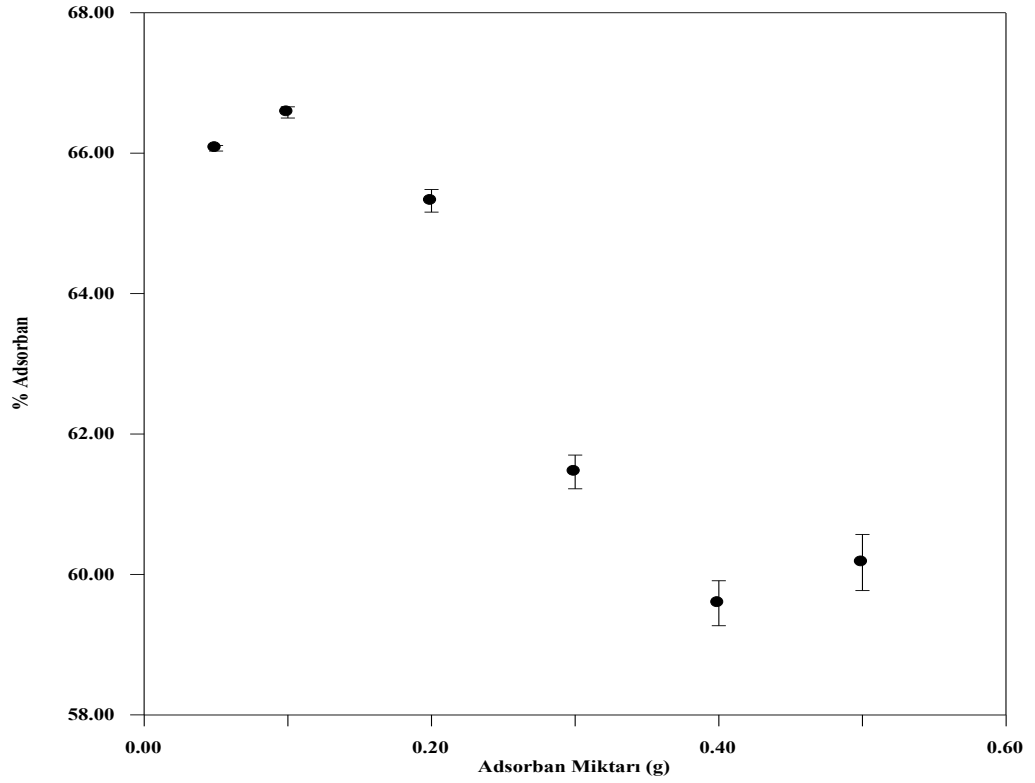
Şekil 4.2. Farklı miktardaki alunit adsorbanının Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Alunitin farklı miktarlarının Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Alunit miktarı ile Cu^{2+} adsorpsiyonu arasındaki ilişki

Adsorban Miktarı(g)	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
0,05	33,93	66,07	66,07
0,1	33,42	66,58	33,29
0,2	34,68	65,32	16,33
0,3	38,54	61,46	10,24
0,4	40,41	59,59	7,45
0,5	39,83	60,17	6,02

Sonuçlar, adsorban miktarının artması ile beraber adsorplanan Cu^{2+} iyonlarının azaldığını göstermektedir. Buna göre en yüksek metal iyonu giderimi 0,1 g-alunit/50 mL çözelti için elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı miktardaki alunit adsorbanının Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

Alunitin farklı miktarlarının Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

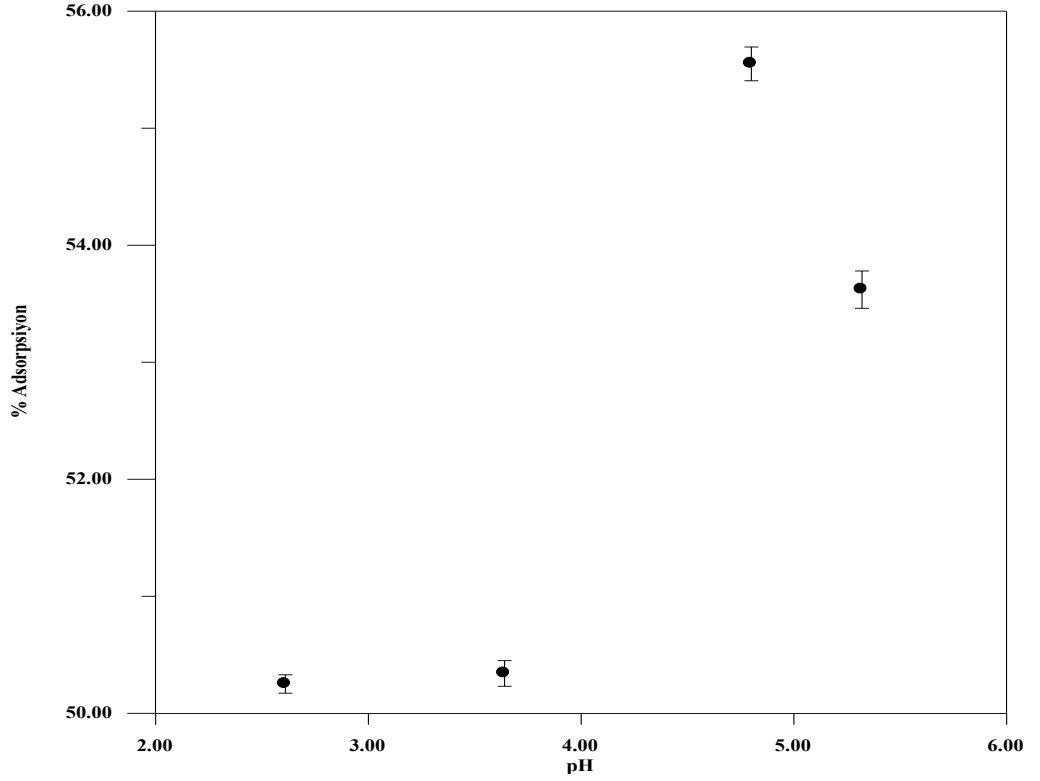
4.2. ÇÖZELTİ pH’SININ ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

250 mL’lik erlenlere pH’ları 2-6 arasında ayarlanan 100 mg/L Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinden 50’şer mL ile 0,1’er gram alunit konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T = 20^\circ\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler süzildükten sonra çözeltilerin derişimleri AAS’de okunmuştur. Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6’da pH değışimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Alunit ile Cd^{2+} gideriminde pH değışimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

pH	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
2,61	49,75	50,25	25,13
3,64	49,66	50,34	25,17
4,8	44,45	55,55	27,78
5,32	46,38	53,62	26,81

Sonuçta alunit ile maksimum Cd^{2+} giderimi pH 4,8’de sağlanmıştır. 1 g-alunitin tuttuğu Cd^{2+} miktarı 27,78 mg’dır.



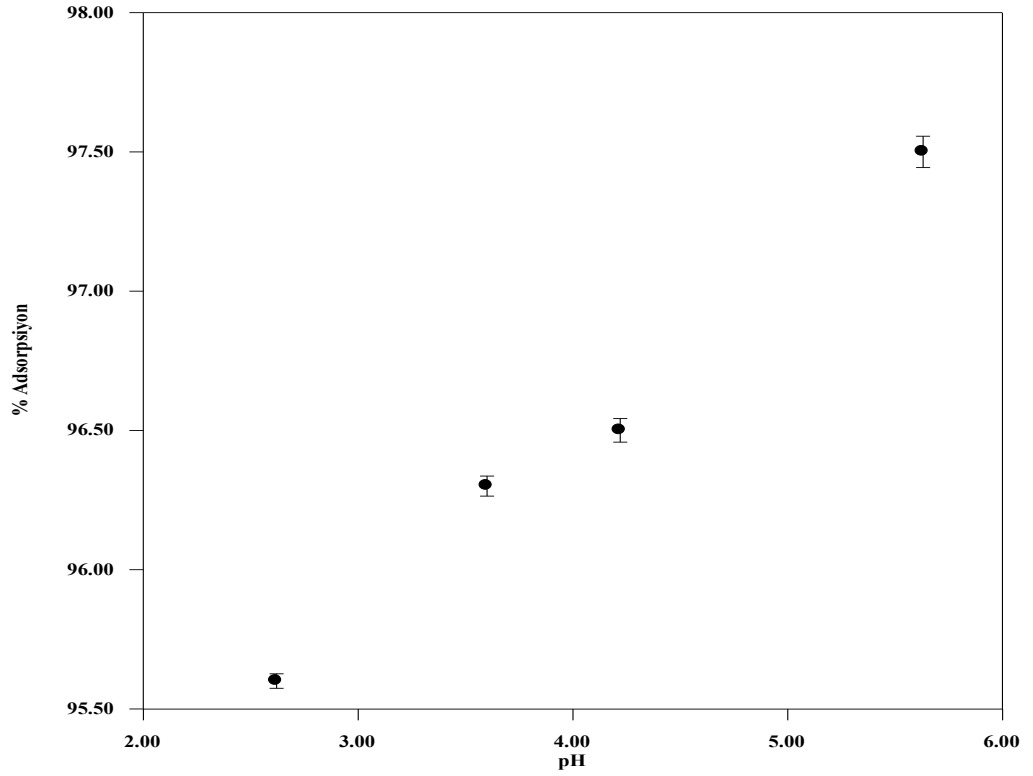
Şekil 4.4. pH’ın Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonundaki etkisi

Şekil 4.4 pH’ın Cd^{2+} adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.

Tablo 4.5. Alunit ile Pb^{2+} gideriminde pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki(N=5)

pH	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
2,89	3,80	96,2	48,1
3,63	3,08	96,92	48,46
4,41	2,51	97,49	48,75
5,20	3,52	96,48	48,24

Sonuçta alunit ile maksimum Pb^{2+} giderimi pH 4,41 sağlanmıştır. 1 g-alunitin tuttuğu Pb^{2+} miktarı 48,75 mg’dır.



