

**AMİNOMETİL PİRİDİN FONKSİYONEL GRUPLARINI İÇEREN
POLİMERİK PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE
ARSENİK(V) İYONLARININ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**PREPARATION OF AMINOMETHYL PYRIDINE FUNCTIONAL
GROUPS CONTAINING POLIMERICPARTICLES AND
INVESTIGATION OF THEIR ARSENIC(V) ADSORPTION
PROPERTIES**

KEMAL MULLAOĞLU

PROF. DR. CENGİZ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

KEMAL MULLAOĞLU' nun hazırladığı “**Aminometil Piridin Fonksiyonel Gruplarını İçeren Polimerik Partiküllerin Hazırlanması Ve Arsenik(V) İyonlarının Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Başkan

.....

Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

Danışman

.....

Prof. Dr. Bekir SALİH

Üye

.....

Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Üye

.....

Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/08/2015

Kemal MULLAOĞLU

ÖZET

AMİNOMETİL PİRİDİN FONKSİYONEL GRUPLARINI İÇEREN POLİMERİK PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE ARSENİK(V) İYONLARININ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KEMAL MULLAOĞLU

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. CENGİZ KAVAKLI

AĞUSTOS 2015, 76 sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden As(V) iyonlarını uzaklaştırmak için klorometil polistiren partikülleri (CM-PS) 4-aminometil piridin (4-AMP) ile modifiye edilerek 4-AMP-PS adsorbent partikülleri hazırlanmıştır. En uygun modifikasyon koşullarını belirlemek için reaksiyon sıcaklığı ve 4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polistiren yüzeyindeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) modifikasyon verimine etkisi incelenmiştir. Geliştirilen 4-AMP-PS partiküllerinin kimyasal yapısı element analizi, FTIR, TGA, SEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesine pH etkisi, temas süresi, başlangıç derişiminin etkisi, girişim yapan anyonların etkisi ve iyonik şiddetin etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. pH 4-7 arasında 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin yüzeyine yalancı ikinci derece kinetik model üzerinden adsorpladığını göstermiştir. As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin yüzeyine adsorplanmasının 16 saatte dengeye geldiği tespit edilmiştir. As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin yüzeyine tutunma mekanizmasının açıklamak için deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm model denklemlerine uygulanmıştır. As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin yüzeyine tutunma mekanizmasının tek katman Langmuir modeline uygun olarak

adsorplandığını tespit edilmiştir. Langmuir modeline göre 4-AMP-PS partiküllerinin maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 16.78 mg As(V)/g olduğu tespit edilmiştir. As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerine adsorpsiyonuna girişim yapan anyonların etkinlik sırasını $Cl^- > PO_4^{3-} > NO_3^- > SO_4^{2-}$ şeklinde bulunmuştur. İyonik şiddetin 0.001 M NaCl' den 0.1M NaCl' e artması ile 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda azalma olduğu gözlenmiştir. 4-AMP-PS partiküllerin As(V) iyonları için tekrar kullanılabilir oldukları % 3 HNO₃ ile 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik(V), arsenik adsorpsiyonu, polistiren, polimerik adsorbent, ICP-MS.

ABSTRACT

PREPARATION OF AMINOMETHYL PYRIDINE FUNCTIONAL GROUPS CONTAINING POLIMERIC PARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR ARSENIC(V) ADSORPTION PROPERTIES

KEMAL MULLAOĞLU

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. CENGİZ KAVAKLI

AUGUST 2015, 76 pages

In this study, 4-AMP-PS adsorbent particles were prepared by modifying chloromethyl polystyrene particles (CM-PS) with 4-aminomethyl pyridine (4-AMP) to remove As(V) ions from aqueous solutions. To obtain optimum modification conditions, effect of reaction temperature and the molar ratio between 4-aminomethyl pyridine functional groups and chlorine atoms on the surface of polystyrene (4-AMP/Cl) on the modification reaction efficiency was examined. Novel 4-AMP-PS particles were characterized by elemental analysis, FTIR, TGA, and XPS. Effect of solution pH, contact time, initial concentration, interfering anions and ionic strength on As (V) ions adsorption capacity by 4-AMP-PS particles were studied in batch system. It is observed that As(V) adsorption capacities by 4-AMP-PS particles in the range of pH 4-7 was constant. Kinetic studies showed that the As(V) ions adsorption onto the 4-AMP-PS particles surface follows a the pseudo-second-order kinetic model. It was found that As (V) ions adsorption onto the surface of 4-AMP-PS particles was reached in equilibrium state at 16 hours. To explain the As(V) adsorption mechanism onto the 4-AMP-PS particles, experimental adsorption values were applied to Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model equations. It is found that As(V) adsorption mechanism

onto the 4-AMP-PS particles surface obey the single layer Langmuir adsorption model. According to the Langmuir model, maximum theoretical adsorption capacity of 4-AMP-PS particles is 16.78 mg As(V)/g. The order of potential interfering effect of anions on As(V) adsorption by the 4-AMP-PS particles is: $\text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. With increase in ionic strength from 0.001 M NaCl to 0.1 M NaCl, a decreased in As(V) adsorption onto the 4-AMP-PS particles was observed. 4-AMP-PS particles have reusability for As(V) ion adsorption with 3% HNO_3 which is found 5 successive adsorption-desorption cycles.

Keywords: Arsenic(V), arsenic adsorption, polystyrene, polymeric adsorbents, ICP-MS.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle desteğini benden esirgemeyen ve çalışma ortamı sağlayan tez danışmanı hocam Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI' ya en içten saygılarımla teşekkür ederim.

Çalışma grubumuzun sorumlu hocalarından Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI' ya yüksek lisansım boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaştığı için teşekkür ederim.