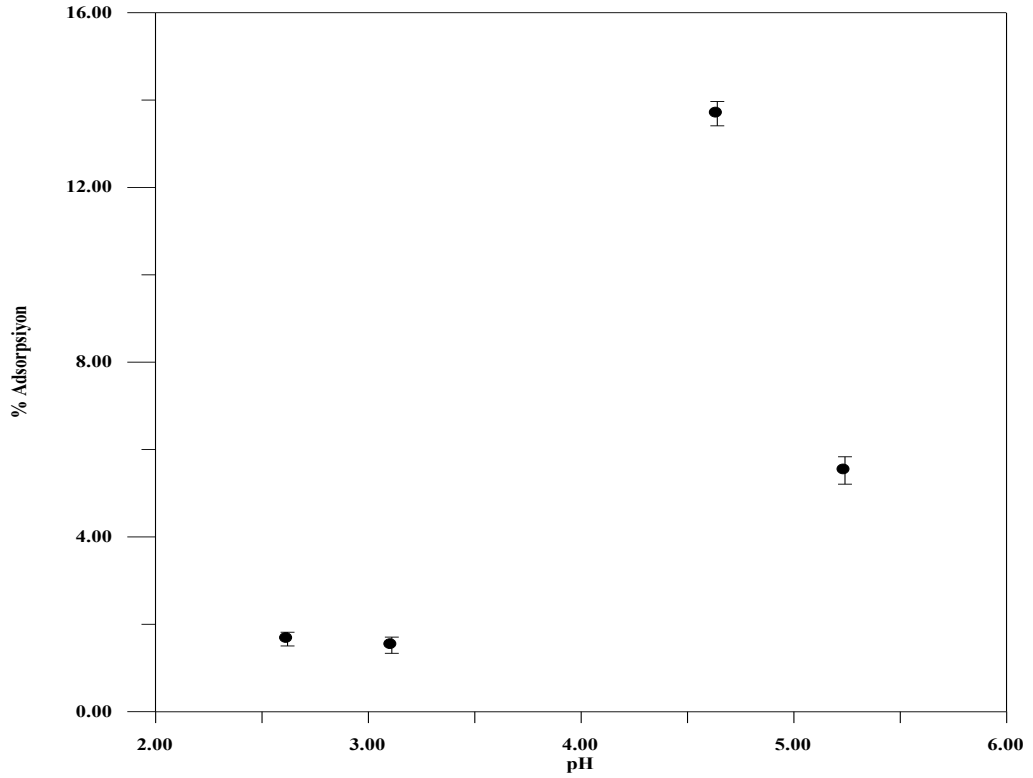
Şekil 4.5. pH'ın Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonundaki etkisi

Şekil 4.5 pH'ın Pb^{2+} adsorpsiyonundaki etkisini göstermektedir.

Tablo 4.6. Alunit ile Cu^{2+} gideriminde pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

pH	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
2,62	98,34	1,66	0,83
3,11	98,48	1,52	0,76
4,64	86,31	13,69	6,85
5,24	94,48	5,52	2,76

Sonuçta alunit ile maksimum Cu^{+2} giderimi pH 4,64'de sağlanmıştır. 1 g-alunitin tuttuğu Cu^{2+} miktarı 6,85 mg'dır.



Şekil 4.6. pH'ın Cu^{2+} iyonu adsorpsiyondaki etkisi

Şekil 4.6 pH'ın Cu^{2+} adsorpsiyonundaki etkisini göstermektedir.

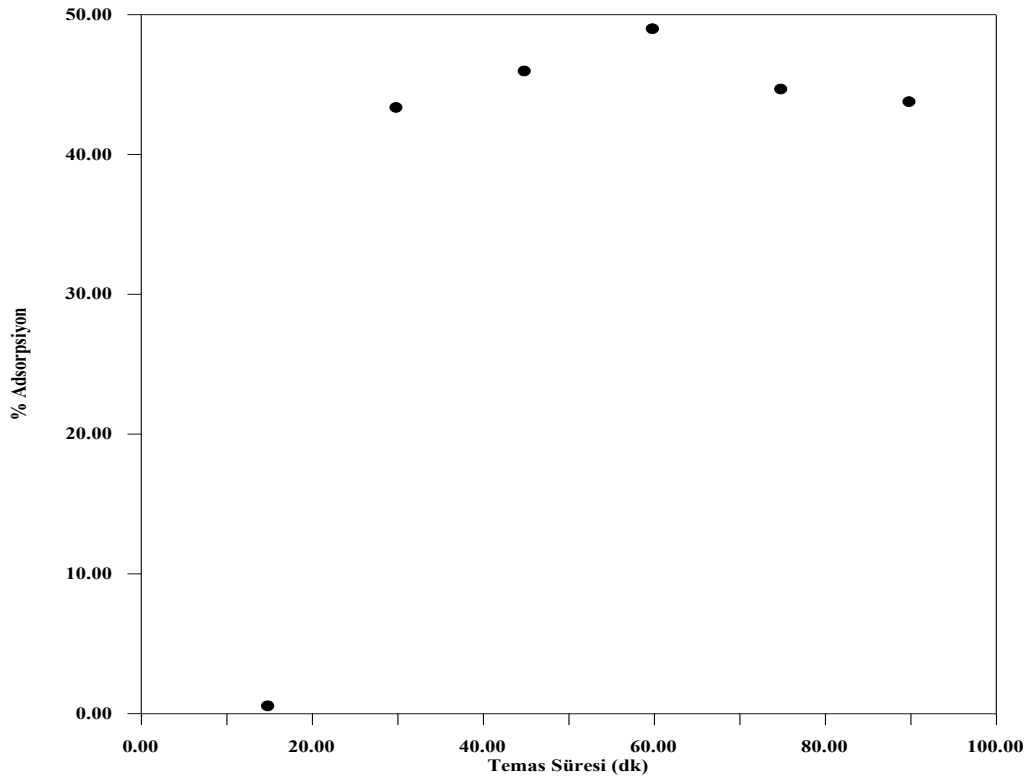
4.3. TEMAS SÜRESİNİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Alunit cevheri üzerinde Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesi için, stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan 100 mg/L'lik metal çözeltilerinden 50'şer mL ve 0,1 g alunit alınarak oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) karıştırılıp gerekli seyreltmeler yapılarak AAS'de okuma yapılmıştır. Tablo 4.7, 4.8 ve 4.9'da temas süresine karşı çözeltide kalan metal iyonları derişimi ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7. Cu^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

Temas Süresi (dk)	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
15	99,1	0,9	0,45
30	56,75	43,25	21,63
45	54,14	45,86	22,93
60	51,11	48,89	24,46
75	55,42	44,58	22,30
90	56,33	43,67	21,84

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında (denge süresi 1 saat olarak belirlenmiştir) %48,89 oranında Cu^{2+} iyonu giderilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 24,46 mg Cu^{2+} /g-adsorban olarak bulunmuştur.

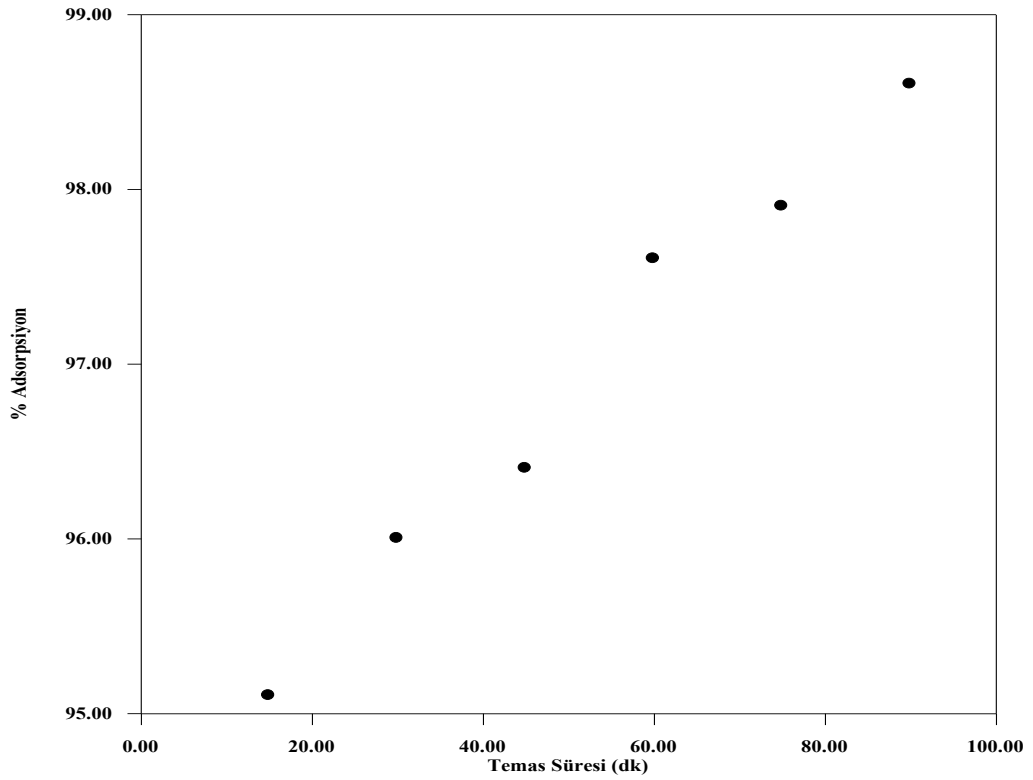
Şekil 4.7. Alunit üzerinde Cu^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Şekil 4.7 Alunit üzerinde Cu^{2+} iyonlarının tutulmasında temas süresinin değişimini göstermektedir.

Tablo 4.8. Pb^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

Temas Süresi (dk)	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
15	4,9	95,1	47,56
30	4,0	96	48,00
45	3,6	96,4	48,20
60	2,4	97,6	48,80
75	2,1	97,9	48,95
90	1,4	98,6	49,30

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında (denge süresi 1 saat olarak belirlenmiştir) %97,6 oranında Pb^{2+} iyonu giderilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 48,80 mg Pb^{2+} /g-adsorban olarak bulunmuştur.