Çevre Analiz Laboratuvarı sorumlusu hocam Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU' na laboratuvar imkanlarını bana açtığından dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca yanımda olan değerli arkadaşlıklarım Süleyman Gökçe OZAN' a, Funda YILDIRIM SAÇAK' a, Ufuk SAÇAK' a, Soner AKYÜZ' e ve Deniz DENİZCAN' a teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı Bayram POYRAZ' a ve Okan İÇTEN' e teşekkür ederim.

Laboratuvardaki çalışma arkadaşlarım Esra GÖKOĞLU' na, Burcu OKYAY' a, Serhad TİLKİ' ye ve Fulya ÖZMEN ATILGAN' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans boyunca arkadaşlıklarıyla yanımda olan Selin UYAR' a ve Beyza HAZNEDAR' a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her anlamda beni destekleyip yanımda bulunan aileme teşekkür kelimesi yetersiz kalsa da teşekkür ederim.

Tanıdığım andan itibaren tüm samimiyetiyle hep yanımda olup en zor anlarımda yüzümü güldüren Selda DEMİR' e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Arseniğin Kimyasal Özellikleri	3
2.2. Arseniğin Çevresel Etkisi.....	4
2.3. Arseniğin İnsan Sağlığına Etkileri.....	7
2.4. Sudan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri.....	8
2.4.1. Kimyasal Çöktürme	9
2.4.1.1. Hidroksitleri Halinde Çöktürme	9
2.4.1.2. Sülfürleri Halinde Çöktürme.....	10
2.4.1.3. Şelatlaştırıcılarla Çöktürme	10
2.4.2. Adsorpsiyon	11
2.4.2.1. Aktifleşmiş Karbon Adsorbentler	12
2.4.2.2. Karbon Nanotüp Adsorbentler	12
2.4.2.3. Düşük Maliyetli Adsorbentler	13
2.4.2.4. Biyoadsorbentler	13
2.4.3. Membran Filtrasyon	13
2.4.3.1. Ultrafiltrasyon	13

2.4.3.2.	Ters Ozmoz	14
2.4.3.3.	Nanofiltrasyon	14
2.4.3.4.	Elektrodiyaliz	15
2.4.4.	Koagülasyon ve Flokülasyon Yöntemi	15
2.4.5.	Suda Yüzdürme	16
2.4.6.	Elektrokimyasal.....	16
2.4.7.	İyon Değişirme	17
2.4.7.1.	İyon Değişirici Malzemelerin Sınıflandırılması	18
2.4.7.2.	İyon Değişirici Polimerik Adsorbentler	20
2.4.8.	Sulardan Arsenik Uzaklaştırılması İçin Yaygın Olarak Kullanılan Polimerik Reçineler.....	24
2.4.8.1.	Metal İyonu Yüklenmiş Polimerler	24
2.4.8.1.1.	Fe(III)-Reçineler	26
2.4.8.1.2.	Cu(II)-Reçineler.....	27
2.4.8.1.3.	Zr(IV)-Reçineler.....	27
2.4.8.1.4.	Ce(IV)-Reçineler	27
2.5.	Kütle Spektrometrisi	27
2.5.1.	Kütle Spektrometresinin Çalışma Prensibi	28
2.5.2.	İyon Kaynakları	29
2.5.3.	Kütle Ayırıcıları.....	31
2.5.4.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi	32
2.5.4.1.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi İle Yapılan Analizlerde Sıkça Karşılaşılan Sorunlar	33
2.5.4.1.1.	Atomik Girişimler	34
2.5.4.1.2.	Poliatomik Girişimler	34
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35

3.1.	Kullanılan Kimyasallar	35
3.2.	Kullanılan Cihazlar	35
3.2.1.	Karakterizasyon	35
3.2.1.1.	FTIR Karakterizasyonu.....	35
3.2.1.2.	TGA Karakterizasyonu	35
3.2.1.3.	Element Analizi.....	36
3.2.1.4.	SEM Analizi	36
3.2.1.5.	XPS Analizi.....	36
3.2.2.	Arsenik Örneklerinin Hazırlanması.....	36
3.2.3.	ICP-MS ile Arsenik Analizi	36
3.3.	4-AMP-PS Partiküllerinin Hazırlanması.....	38
3.3.1.	Modifikasyon Reaksiyonun Optimizasyonu.....	38
3.4.	4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonunda Kullanılması.....	39
3.4.1.	4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	39
3.4.2.	As(V) İyonlarının 4-AMP-PS Partiküllerine Adsorpsiyon Kinetiği	40
3.4.3.	4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	41
3.4.4.	4-AMP-PS Partiküllerinin Arsenik Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonlar	42
3.4.5.	4-AMP-PS Partiküllerinin Arsenik Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi.....	43
3.4.6.	4-AMP-PS Partiküllerinden Desorpsiyon Çalışmaları	43
3.4.7.	4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu için Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	44
3.4.8.	4-AMP-PS Partikülleri ile Çeşme Suyunda Arsenik Adsorpsiyonu....	44
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1.	4-AMP-PS Partiküllerinin Hazırlanması.....	45

4.1.1. Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu	45
4.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin Karakterizasyonu	46
4.2.1. FTIR Analizleri	46
4.2.2. TGA Analizleri	49
4.2.3. SEM Analizleri	50
4.2.4. XPS Analizi	51
4.2.4.1. As(V) Adsorpsiyon Mekanizması	54
4.3. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu	55
4.3.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	55
4.3.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	56
4.3.3. As(V) İyonlarının 4-AMP-PS Partiküllerine Adsorpsiyon Kinetiği	57
4.3.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	58
4.3.5. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu İçin İzotermine Belirlenmesi	59
4.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri	61
4.4.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi	61
4.4.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi	61
4.5. 4-AMP-PS Partiküllerinin Desorpsiyon Çalışmaları	62
4.5.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Desorpsiyonu için HNO ₃ Miktarının Belirlenmesi	62
4.6. 4-AMP-PS Partiküllerinin Tekrar Kullanılabilirliği	63
4.6.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin Çeşme Suyu Ortamında As(V) Adsorpsiyonu	64
4.7. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması	65

5. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. As(V)' in pH' a bağlı olarak sulu ortamda oluşturduğu türler.....	6
Şekil 2.2. As(III)' ün pH' a bağlı olarak sulu ortamda oluşturduğu türler	6
Şekil 2.3. İyon değişimindeki stokiometrik oran	18
Şekil 2.4. İyon değiştirici malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması ve bazı örnekleri.....	18
Şekil 2.5. Çapraz bağlı kopolimer ile stirenik sülfonik asit reçine eldesi	21
Şekil 2.6. Kondenzasyon polimerizasyonu ve amin grupları ile modifikasyon işlemi ile zayıf ve kuvvetli baz anyon değiştirici eldesi	22
Şekil 2.7. Polistiren modifikasyon yöntemleri.....	23
Şekil 2.8. Fosforik asit grupları içeren RGP reçinesinin yapısal formu.	24
Şekil 2.9. Fonksiyonelleştirilmiş polimer sentezi	26
Şekil 2.10. Kütle spektrometresinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.11. Dört kutuplu kütle ayırıcısının şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.12. ICP-MS'in şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.1. As analizlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 3.2. 4-AMP-PS partiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi.	38
Şekil 4.1. Klorometil polistiren partiküllerin yüzeyine 4-aminometil piridin modifikasyonu için sıcaklık etkisi.	45
Şekil 4.2. 4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) yapıya bağlanan N miktarına etkisi.	46
Şekil 4.3. CM-PS, 4-AMP ve 4-AMP-PS'nin FTIR spektrumları.....	48
Şekil 4.4. 4-AMP-PS ve CM-PS' nin TGA termogramları.....	50

Şekil 4.5. CM-PS' nin 7 keV 315 büyütmedeki görüntüsü, CM-PS' nin 10 keV 6000 büyütmedeki görüntüsü, 4-AMP-PS'nin 7 keV 230 büyütmedeki görüntüsü ve 4-AMPS'nin 10 keV 6000 büyütmedeki görüntüsü.	51
Şekil 4.6. CM-PS, 4-AMP-PS ve As(V)-4-AMP-PS'nin XPS spektrumları	53
Şekil 4.7. 4-AMP-PS ve As(V)-4-AMP-PS'nin N 1s XPS spektrumları	54
Şekil 4.8. As(V) Adsorpsiyonuna pH etkisi.....	56
Şekil 4.9. 4-AMP-PS partiküllerinin % As(V) uzaklaştırma miktarının süreye karşılık grafiği.....	56
Şekil 4.10. Yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.	57
Şekil 4.11. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	58
Şekil 4.12. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi.	59
Şekil 4.13. Langmuir ve Freundlich İzoterm grafikleri.	60
Şekil 4.14. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna anyon etkisi.	61
Şekil 4.15. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.	62
Şekil 4.16. HNO ₃ miktarının % Desorpsiyona etkisi.....	63
Şekil 4.17. 4-AMP-PS partiküllerinin tekrar kullanılabilirliği.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. En yaygın olarak bilinen arsenik türleri	4
Çizelge 2.2. Kimyasal çöktürme yöntemleriyle uzaklaştırılan bazı metal iyonların uzaklaştırılma miktarları.....	11
Çizelge 2.3. Karbon Nanotüplerle ilgili yapılmış çalışmalar.	12
Çizelge 2.4. Ultrafiltrasyon yöntemleri ile yapılmış çalışmalar.	14
Çizelge 2.5.RO ve NF ile yapılmış çalışmalar.....	15
Çizelge 2.6. Elektrokimyasal yöntemlerin karşılaştırılması.	16
Çizelge 2.7. İyon değiştirici malzemelerin farklı şekillerde sınıflandırılması.....	19
Çizelge 2.8. İyon değiştirici malzemelerin kuvvetlerine göre sınıflandırılması.	20
Çizelge 2.9. Stirenin şelatlaştırıcı gruplarla kullanımı	24
Çizelge 3.1. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri.	37
Çizelge 4.1. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki atomların bileşimi	52
Çizelge 4.2. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki atomların bağlanma enerjileri.	52
Çizelge 4.3. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.....	58
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.	60
Çizelge 4.5. As(V) adsorpsiyonu için literatürde kullanılan adsorbent malzemeler.	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ppb	Milyarda bir (parts per billion)
ppm	Milyonda bir (parts per million)
µg	Mikrogram
g	Gram
mg	Miligram
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
L	Litre
dk	Dakika
eV	Elektronvolt
µS	Mikrosiemens
cm	Santimetre
rpm	Dakikada devir sayısı (revolution per minute)
mmol	Milimol
M	Molar

Kısaltmalar

ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrofotometresi
USEPA	A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (Enviromental Protection Agency)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
EC	Avrupa Birliği
AK	Aktifleştirilmiş Karbon Sorbentler
KNT	Karbon Nanotüpler
ÇKKNT	Çok Katlı Karbon Nanotüpler
UF	Ultrafiltrasyon

MEUF	Misel Destekli Ultrafiltrasyon (Micellar Enhanced Ultrafiltration)
PEUF	Polimer Destekli Ultrafiltrasyon (Polimer Enhanced Ultrafiltration)
RO	Ters osmoz
NF	Nanofiltrasyon
ED	Elektrodiyaliz
PAC	Polialüminyumklorit
PFS	Poliferriksülfat
PAM	Poliakrilamid
DAF	Çözünmüş Hava ile Suda Yüzdürme
EC	Elektrokoagülasyon
EF	Elektroyüzdürme
EDTA	Etilen diamin tetrasetik asit
DVB	Divinilbenzen
EI	Elektron Bombardımanlı İyonlaştırma
CI	Kimyasal İyonlaştırma
PI	Foto İyonlaştırma
CCT	Çarpışma Hücresi Teknolojisi (Collision Cell Technology)
DMF	Dimetil Formamit
KBr	Potasyum bromür
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
PFA	Perfloro Alkoksi
4-AMP	4-aminometil piridin
4-AMP-PS	4-aminometil piridin modifiye edilmiş klorometil polistiren
CM-PS	Klorometil Polistiren