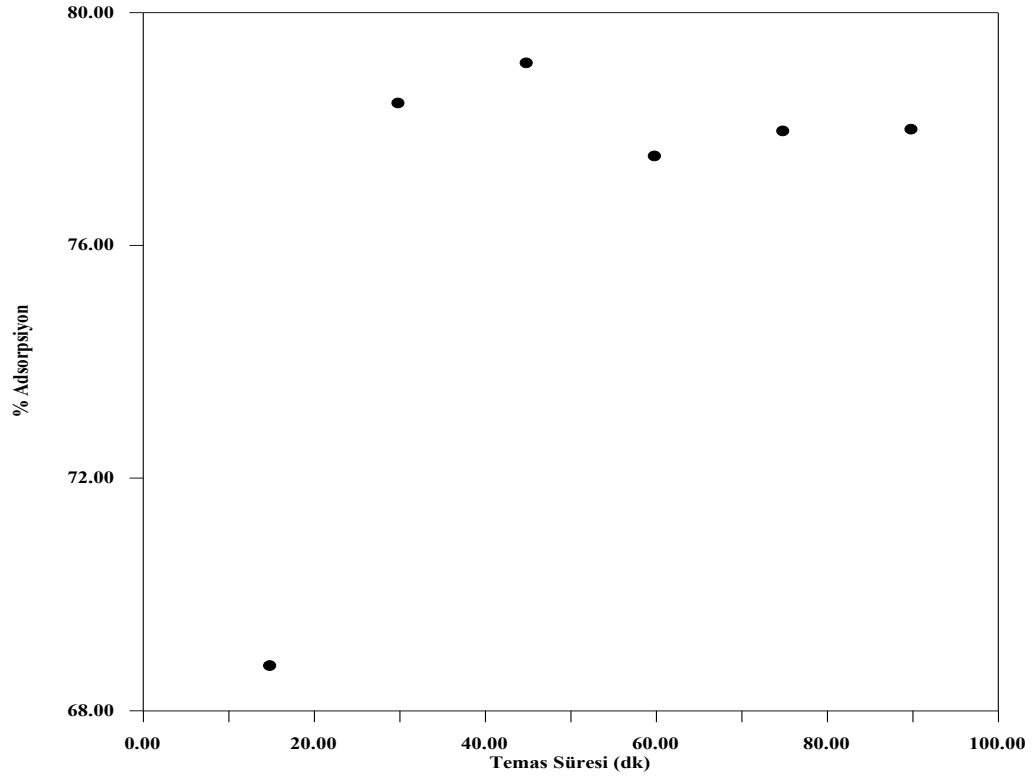
Şekil 4.8. Alunit üzerinde Pb^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Şekil 4.8 Alunit üzerinde Pb^{2+} iyonlarının tutulmasında temas süresinin değişimini göstermektedir.

Tablo 4.9. Cd^{2+} iyonları için temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

Temas Süresi (dk)	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
15	31,25	68,75	34,38
30	21,58	78,42	39,21
45	20,89	79,11	39,56
60	22,49	77,51	38,76
75	22,06	77,94	38,97
90	22,03	77,97	38,99

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında (denge süresi 1 saat olarak belirlenmiştir) %77,51 oranında Cd^{2+} iyonu giderilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 38,76 mg Cd^{2+} /g-adsorban olarak bulunmuştur.

Şekil 4.9. Alunit üzerinde Cd^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Şekil 4.9 Alunit üzerinde Cd^{2+} iyonlarının tutulmasında temas süresinin değişimini göstermektedir.

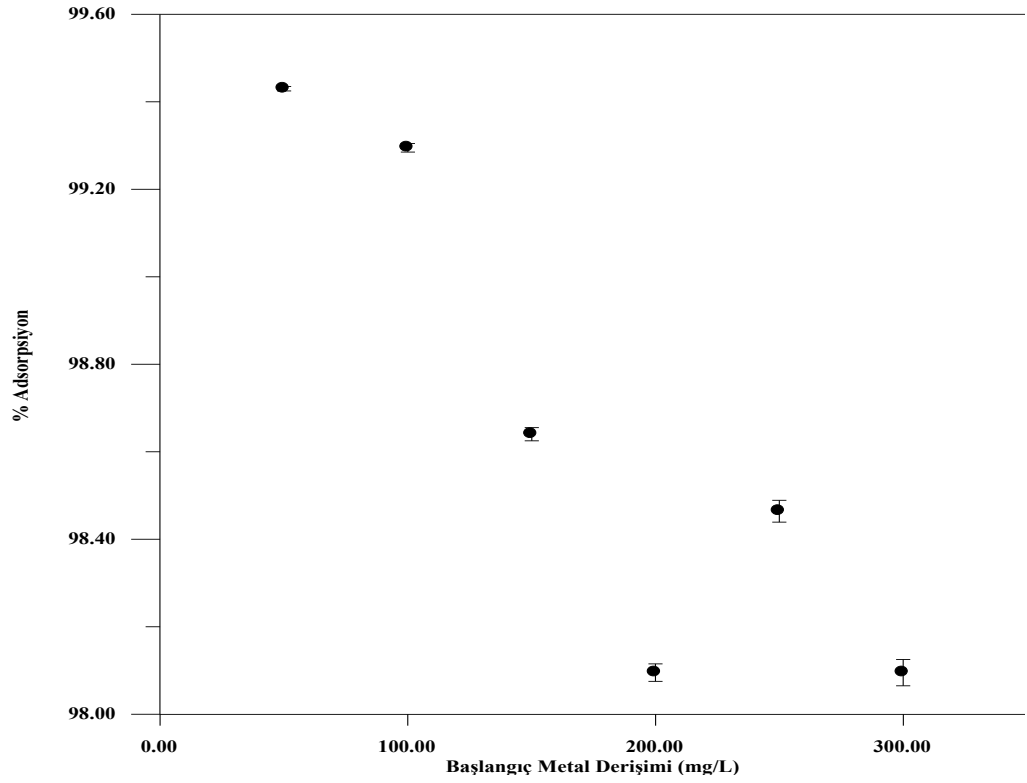
4.4. BAŞLANGIÇ METAL İYONU DERİŞİMİNİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Stok metal iyonu çözeltilerinden seyreltme yapılarak hazırlanan 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L'lik Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinden 50'şer mL ve 0,1 g alunit 250 mL'lik erlenlere konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 1 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp çözelti derişimleri AAS'de okunmuştur. Tablo 4.10, 4.11 ve 4.12'de metal iyonu başlangıç çözeltisi derişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki

Başlangıç derişimi (mg/L)	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
50	0,285	99,43	24,86
100	0,705	99,295	49,65
150	2,04	98,64	73,98
200	3,81	98,095	98,10
250	3,84	98,464	123,08
300	5,715	98,095	147,14

Sonuçta alunit üzerinde Cd^{2+} gideriminde çözelti derişiminin artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarı artarken % adsorpsiyon oranının kısmen azaldığı belirlenmiştir.



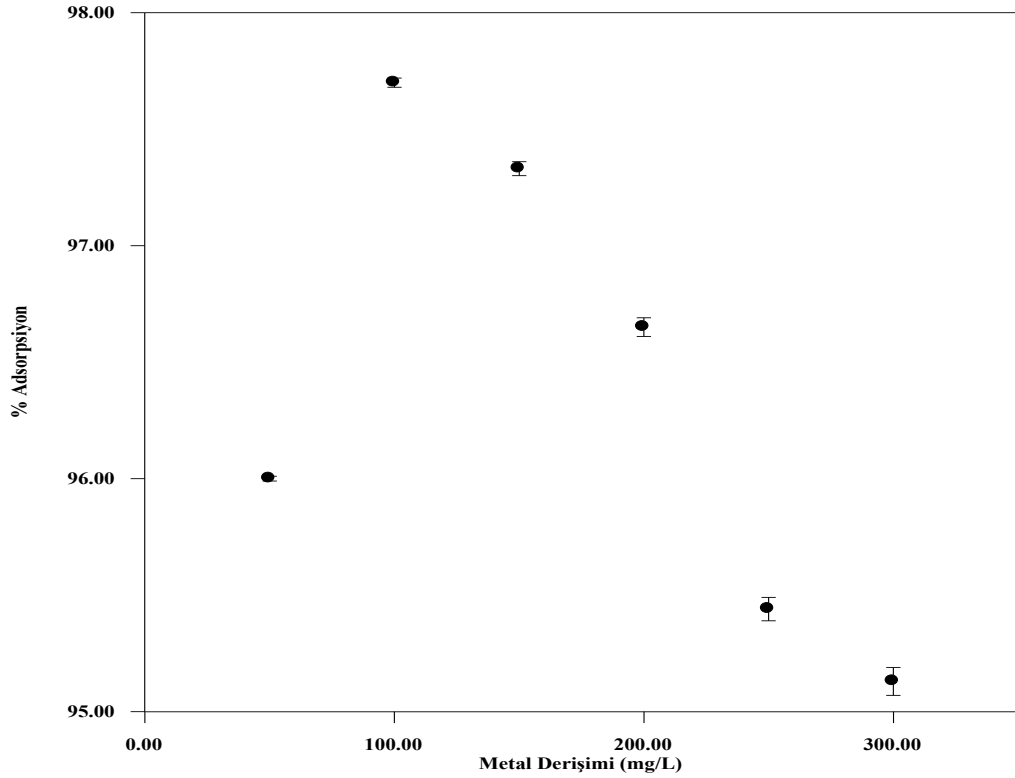
Şekil 4.10. Cd^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi

Şekil 4.10 başlangıç çözeltisi derişiminin Cd^{2+} iyonlarının alunite üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

Tablo 4.11. Pb^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki

Başlangıç derişimi (mg/L)	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
50	2,0	96	24
100	2,3	97,7	48,75
150	4,0	97,33	73
200	6,7	96,65	96,65
250	11,4	95,44	119,3
300	14,6	95,13	142,7

Sonuçta alunite üzerinde Pb^{2+} gideriminde çözelti derişiminin artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarı artarken % adsorpsiyon oranının kısmen azaldığı belirlenmiştir.