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzde çoğunlukla insan kaynaklı, artan nüfus ve endüstriyel büyüme gibi sebeplerle gittikçe endişe veren boyutlara ulaşmaktadır. Çevre kirliliği; toprak, su ve hava kirliliği olarak incelenebilir. Çevre kirliliğindeki endişe verici artış en fazla su kirliliği şeklinde görülmektedir. Sudaki kirlilikler, organik ve inorganik kirleticiler olarak ikiye ayrılır. Organik kirleticilerin büyük bir bölümü sudaki canlılar tarafından yaşam döngüsü içerisinde ortamdan uzaklaştırılabilir. Ancak inorganik kirleticilerin bu şekilde uzaklaştırması gerçekleştirilemez. İnorganik kirleticilerin; ağır metal iyonlarının, insanlarda ve hayvanlarda çeşitli hastalıklara neden olabildiği iyi bilinmektedir. Ağır metal iyonları, biyolojik ve termal olarak parçalanabilir olmamaları nedeniyle doğada kolayca birikirler ve besin zincirinde yukarıya çıktıkça birikim toksik seviyelere çıkmaktadır. Ağır metallerin biyolojik sistemlerde birikme eğiliminden dolayı sulardaki düşük derişimlerdeki ağır metal iyonları canlı hayatını tehdit edebilmektedir. Ağır metallerin düşük derişimleri bile sağlık konusunda risk unsuru olduğundan sürekli olarak takip altında tutulmalıdır.

İnorganik kirleticiler arasında arseniğin yeri büyüktür. Arsenik yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan 20. element iken deniz sularında en yaygın olarak bulunan 14. elementtir [1]. Arsenik kirliliğine cevher arama, fosil yakıt tüketimi, tarımda kullanılan pestisit ve endüstriyel atık gibi insan kaynaklı etkiler yadsınamayacak seviyelerde etki etmektedir. İnsan kaynaklı arsenik kirlenmesinin yanı sıra çevresel kaynaklı arsenik kirlenmesi de oluşmaktadır. Toprak erozyonu, kayaçlardan çözünme gibi doğal sebeplerle her yıl okyanus sularına 612×10^8 ile 2380×10^8 gram arasında arseniğin çözünmüş ya da askıda bir şekilde karıştığı tahmin edilmektedir [2].

Sentetik polimerik adsorbanlar, partiküller, içi boş elyaf, lif gibi farklı fiziksel formlarda kolaylıkla hazırlanabilir. Daha sonra bu adsorbent karboksil, hidroksil ve amin gibi belirli fonksiyonel grupları içeren adsorbent elde etmek amacıyla gövde polimer yapısı içine çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile kolayca değiştirilebilir. Araştırma çalışmaları, amin gruplarını içeren adsorbentlerin, sulu çözeltilerinden, hem As(V) ve Cr(VI) gibi anyon formunda (asidik pH değerlerinde elektrostatik etkileşimler yoluyla) hem de Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} gibi

katyon formunda (bazik pH değerlerinde koordinasyon etkileşimlerle) kirletici maddelerin uzaklaştırılması için en etkili fonksiyonel gruptan biri olduğunu göstermektedir. Literatürde arsenik uzaklaştırılması için ticari polimer Diaion WA 20 (primer ve sekonder amin grupları içeren) ve Diaion WA 30 (tersiyer amin grupları içeren zayıf bazik anyon değiştiriciler) [3], primer amin grupları içeren zayıf bazik fiber adsorbentler [4], nano partiküller [5], amin grupları içeren silika jel [6] ve modifiye edilmiş karbon nanotüp gibi [7] birçok farklı türde adsorbent malzeme kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında en önemli polimerik adsorbent malzemelerden biri olan ve yaygın uygulama alanı bulunan klorometil polistiren destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu çalışmada, zayıf baz özelliği gösteren 4-aminometil piridin fonksiyonel gruplarının klorometil polistiren partikülleri üzerine bağlanması ve sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorpsiyonu amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Arseniğin Kimyasal Özellikleri

Arsenik 33 atom numarasına, 4. periyot, 15. grup geçiş metali özelliklerine ve çeşitli allotroplara sahip elementtir. Arsenik bileşiklerinde As^{3+} , As^{5+} , As^0 ve As^{3-} oksidasyon basamaklarında bulunabilir [8]. Arseniğin günümüzde akademik çevrelerce gördüğü ilginin büyük bir sebebi, insan sağlığı üzerinde toksik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Farklı arsenik bileşikleri farklı toksite değerlerine sahipken genel olarak arseniğin inorganik bileşikleri organik bileşiklerine göre daha toksik karakter göstermektedir. Arseniğin bileşik içerisindeki metilasyon derecesi arttıkça, toksitesi azalmaktadır. İnorganik arsenik türleri, organik arsenik türlerine göre yüz kat daha toksik etkiye sahipken; üç değerlikli arsenik türleri beş değerlikli arsenik türlerine göre atmış kat daha toksik etkiye sahiptirler. Doğal su kaynaklarında arsenik beş değerlikli inorganik formunda bulunmaktadır [9]–[11].

Yüzey sularındaki, atık sulardaki endüstriyel ve çevresel öneme sahip birçok eser miktardaki kirleticiler; arsenat, fosfat, kromat, perklorat, selenit, sülfat, ftalat, oksalat, siyanür ve organik anyonik ligandlardır. Çeşitli endüstrilerdeki uzun süreli ve yaygın kullanımlarından dolayı, bu tür kirleticilere su kaynaklarında ve toprakta rastlanmaktadır. Bu kirleticilerin büyük çoğunluğunun oldukça zehirli ve reaktif oldukları bilinmektedir (mg/L veya $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bile insan ve çevre sağlığı için zararlıdır). Bu kirleticiler genellikle su içinde yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve çevre için sürekli bir tehlike teşkil ederler. Bu anyonların çoğu, A.B.D. Çevre Koruma Ajansının (Environmental Protection Agency, USEPA) listesinde en önemli kirleticiler olarak yer almakta ve bu konuda çok katı çevresel düzenlemeler yapılmakta ayrıca bu düzenlemelere uyulup uyulmadığı sürekli olarak takip edilmektedir.

Çizelge 2.1. En yaygın olarak bilinen arsenik türleri [12].

Arsenik türünün ismi	Kısaltma	Kimyasal formülü
Arsenoz asit, arsenit	As(III)	$H_3AsO_3, H_2AsO_3^-, HAsO_3^{2-}, AsO_3^{3-}$
Arsenik asit, arsenat	As(V)	$H_3AsO_4, H_2AsO_4^-, HAsO_4^{2-}, AsO_4^{3-}$
Monometilarsenik asit	MMA	$CH_3AsO(OH)_2$
Dimetilarsenik asit	DMA	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Trimetilarsenik oksit	TMAO	$(CH_3)_3AsO$
Trimetilarsenopropiyonat	TMAP	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2COO^-$
Tetrametilarsenyum iyon	TETRA, TMA	$(CH_3)_4As^+$
Arsenobetain	AB	$(CH_3)_3As^+CH_2COOH$
Arsenokolin	AC	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$
Dimetilarsinoasetik asit	DMAA	$(CH_3)_2As^+OCH_2COOH$
Fenilarsin oksit	PAO	C_6H_5AsO
Fenilarsonik asit	PAA	$C_6H_5AsO(OH)_2$
Arsenoşekerler $C_7H_{14}AsO_3CH_2CH(OH)CH_2R$		
Gliseroşeker	-----	$R=OH$
Fosfoşeker	-----	$R=OP(O)(O^-)OCH_2CH(OH)CH_2OH$
Sülfonatşeker	-----	$R=SO_3^-$
Sülfoşeker	-----	$R=OSO_3^-$

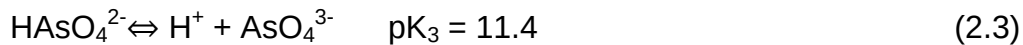
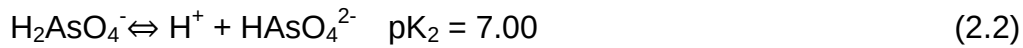
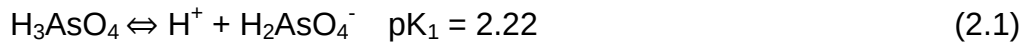
2.2. Arseniğin Çevresel Etkisi

Arseniğin çevre için çok zararlı bir element olduğu bilinmektedir. Arsenik genellikle arsenik sülfür veya metal arsenat ve arsenitler olarak yer kabuğuna dağılmış durumdadır. Arseniğin çevreye yayılması ya antropojenik aktivitelerden (pestisit, ahşap koruma, madencilik ve elektronik endüstrisi) ya da arsenik içeren kayaların doğal aşınmasından kaynaklanır. Dünyanın birçok yerinde içme suyu kaynakları, maden ve rafineri atıklarından veya eser miktarda arsenik içeren pestisitlerden sızan arsenik ile kirlenmektedir. Arseniğin zehirli olduğu ve cilt, karaciğer, akciğer ve böbrek kanserine neden olduğu bilinmektedir. Endüstride kullanılan arseniğin, atık olarak çevreye verilmesi, yasal düzenlemelerle A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından sınırlandırılmıştır. Arsenik, yeraltı sularına kendiliğinden

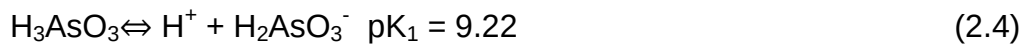
karışır ve yüzeye yeraltı sularının, tarımsal sulama suyu olarak kullanımı ile jeotermal güç kaynakları veya doğal olarak oluşmuş minerallerin ve maden cevherlerinin çözünmesiyle de karışır. Son 60 yıldır içme suyundaki arsenik seviyesinin izin verilen limiti, 50 ppb olarak belirlenmiştir. Son yıllarda Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EC) ve A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (USEPA) önceden düşünülen değerin yüksek toksikliğinin etkilerini gördükten sonra maksimum kirlilik seviyesini, yani izin verilen limit değeri, 10 ppb' ye düşürmüştür [13]. İçme suyundaki arsenik dünyanın bazı bölgelerinde önemli ölçüde sağlık problemlerine neden olmaktadır. Son zamanlarda Bangladeş'te 40 milyondan fazla insan içme sularına yüksek derişimde arsenik karışmasından dolayı önemli sağlık problemleri yaşamaktadırlar [14].