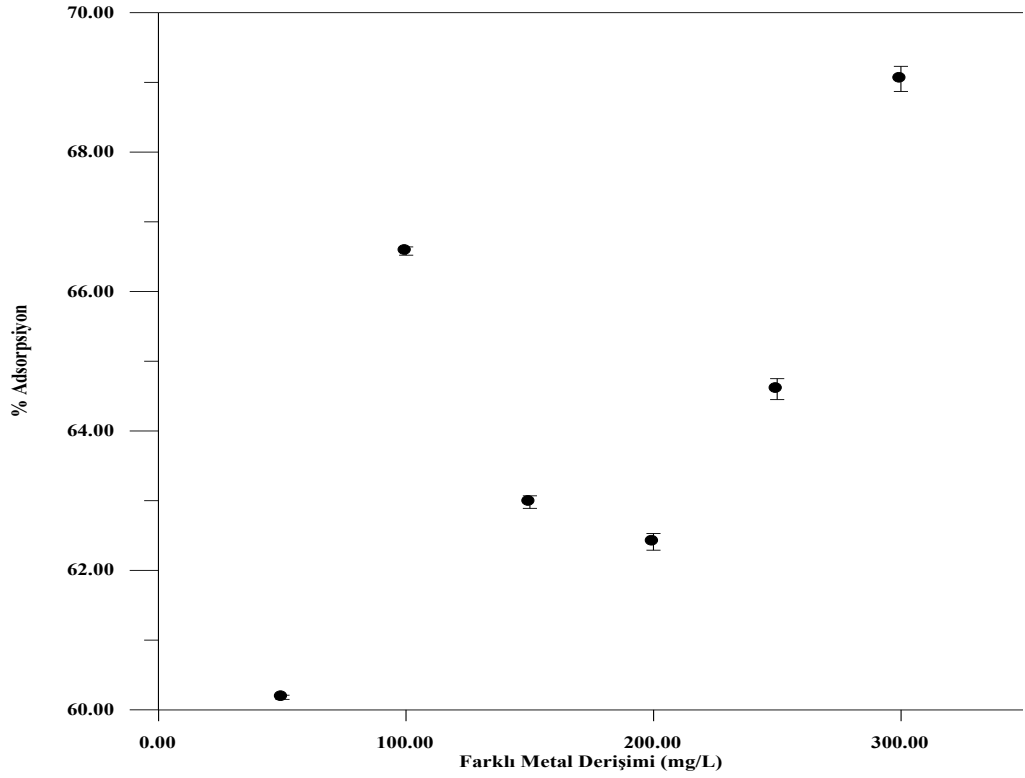
Şekil 4.11. Pb^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi

Şekil 4.11 başlangıç çözeltisi derişiminin Pb^{2+} iyonlarının alunite üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

Tablo 4.12. Cu^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonu ile metal iyonunun başlangıç çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişki

Başlangıç derişimi (mg/L)	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
50	19,91	60,18	15,05
100	33,42	66,58	33,29
150	55,52	62,98	47,24
200	75,19	62,41	62,41
250	88,50	64,60	80,75
300	92,85	69,05	103,58

Sonuçta alunite üzerinde Cu^{2+} gideriminde çözelti derişiminin artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarı artarken % adsorpsiyon oranının da kısmen arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Cu^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi

Şekil 4.12 başlangıç çözeltisi derişiminin Cu^{2+} iyonlarının alunite üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

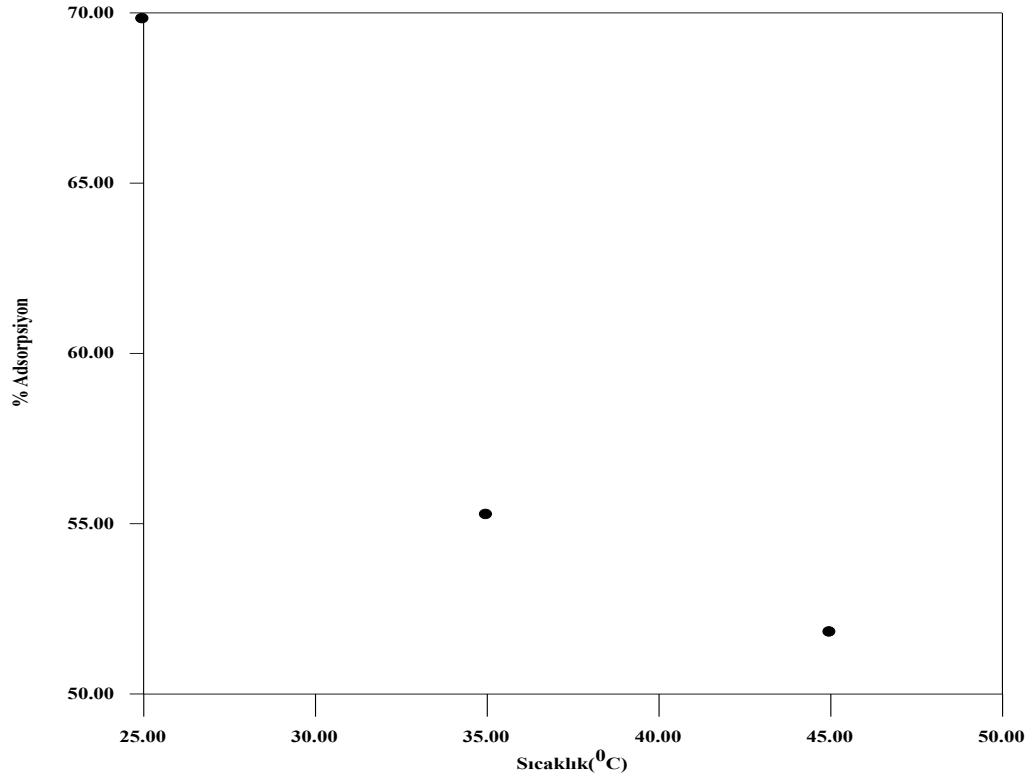
4.5. SICAKLIĞIN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Alunit üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonunda uygun sıcaklığın bulunması için 100 mg/L'lik metal çözeltilerinden 50'şer mL ve 0,1'er gram alunite alınıp farklı sıcaklıklarda çalkalandıktan sonra süzülüp çözeltilerin metal derişimi AAS'de okunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.13, 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Cd^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki

Sıcaklık (°C)	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
25	30,20	69,80	34,9
35	44,76	55,24	27,62
45	48,21	51,79	25,895

Sonuçta alunit üzerinde Cd^{2+} gideriminde sıcaklığın artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarının azaldığı belirlenmiştir.



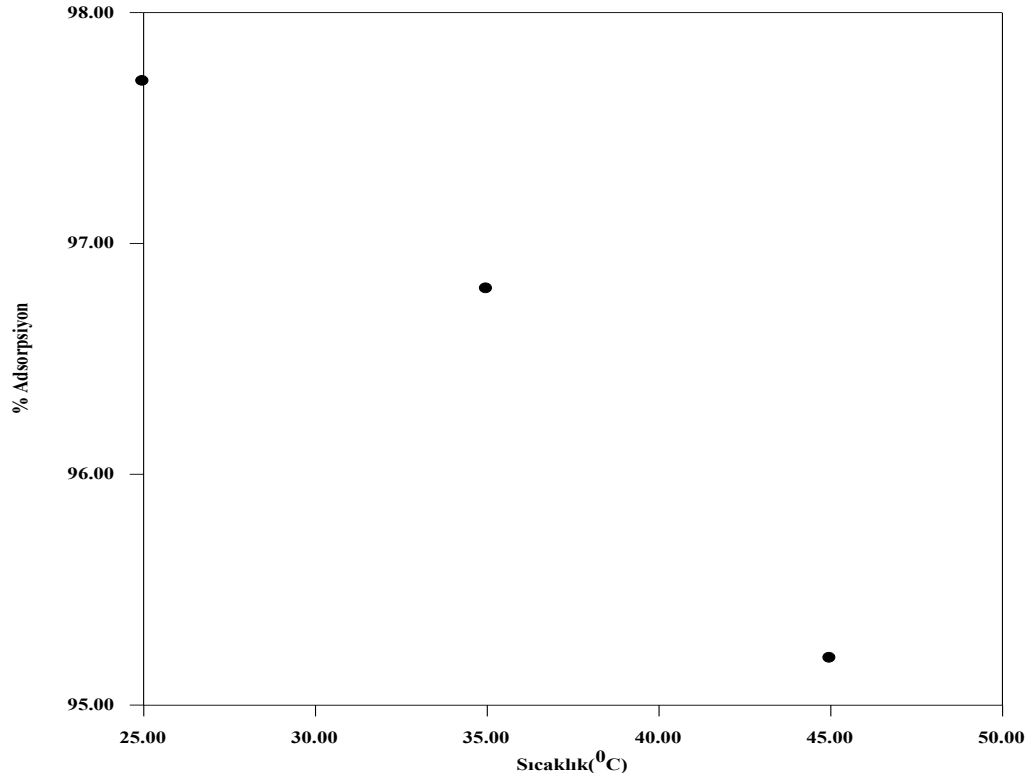
Şekil 4.13. Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.13 sıcaklığın arttırılmasının Cd^{2+} iyonlarının alunit üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

Tablo 4.14. Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki

Sıcaklık (°C)	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
25	2,3	97,7	48,85
35	3,2	96,8	48,40
45	4,8	95,2	47,6

Sonuçta alunit üzerinde Pb^{2+} gideriminde sıcaklığın artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarının azaldığı belirlenmiştir.