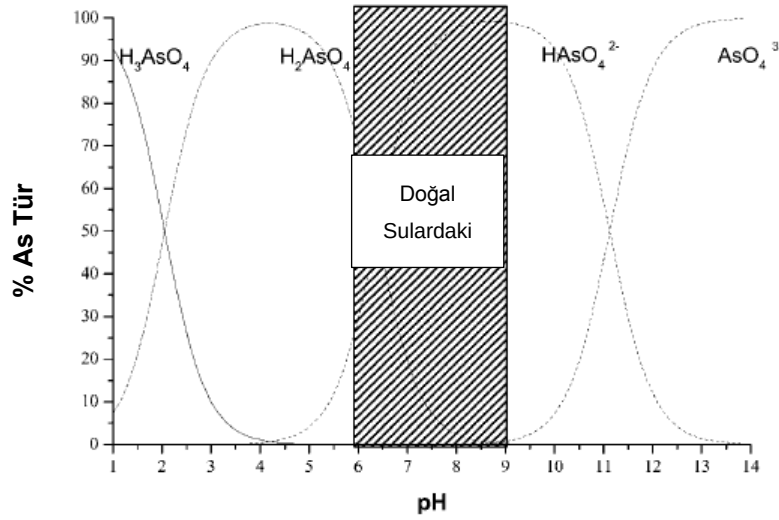
Arsenik, birçok zehirli bileşik oluşturabilir. Doğada, arsenik +V, +III, 0 ve –III yükseltgenme basamaklarında bulunur. Fakat doğal sulardaki en çok rastlanan arsenik türleri, V değerlikli (arsenat) ve III değerlikli (arsenit) yükseltgenme basamaklarında olanlardır. Yüzey suları gibi aerobik sularda yaygın olarak bulunan arsenat, kuyu suları veya yeraltı sularındaki gibi anaerobik koşullarda bulunan ise arsenittir. Arsenik ve arsenöz asitin her ikisinde, pH' a bağlı olarak sulu ortamda değişik türler oluştururlar. Bunlar [15];

Arsenik asit için:

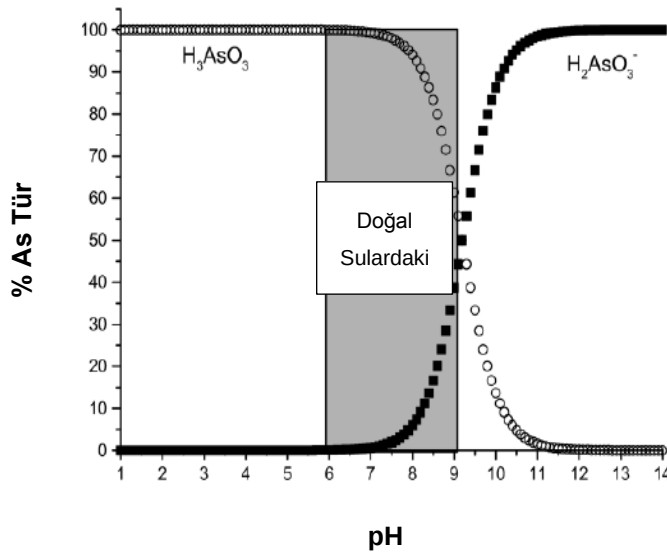


Arsenöz asit için:





Şekil 2.1. As(V)' in pH' a bağlı olarak sulu ortamda oluşturduğu türler [15].



Şekil 2.2. As(III)' ün pH' a bağlı olarak sulu ortamda oluşturduğu türler [15].

Sulu sistemlerden arsenik uzaklaştırma verimi, büyük ölçüde arseniğin kimyasal davranışına bağlıdır. Literatürde sulu sistemlerden arsenatın daha kolay uzaklaştırıldığı fakat arsenit uzaklaştırmanın çok daha zor olduğu rapor edilmiştir. Arsenik içeren endüstriyel ve atık suların muamele edilmesi ile ilgili birçok teknoloji geliştirilmiştir. Sulu sistemlerden arsenat uzaklaştırılması üzerine son zamanlarda önerilen metotlar en genel hatlarıyla dört grupta toplanmaktadır. Bunlar:

1. Alüminyum, demir ve kireç gibi bazı kimyasallar eklenmesine dayalı çöktürme,
2. Aktif alümina, aktif karbon, merkaptto grupları içeren şelatlaştırıcı reçineler gibi adsorpsiyon veya iyon değiştirme prosesleri,
3. Ters ozmoz,
4. Ligand değişimidir.

Aktif karbon ve aktif alümina arsenat uzaklaştırmak için etkilidir. Ancak, aynı anda ortamda klor, sülfat, nitrat iyonları varsa ve derişimleri yüksekse yarışmalı adsorpsiyondan dolayı kullanılmış aktif karbon ve aktif alüminanın rejenerasyonu zordur. Son yıllardaki bilimsel çalışmalar, ligand değişiminin zararlı anyonların uzaklaştırılmasında, gelecekte kullanılacak önemli bir teknik olduğunu göstermektedir. Sulu çözeltilerden, zararlı anyonların ligand değiştirme mekanizması yoluyla uzaklaştırılmasında, geçiş metal iyonları yüklenmiş şelatlaştırıcı reçinelerin düşük derişimlerdeki anyon uzaklaştırmasında, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve seçicilik gösterdiği bilinmektedir.

2.3. Arseniğin İnsan Sağlığına Etkileri

Arsenik sularda genel olarak başka türlere çevrilmesi veya parçalanması zor olan oksoanyonları olarak bulunurlar. İnorganik arseniğin insan biyolojisinde cilt, akciğer, karaciğer ve böbrekler üzerinde kanser riskinin artışına neden olduğu araştırmalar sonucunda belirlenmiştir. Arsenik kirlenmesi, doğal su kaynakları için dünya çapında bir problem oluşturmaktadır. Arsenik zehirlenmesine bağlı rahatsızlıkların gözlemlendiği başlıca ülkelerin arasında ABD, Çin, Şili, Tayvan, Meksika, Bangladeş, Arjantin, Polonya, Kanada, Macaristan, Japonya ve Hindistan bulunmaktadır. Örneğin; arsenik kirlenmesi olan suların tüketilmesine bağlı, kronik arsenik zehirlenmesi gözlenen hastaların hastaneye başvurmaları 1980' lerden beri gözlenen bir durumdur. Hastalarda gözlenen belirtiler; hipertansiyon, zayıflama, gözlerde yanma, bacaklarda şişme, kronik akciğer rahatsızlıkları, ayak parmaklarında kangren ve ayrıca çok çeşitli kanser türleri olabilmektedir [3].