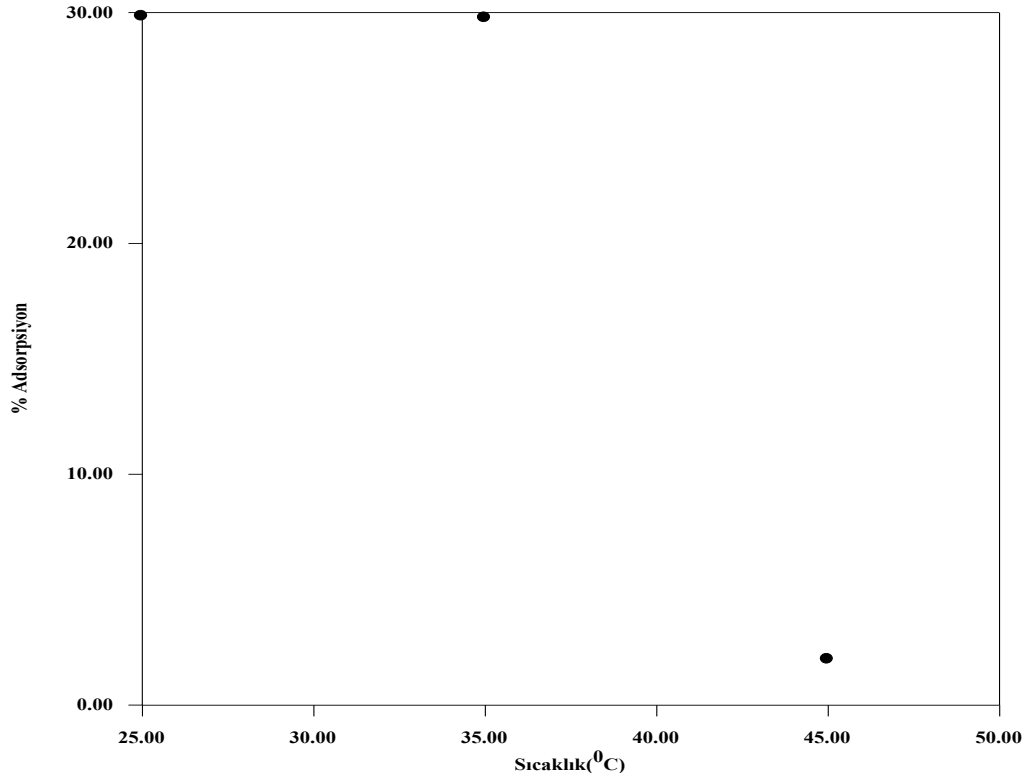
Şekil 4.14. Pb^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.14 sıcaklığın arttırılmasının Pb^{2+} iyonlarının alunite üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

Tablo 4.15. Cu^{2+} 'nin alunite üzerinde adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki

Sıcaklık (°C)	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
25	70,18	29,82	14,91
35	70,25	29,75	14,88
45	98,31	1,96	0,845

Sonuçta alunite üzerinde Cu^{2+} gideriminde sıcaklığın artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarının azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.15 sıcaklığın artırılmasının Cu^{2+} iyonlarının alunit üzerinde adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

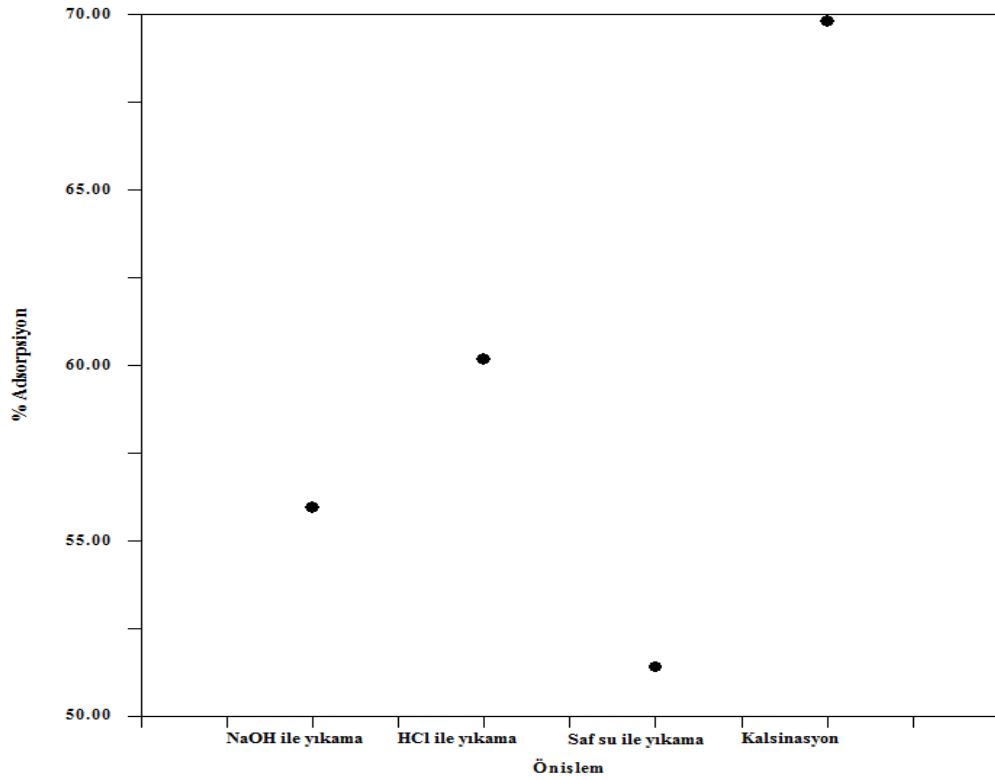
4.6. ADSORBANA UYGULANAN ÖNİŞLEMİN ADSORPSİYON ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Alunit cevherine uygulanan önışlemin etkisini incelemek için alunit 800°C 'de 3 saat kalsine edildikten sonra 0,1'er gram alunit ve 100 mg/L'lik metal çözeltilerinden 50'şer mL alınıp 250 mL'lik erlenlerde çalkalandıktan sonra süzülüp çözeltideki metal derişiminin ölçümü AAS'de yapılmıştır. Ayrıca 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH ve saf suyla yıkanmış 0,1'er gram alunit ve 100 mg/L'lik metal çözeltilerinden 50'şer mL alınıp 250 mL'lik erlenlerde karıştırıldıktan sonra süzülüp çözeltideki metal derişimleri ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.16. Cd^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önlemler arasındaki ilişki

Önilem	Dengedeki Cd^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
NaOH ile yıkama	44,06	55,94	27,97
HCl ile yıkama	39,83	60,17	30,85
Saf su ile yıkama	48,61	51,39	25,695
Kalsinasyon	30,20	69,8	34,9

Tablodan görüldüğü gibi alunit üzerinde Cd^{2+} gideriminde farklı önlemler sonucu elde edilen adsorbanın tutabileceğı metal iyonu miktarındaki değışiklik görülmektedir. En iyi giderimin kalsinasyon önleminde sonra elde edilen alunit ile sağılandığı tespit edilmiştir.

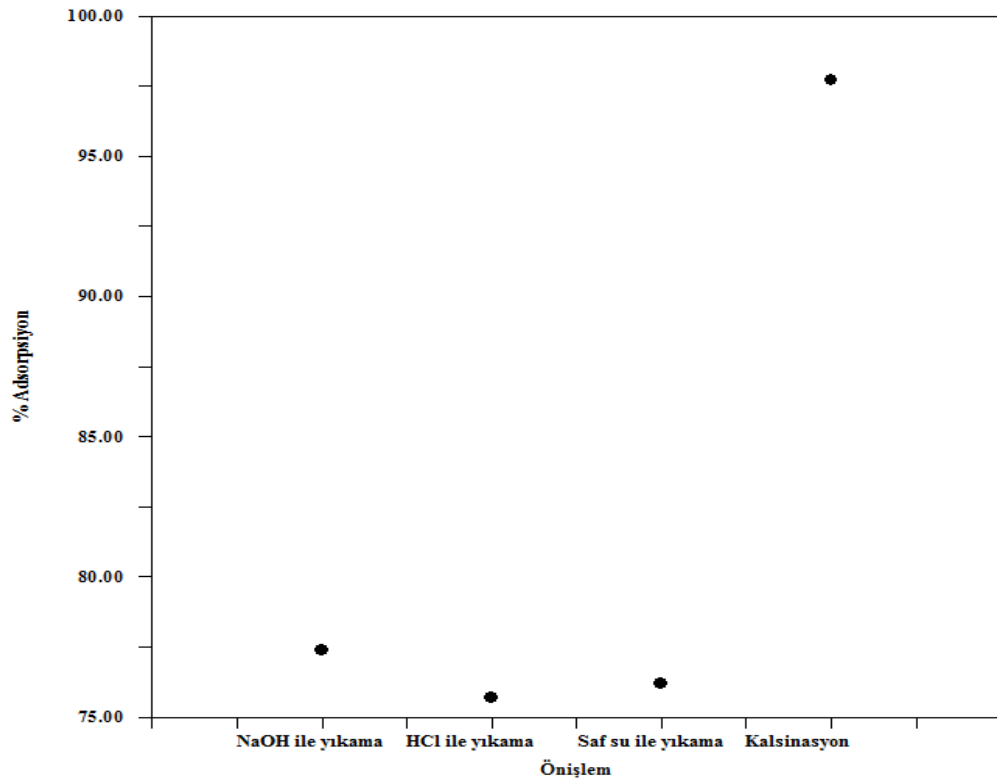


şekil 4.16. Alunit üzerinde Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi

Tablo 4.17. Pb^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önlemler arasındaki ilişki

Önleşim	Dengedeki Pb^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
NaOH ile yıkama	22,6	77,4	38,70
HCl ile yıkama	24,3	75,7	37,85
Saf su ile yıkama	23,8	76,2	38,10
Kalsinasyon	2,30	97,7	48,85

Tablodan görüldüğü gibi alunit üzerinde Pb^{2+} gideriminde farklı önlemler sonucu elde edilen adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarındaki değişiklik görülmektedir. En iyi giderimin kalsinasyon önleminde sonra elde edilen alunit ile sağlandığı tespit edilmiştir.

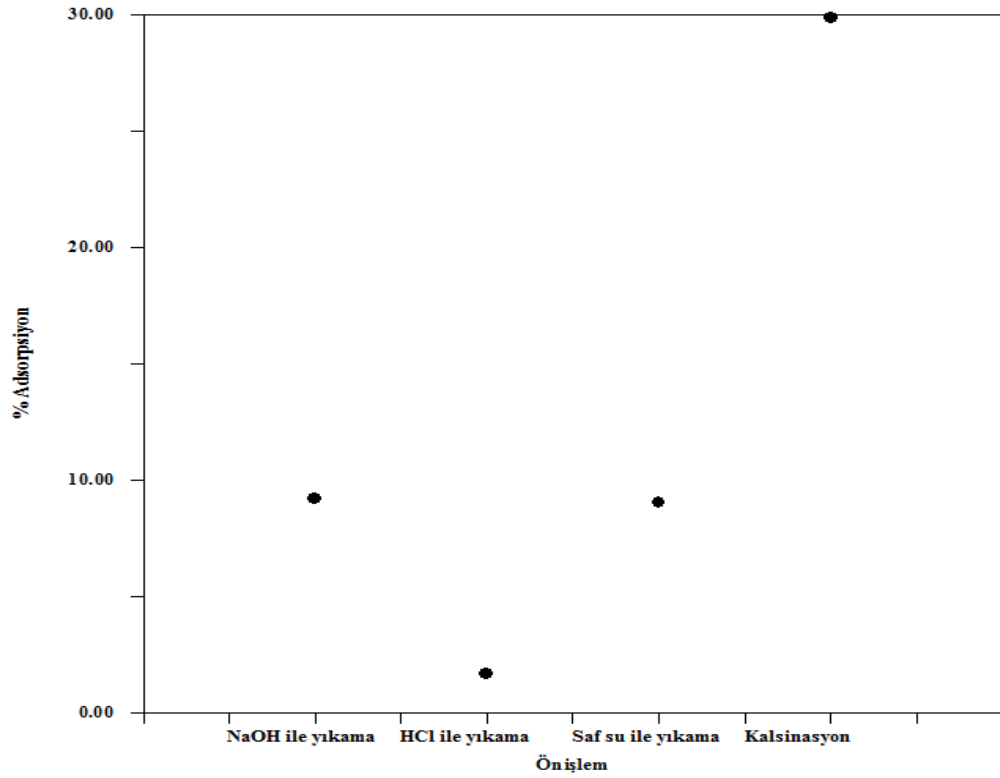


Şekil 4.17. Alunit üzerinde Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi

Tablo 4.18. Cu^{2+} 'nin alunit üzerinde adsorpsiyonu ile adsorbana uygulanan önişlemler arasındaki ilişki

Önişlem	Dengedeki Cu^{2+} derişimi(mg/L)	% Adsorpsiyon	q(mg/g)
NaOH ile yıkama	90,82	9,18	4,59
HCl ile yıkama	98,35	1,65	0,825
Saf su ile yıkama	90,96	9,04	4,52
Kalsinasyon	70,18	29,82	14,91

Tablodan görüldüğü gibi alunit üzerinde Cu^{2+} gideriminde farklı önişlemler sonucu elde edilen adsorbanın tutabileceği metal iyonu miktarındaki değişiklik görülmektedir. En iyi giderimin kalsinasyon önişleminden sonra elde edilen alunit ile sağlandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Alunit üzerinde Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunda adsorbana uygulanan önişlemlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi

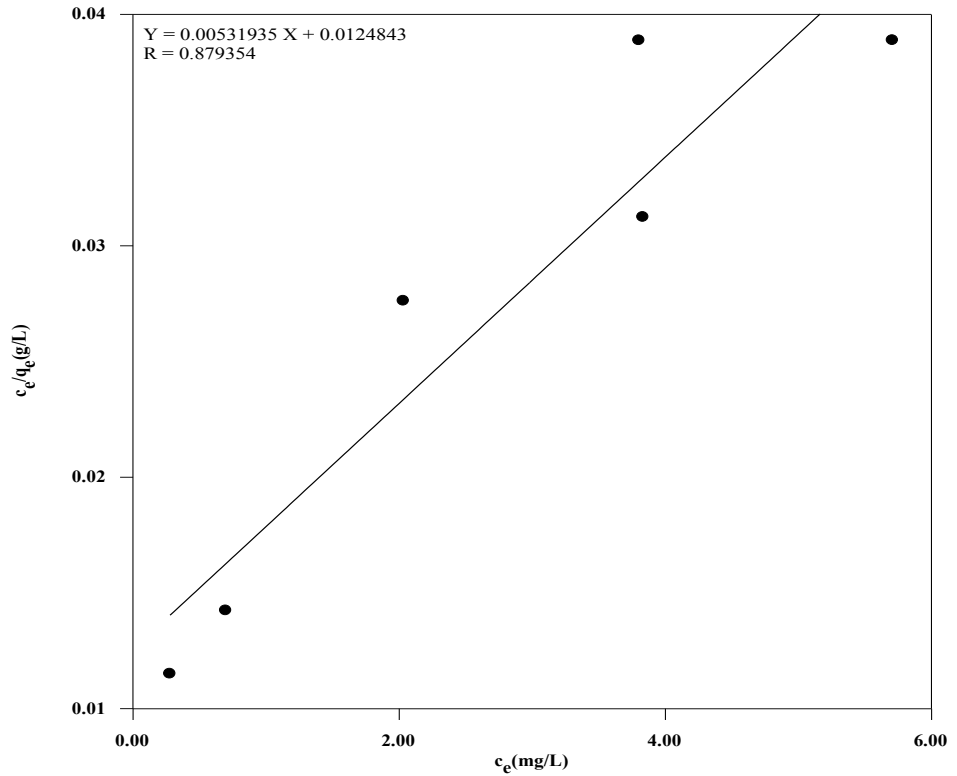
Sonuçlara bakıldığında en iyi adsorpsiyon verimine Pb^{2+} iyonlarının alunit ile giderilme çalışması sonucunda ulaşılmakta ve adsorpsiyon parametreleri de göz önüne alındığında, üç metal iyonu için de doygunluğa ulaşıldıktan sonra artan çözelti derişimi ile % adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Aynı şartlarda alunit ile metal iyonlarının

adsorplanmaları kıyaslandığında göreceli olarak $\text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ sonucuna ulaşılır. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelendiğinde üç metalde de, belirli zamana kadar adsorpsiyonun arttığı ve belli bir süre sonrasında dengeye ulaştığı gözlenmiştir. En kısa sürede dengeye ulaşılan metal Cd^{2+} olmuştur. Alunit miktarının etkisi incelendiğinde, en az alunit kullanımıyla dengeye ulaşan metallerin Cu^{2+} ve Pb^{2+} olduğu görülmektedir. pH'ın etkisine bakıldığında 5 civarındaki pH değerlerinde üç metal için de giderimin daha fazla olduğu görülmektedir. Önişlem etkisine bakıldığında üç metal için de kalsinasyon önişlemiyle başlatılan çalışmalardaki adsorpsiyon veriminin daha fazla olduğu görülmektedir. Sıcaklıktaki artış ise adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. Çalışmadaki üç metal için de uygun sıcaklığın 25°C olduğu görülmektedir.

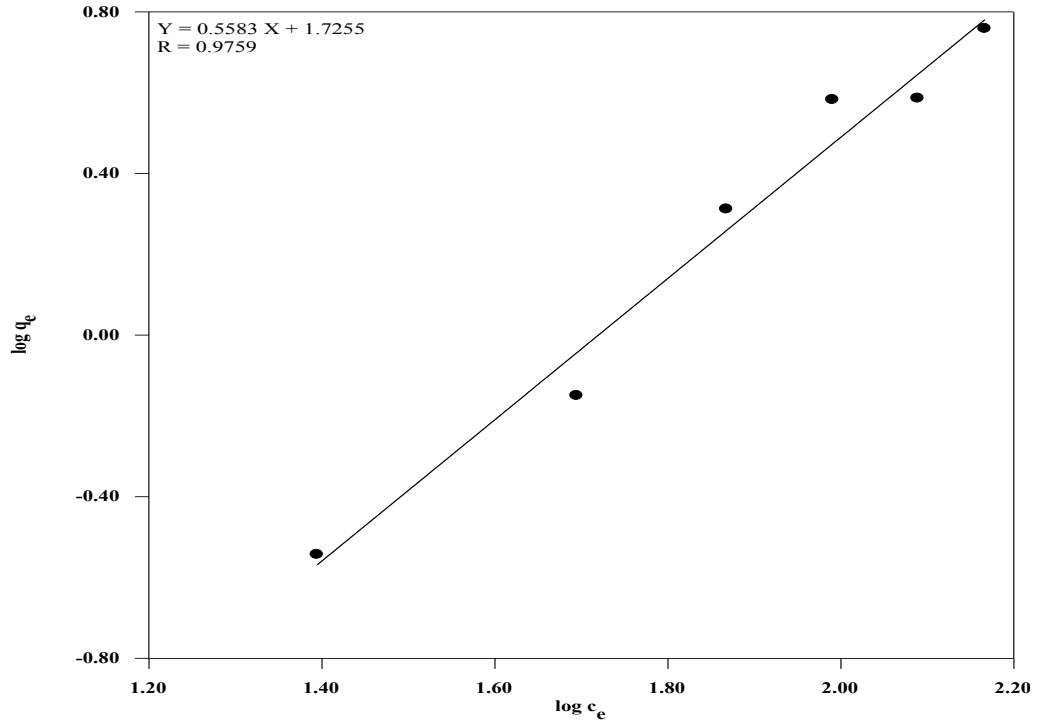
4.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

4.7.1. Alunit Üzerinde Cd^{2+} Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 4.4'de alunit üzerinde Cd^{2+} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.19 ve 4.20'da verilmiştir.



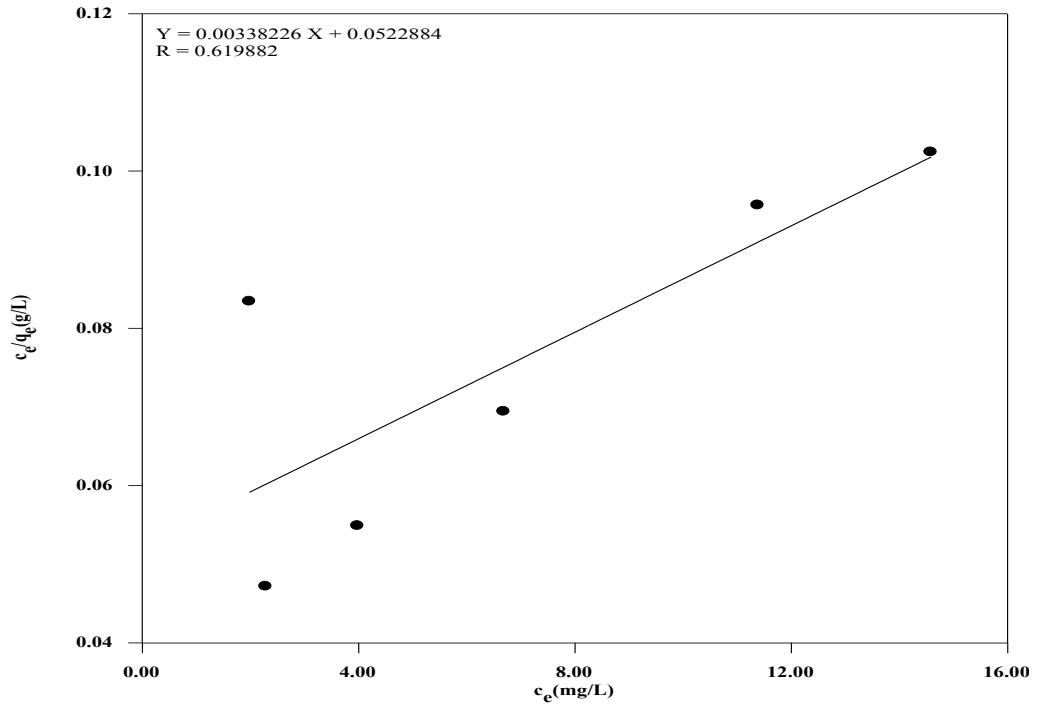
Şekil 4.19. Alunit üzerinde Cd^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi



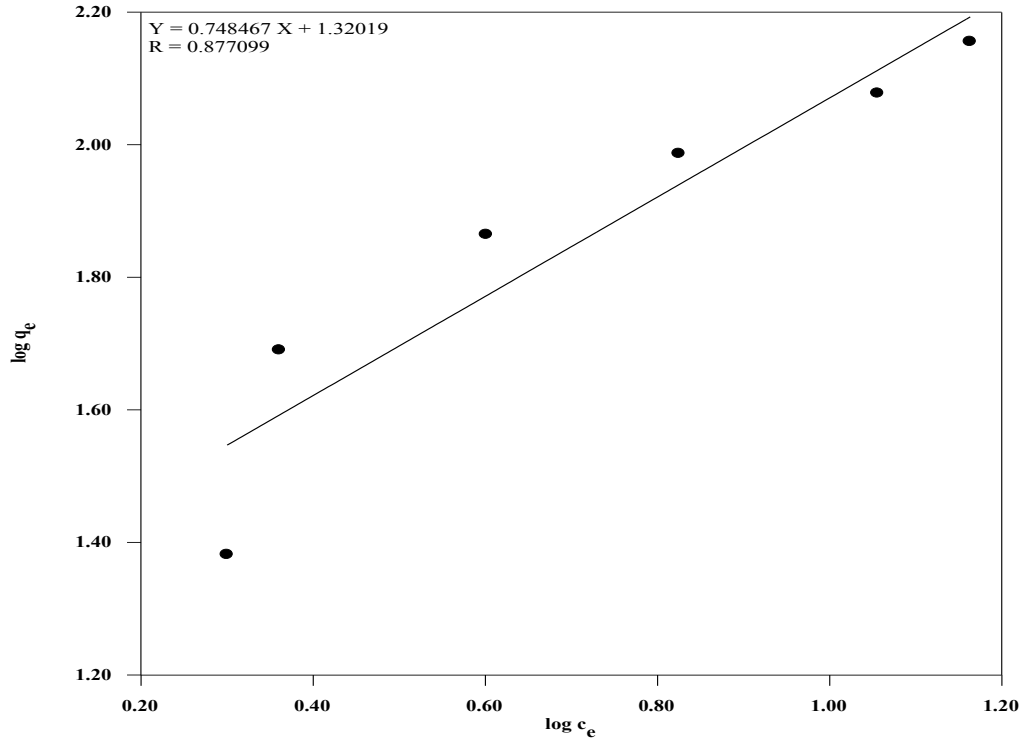
Şekil 4.20. Alunit üzerinde Cd^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi

4.7.2. Alunit Üzerinde Pb^{2+} Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 4.4’de alunite üzerinde Pb^{2+} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.21 ve 4.22’de verilmiştir.



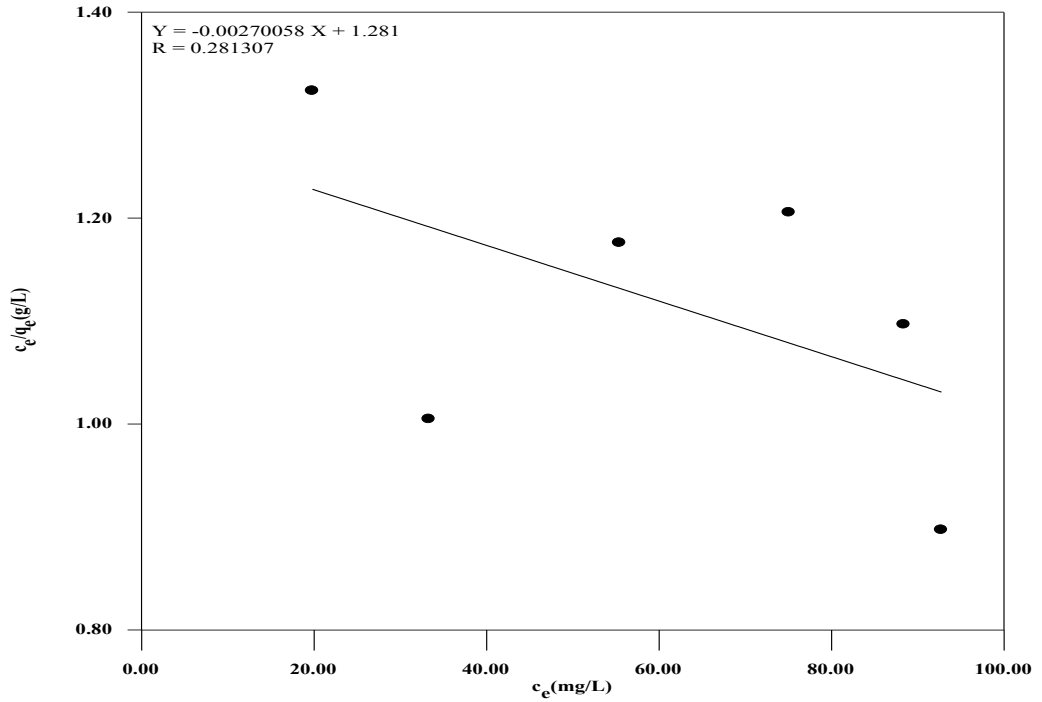
Şekil4.21. Alunit üzerinde Pb^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi



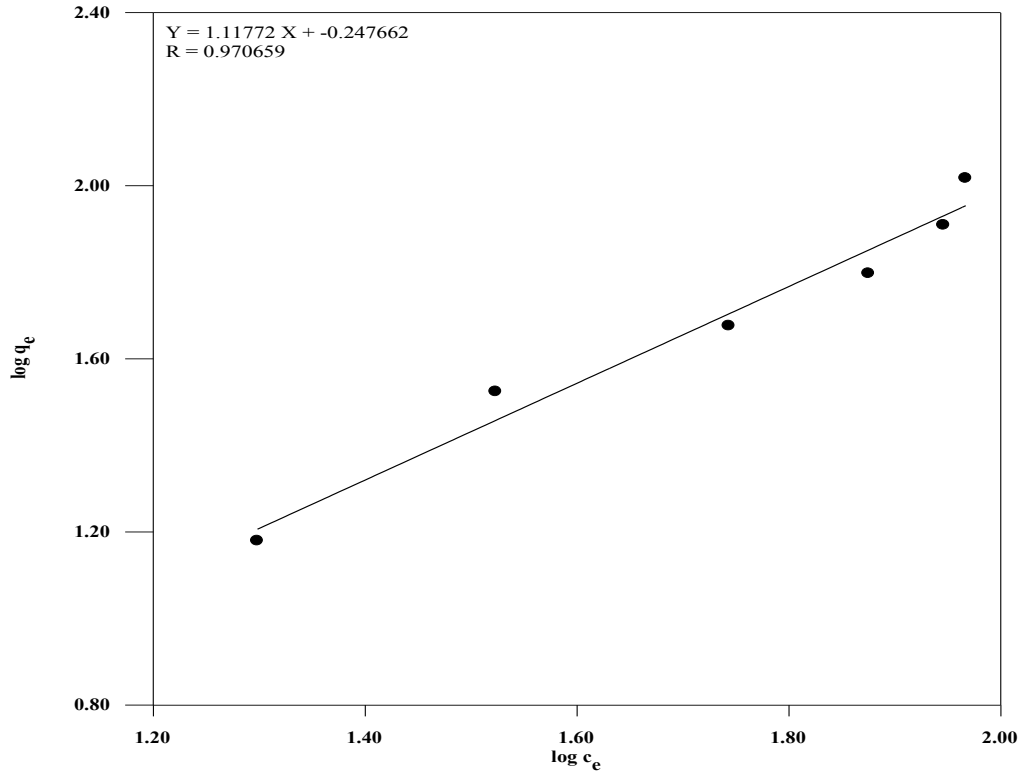
Şekil 4.22. Alunit üzerinde Pb^{2+} giderimine ait Freundlich izotermin

4.7.3. Alunit Üzerinde Cu^{2+} Adsorpsiyonuna Ait Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 4.4’de alunit üzerinde Cu^{2+} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.23 ve 4.24’da verilmiştir.



Şekil 4.23. Alunit üzerinde Cu^{2+} giderimine ait Langmuir izotermin



Şekil 4.24. Alunit üzerinde Cu^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi

Alunitle yapılan çalışmalar sonucunda Langmuir ve Freundlich modelleri için hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 4.19’da gösterilmiştir.

Tablo 4.19. Langmuir ve Freundlich İzotermi İçin Hesaplanan Korelasyon Katsayıları

R^2	İzoterm	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
	Langmuir	0,8794	0,6198	0,2813
	Freundlich	0,9759	0,8771	0,9707

Freundlich izoterm grafiklerinden hesaplanan izoterm sabitleri $1/n$ ve K_F değerleri Tablo 4.20’de gösterilmiştir. Burada; $1/n$ heterojenite faktörünü ve K_F ise deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Tablo 4.20. Freundlich İzoterm Sabitleri

Freundlich Sabitleri	Sabitler	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
	$1/n$	0,5583	0,3360	0,9707
	K_F	53,150	20,9021	0,5650

Langmuir izoterm grafiklerinden hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 4.21’de gösterilmiştir. Burada; a_L , adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabitini (L/mg), K_L , adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabitini (L/g) ve Q_{max} , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/L).