Kronik arsenik zehirlenmesine bağlı gözlenen belirtiler dört ana evrede incelenebilir. Bunlar;

- Klinik evre öncesi: Bu evrede hasta hiçbir hastalık belirtisi göstermese de hastalardan alınan sıvı ve doku örneklerinde bol miktarda arsenik gözlemlenebilir konumdadır.
- Klinik evre: Bu evrede hastalarda çok farklı belirtiler gözlemlenmeye başlar. Bunlardan bazıları ciltte koyulaşma ve sertleşme, ellerde ve ayaklarda şişmedir. Dünya sağlık örgütünün yaptığı çalışmalar hastaların bu evreye girmesi için beş ile on yıl arasında bir süre boyunca arsenik kirlenmesine maruz kalmaları gerektiğini göstermektedir.
- Klinik durumun ağırlaştığı evre: Bu evrede klinik durumdaki belirtiler daha da ağırlaşmaya ve karaciğer, böbrek ve dalak gibi bazı iç organlarda büyüme gözlenmeye başlar. Bazı çalışmalarda hastalarda gözlenen bronşit ve diyabetinde arseniğe bağlı olduğu belirtilmektedir.
- Habislik evresi: Bu evrede hastalarda tümör ve kanser oluşumu cilt ve akciğer gibi organlarda gözlenebilmektedir. Bazı durumlarda hastalarda kangren gözlendiği rapor edilmiştir [16].

Araştırmalar, arsenik kirlenmesi bulunan içme sularının tüketimine bağlı hastalıklarda arsenik zehirlenmesine bağlı bu dört evre gözlenebilmektedir [23]. Günümüzde arsenik zehirlenmesi ile ilgili haberlere, gazetelerde veya televizyonlarda pek rastlanmasa da arsenik zehirlenmesi dünya çapında halen daha çok büyük bir risk teşkil etmektedir. Örneğin Şili’de Antofagasta bölgesinde nüfusun yüzde on ikilik gibi büyük bir kısmının arsenik miktarı yüksek olan su tüketiminden arsenik zehirlenmesine bağlı dermatolojik belirtiler gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir [17].

2.4. Sudan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metaller, literatürde genellikle atom ağırlığı 63.5 ve 200.6 aralığında olan elementler olarak geçmektedir [17]. Ağır metallerin doğaya direkt ya da dolaylı yollardan salınımı günümüzde; metal kaplama, cevher arama, pil ve tarım ilaçları gibi benzer sektörlerden kaynaklı nedenlerden, özellikle gelişmekte olan ülkelerde artış göstermektedir. Organik kirleticilerin aksine ağır metaller biyolojik olarak

parçalanabilir olmadıklarından canlı organizmalarda birikme eğilimi göstermektedir. Ağır metallerin birçoğu canlı organizmalar üzerinde toksik ve kanserojenik etki göstermektedir. Endüstriyel atık sularından uzaklaştırılmaya çalışılan ağır metallerden bazıları; arsenik, çinko, bakır, nikel, civa, kadmiyum, kurşun ve kromdur. Ağır metal kirlenmesi, gün geçtikçe çok daha tehlikeli boyutlara ulaşması nedeniyle sularda bulunabilecek ağır metal iyonlarının miktarı konusundaki sınırlamalar daha düşük değerlere çekilmektedir. İnsan ve çevre sağlığının korunması adına atık ve doğal sulardan ağır metal uzaklaştırılması hayati bir öneme sahiptir. Bu amaç doğrultusunda; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, membran filtrasyon, koagülasyon ve flokülasyon, suda yüzdürme, elektrokimyasal ve iyon değiştirme, yöntemleri kullanılmaktadır.

2.4.1. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, oldukça etkili göreceli olarak uygulaması kolay ve düşük maliyetli olması nedeniyle endüstriyel boyutlarda en fazla kullanılan yöntemdir [18]. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metal iyonları, ortama konulan bir kimyasal ajan eklenip çözünmeyen tuzları haline çevrilir. Bu çözünmeyen tuzlar sedimantasyon veya filtreleme gibi metotlarla ortamdan uzaklaştırılır. Kimyasal çöktürme işlemine tabi tutulan sular uygun bir şekilde atık olarak uzaklaştırılmaya veya tekrar kullanılmaya hazır olurlar. Kimyasal çöktürme işlemi en yaygın şekilde hidroksitleri ve sülfürleri halinde çöktürmedir.

2.4.1.1. Hidroksitleri Halinde Çöktürme

En yaygın kimyasal çöktürme yöntemi olan hidroksitleri halinde çöktürme oldukça kolay ve ucuz olarak uygulanabilir [19]. Bu yöntemle çalışılırken, metal hidroksitlerin suda çözünürlükleri pH 8-11 aralığında en düşük olduğundan, çalışma aralığı bu değerlerde tutulmalıdır. Hidroksitleri halinde çöktürülen metal iyonları ortamdan sedimantasyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Hidroksitleri halinde çöktürme yönteminde, yöntemin etkinliğini artıracak demir tuzları ve organik polimerik malzemeler gibi koagülant maddeler kullanılabilir. Bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Örneğin, büyük miktarda uzaklaştırılması gereken metal oksit çökeleği ve ortamın pH' ının belirlenmesi gibi sorunlar çıkabilmektedir. Ortamdan birçok metal iyonu uzaklaştırılması gerekiyorsa bir metalin hidroksitleri halinde çöktüğü pH' ta bir diğeri çözeltide kalabilir. Bu yüzden çalışılacak optimum pH' ın belirlenmesi zor olabilir [20].