Tablo 4.21. Langmuir İzoterm Sabitleri

Langmuir Sabitleri	Sabitler	Cd²⁺	Pb²⁺	Cu²⁺
	a_L	0,424	0,0647	0,228
	K_L	80,00	19,1247	78,10
	$Q_{max}(K_L/a_L)$	188,68	295,6602	270,37

DeneySEL veriler sonucunda çizilen izoterm grafikleri incelendiğinde alunit ile kurşun(II), kadmiyum(II) ve kurşun(II) metali adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. STATIC OFFICE, Industrial Statistics Yearbook, 1990, *General Industrial Statistics*. Vol. I, United Nations.
2. U.S. GEOLOGİCAL SURVEY, Minerals Yearbook, 1991, *Area Reports International*. Vol.III, United Nations.
3. ANON, 1986, *Mineral Facts and Problems*, US Bureau of Mines, US Government Printing Office, Washington, DC.
4. MADENCİLİK ÖİK ENDÜSTRİYEL HAMMADDELER ALT KOMİSYONU DİĞER ENDÜSTRİ MİNERALLERİ ÇALIŞMA GRUBU, ÖİK Raporu, 1992, VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Endüstriyel Hammaddeler*.
5. MADENCİLİK ÖİK ENDÜSTRİYEL HAMMADDELER ALT KOMİSYONU DİĞER ENDÜSTRİ MİNERALLERİ ÇALIŞMA GRUBU, ÖİK Raporu, 1992, VI., *Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayinin Genel Değerlendirilmesi ve Yatırım Alanları*.
6. Seydişehir Alüminyum Tesisleri, *Yıllık Faaliyet Raporları*. Etibank Genel Müdürlüğü, Ankara
7. TÜİK, 1998, *Türkiye İstatistik Yıllığı*.
8. SOCIETY FOR MINING, METALLURGY, AND EXPLORATION (U.S.), 1974, *Industrial Minerals and Rocks*, 7 (2), 893-1065.
9. DİE YAYINLARI, 1991, 1992, 1993, İmalat Sanayii: *İstihdam-Ödemeler-Üretim-Eğitim*.
10. İSTANBUL KİMYEVİ MADDELER VE MAMÜLLERİ İHRACATÇILARI BİRLİĞİ, 1991, *1991 Yılı Çalışma Raporu*.
11. İSTANBUL KİMYEVİ MADDELER VE MAMÜLLERİ İHRACATÇILARI BİRLİĞİ, 1992, *1992 Yılı İstatistik Bülteni*.
12. MTA yayınları, *Dünyada ve Türkiye’de Potas*.
13. *Mining Annual Review*, 1993.
14. L.J. FROISLAND, M.L. Wouden and D.D. HARDBUCK, U.S. Bureau of Mines, United States Department of the Interior, “*Acid Sulfation of Alunite*”.
15. GLANZE, W.D., 1996, *Mosby Medical Encyclopedia*, Revised Edition. St. Louis, MO: C.V. Mosby.
16. GENEVA: International Labour Organization, 1999 Sep. *International Occupational*

Safety and Health Information Centre. *Metals*. In Basics of Chemical Safety, Chapter 7

17. LIDE, D., 1992, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition. Boca Raton, FL: CRC Press.
18. ROBERTS, J.R., 1999, *Metal Toxicity in Children*. In Training Manual on Pediatric Environmental Health: Putting It into Practice. Emeryville, CA: Children's EnvironmentalHealthNetwork(<http://www.cehn.org/cehn/trainingmanual/pdf/manual-full.pdf>).
19. DUPLER, D., 2001, *Gale Encyclopedia of Alternative Medicine, Heavy Metal Poisoning*. Farmington Hills, MI: Gale Group.
20. SMITH, S.R., JAFFE, D.M., SKINNER, M.A. , 1997, *Case Report of Metallic Mercury Injury*. *Pediatr. Emer*; 13: 114-6.
21. GOYER, R.A., 1996, *Toxic Effects of Metals: Mercury*. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, Fifth Edition. New York: McGraw-Hill.
22. CLARKSON, T.W. 1990, *Mercury: An Element of Mystery*. *N. Engl. J. Med.*; 323: 1137-9.
23. OMURA, Y., SHIMOTSUURA, Y. , FUKUOKA, A., FUKUOKA, H., NOMOTO, T., 1996, *Significant Mercury Deposits in Internal Organs Following The Removal of Dental Amalgam, and Development of Pre-cancer on The Gingiva and The Sides of The Tongue and Their Represented Organs as a Result of Inadvertent Exposure to Strong Curing Light (Used to Solidify Synthetic Dental Filling Material) and Effective Treatment: A Clinical Case Report, Along With Organ Representation Areas for Each Tooth*. *Acupunct. Electrother. Res.*; 1(2): 133-60.
24. O'BRIEN, J., 2001 May, *Mercury Amalgam Toxicity*. *Life Extension Magazine*. 7(5):43-51.Ft.Lauderdale,FL:LifeExtensionFoundation(http://www.lef.org/magazine/mag20_01/may2001_report_mercury_1.html)[Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2011].
25. GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999 Jun. *ToxFAQs™ for Aluminum*. CAS 7429-90-5.Atlanta.
26. D.C.: International Food Information Council Foundation.Anon. 1993 Sep-Oct., *Alzheimer's and Aluminum: Canning The Myth*. Food Insight, Washington.
27. BERKEM A.R., BAYKUT S., 1994, *Fizikokimya*, 2.Baskı, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
28. esperia.iesl.forth.gr/~ujonas/Master.../lecture_IntroSurfChem_1e.pdf [Ziyaret Tarihi: 27 Mart 2011].

29. DOĞAN, N., 2005, “*Ağır Metal Gideriminde Tarımsal Atık Kullanımı*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
30. OZCAN, A., ÖNCÜ, E.M., ÖZCAN, A.S., 2006, “*Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solutions Onto DEDMA-Sepiolite*”, J. of Hazardous Materials, vol. 129. 129,(1-3),244-252
31. DONAT, R., AKDOĞAN, A., ERDEM, E. , CETİSLİ, H., 2005, “*Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} Adsorption Onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions*”, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 43-52
32. WEBER, J.W., 1972, “*Physicochemical Processes For Water Quality Control*”, John Wiley & Sons, Inc. New York.
33. <http://www.xamplified.com/adsorption-isotherm/> [Ziyaret Tarihi: 16 Nisan 2011]
34. MALL, I., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N. K., MISHRA, I.M., 2005, “*Adsorptive Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses*”
35. WESTALL J.C., ZACHARY J.L., MOREL F.M.M., 1976, MINEQL, *Technical Note* 18, R.M Parson Laboratory, M.I.T., Cambridge, MA.
36. FILIUS A., STRECK T., RICHTER J., 1998, *Cadmium Sorption and Desorption in Lined Topsoils as Influenced by pH; Isotherms and Simulated Leaching*, J. Environ. Qual. , 27, 12-18
37. APAK R., 1997, *Analitik Kimyada Metal Adsorpsiyonu-I Dersi Ders Notları*, İ.Ü.Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Avcılar, İstanbul.
38. VIJAYARAGHAVAN, K., PADMESH, T.V.N., PALANIVELU, K., VELAN, M., 2006, “*Biosorption of Nickel(II) Ions onto Sargassum Wightii: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models*”, Journal of Hazardous Materials, B 133, 304-308.
39. HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. *Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ion Onto Tree Fern*. Process Biochem., 39:759-763.
40. SAWYER, C. N., MCCARTY P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
41. CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002a. Reuse of Activated Sludge Biomass: *I. Removal of Basic Dyes From Wastewater by Biomass*. Process Bio., 37:595-600.
42. KESKİNKAN, O., GÖKSE, M. Z. L., YÜCEER, A., BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C. F., 2003. *Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (Myriophyllum spicatum)*. Process Biochem., 39(2):179-183.

43. BAŞIBÜYÜK, M. and FORSTER, C. F, 2003. *An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System*. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
44. WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUATRACHUE, M.,UPATHAM, E. S., 2003. *Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (Spirodela polyrrhiza)*. *Environmental Pollution*, 125:385-392.
45. TÜNAY, O., KABDAŞLI, 1996. *I. Fiziksel Kimya*, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul,168s.
46. DAKIKY, M., KHAMIS, M., MANASSRA, A., MER'EB, M., 2002. *Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents*. *Advances in Environ. Res.*, 6:533-540.
47. NOLLET, H., ROELS, M., LUTGEN, P., VAN DER MEEREN, P., VERSTRAETE, W.,2003. *Removal Of PCBs From Wastewater Using Fly Ash*, *Chemosphere*, 53:655-665.
48. AKSU, Z., 2002. *Determination Of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38:89-99.
49. D. ARDA, J. HIZAL, R. APAK, *Surface complexation modeling of uranyl(II) adsorption onto kaolinite-based clay minerals using FITEQL3.2*, *Radiochim. Acta*, 94 (2006) 835-844
51. <http://teknolojishow.com/forum/31-enstrumantel-analiz/185-atomik-absorpsiyon-spektroskopisi--aas-.html> [Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2011].
51. ESİN Ş., 2007, *Alunit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, E.O.Ü. Fen Bil. Ens., 42-56s.
52. ELÇİ, L., 1983, *Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini*, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü. Fen Bil. Ens., 96s.
53. BAĞ, H., 1995, *Sepiolit Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini*, Doktora Tezi, Gazi Ü. Fen Bil. Ens., 62s.
54. <http://www.msxlabs.org/forum/kimya/218974-atomik-absorbsiyon-spektroskopisi-aas.html#ixzz1SCNwgikO> [05 Mart 2011].
55. SPEKTROSKOPİ YAZ OKULU, 1988, KTÜ, Trabzon
56. FATİH K., 2006, *Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Adsorpsiyon Spektrometresiyle Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, K.S.İ.Ü. Fen Bil. Ens.,68s.

57. M.HİLMİ EREN, 17 Ekim 2003 , 04 - 98 – 3636 *Enstrümantel Analiz II Lab, DENEY RAPORU “IR Spektrofotometresi ile Analiz (9 No'lu deney)”*
58. ALKMAN, S., 1980, *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında(HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Beytepe, Ankara.
59. MARRODINEANU, R. AND BOITEUX, H., 1965, *Flame Spectroscopy*, Willley, New York.
60. <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf> [Ziyaret Tarihi: 09 Mayıs 2011]

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul’da doğdum. 2003 yılında Örfi Çetinkaya Süper Lisesi’nden mezun oldum. Lisansımı Süleyman Demirel Üniversitesi’nde Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde 2008 yılında tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans çalışmama başladım. 2011 yılı Ekim ayında yüksek lisans çalışmalarımı tamamladım.