2.4.1.2. Sülfürleri Halinde Çöktürme

Sülfürleri halinde çöktürme, sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme yöntemleri arasında yüksek etkinliğe sahip bir diğer yöntemdir. Bu yöntemin hidroksitler halinde çöktürme yöntemine göre belki de en önemli üstünlüğü; elde edilen sülfür çökeleklerinin hidroksit çökeleklerine kıyasla çok daha az çözünür olmalarıdır. Sülfürleri halinde çöktürme yönteminde çalışma pH' ı, hidroksitleri halinde çöktürme yönteminde çalışılabilecek pH aralığından daha geniştir. Sülfürleri halinde çöktürme yönteminde elde edilen sülfür çökeltileri, hidroksit çökeltilerine göre ortamdan daha kolay uzaklaştırılır.

Sülfürleri halinde çöktürme ile sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması diğer kimyasal çöktürme yöntemlerine göre üstün gözükse de bu yöntemin bazı zorlukları vardır; örneğin sülfür çökeleği asidik ortamda insanlar için zehirli olabilecek H_2S buharı oluşturabilir. Bu yüzden çalışma koşulları doğal ve bazik ortamla sınırlandırılmalıdır. Sülfür çökeltileri ortamdan uzaklaştırılırken, koloidal halde kalma eğilimlerinden dolayı, bazı zorluklar gözlemlenmektedir [21].

2.4.1.3. Şelatlaştırıcılarla Çöktürme

Yaygın olarak kullanılan sülfürleri ve hidroksitleri halinde çöktürme yöntemlerinin bilinen birçok sınırlayıcı özellikleri vardır ve bu özelliklerinden dolayı, günümüzde gittikçe sıkılaştan sularda bulunabilecek ağır metal iyonları üzerindeki yasal düzenlemelerin gereksinimlerine cevap vermemektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında şelatlaştırıcı reaktif kullanımı bulunmaktadır. Sulardan ağır metal iyonların uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bazı şelatlaştırıcılar; trimerkaptotriazin, potasyumtiyokarbonat, sodyumtiyokarbonat ve sodyumdimetilditiyokarbamat' dır [22]. Kimyasal çöktürücü reaktiflerin bağlanma bölgelerindeki kapasite düşüklüğü ve sahip oldukları çevresel ve sağlık yönünden zararlı yan etkileri nedeniyle bu alan geliştirmeye açık bir çalışma alanıdır.

Çizelge 2.2. Kimyasal çöktürme yöntemleriyle uzaklaştırılan bazı metal iyonların uzaklaştırılma miktarları.

Metal İyonu	Başlangıç Derişimi	Çöktürücüler	Optimum pH	Uzaklaştırma Yüzdesi	Kaynak
Zn ²⁺	32 mg/L	CaO	9-10	99-99.3	[23]
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	100 mg/L	CaO	7-11	99.37-99.6	[20]
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	0.018, 1.34, 2.3 mM	H ₂ S	3.0	100, >94, >92	[21]
Cr ³⁺	5363 mg/L	CaO ve MgO	8.0	>99	[24]
Hg ²⁺	65.6, 188 µg/L	1,3-benzendiamido etantolat	4.7- 6.4	>99.9	[25]
CuEDTA	25, 50, 100 mg/L	1,3,5- heksahidrotriazinditiokarbamat	3.0	99.0, 99.3, 99.6	[26]

2.4.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, günümüzde efektif ve ekonomik bir ağır metal uzaklaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Ağır metal uzaklaştırma yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyon yöntemidir. Bu yöntem ağır metallerin katı bir sorbent materyal yüzeyine tutularak su ortamından uzaklaştırılmasına dayanır. Adsorpsiyon yönteminde çalışma koşullarının esnek olması ve ihtiyaca göre ayarlanabilir olması bu yöntemin en önemli avantajlarındandır. Adsorpsiyon yönteminde sorbent madde ile ağır metal iyonlarının etkileşimi genellikle tersinir olmaktadır. Uygun bir desorpsiyon ortamı ve adsorbentin rejenerasyonu ile adsorbent malzemelerin tekrar kullanımı mümkündür.

2.4.2.1. Aktifleştirilmiş Karbon Adsorbentler

Aktifleştirilmiş karbon sorbentler (AK), günümüzde ağır metallerin uzaklaştırılması için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. AK'lar sahip oldukları geniş yüzey alanı dolayısıyla ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için kullanımda akademik çevrelerce büyük ilgi görmektedirler [27]. Karbon bazlı materyallerden ucuz ve efektif bir şekilde AK elde edilmesi ve sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılması için bilimsel araştırmalar devam etmektedir [28].

2.4.2.2. Karbon Nanotüp Adsorbentler

1991 yılında Lijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (KNT) [29] çok çeşitli özellikleri yüzünden adsorbent madde olarak kullanımı dahil olmak üzere çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. KNT'lerin adsorbent madde olarak kullanıldığı sulardan; kurşun, kadmiyum, krom, bakır ve nikel gibi ağır metal iyonlarını uzaklaştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır [30]–[34].

Çizelge 2.3. Karbon Nanotüplerle ilgili yapılmış çalışmalar.

KNT	Ağır Metal	Kapasite(mg/g)	Deney Koşulları	Kaynak
Asitle Oksitlenmiş ÇKKNT	Pb ²⁺	85	[Pb ²⁺]=50mg/L Asitle oksitlenmiş ÇKKNT ile 6 saat	[30]
ÇKKNT/ Demir oksit	Ni ²⁺	Ni ²⁺ : 9.18	[Ni ²⁺]=6.0mg/L m/V = 0.75g/L	[35]
KNT	Pb ²⁺	102.04	pH=5, 40 mg/L KNT, süre= 80dk, Karıştırma = 50 rpm	[36]
Oksitlenmiş KNT	Cr(VI)	4.262	m/V=1.0m/L T= 20±2°C, pH= 2.05	[37]
Kalsiyum aljinat ile immobilize edilmiş KNT	Cu ²⁺	67.9	Adsorbent miktarı=0.05 g, pH=5.0, T=25°C Deney süresi=165 sa	[33]
ÇKKNT/ Oksitlenmiş KNT	Ni ²⁺	ÇKKNT:18.08 Oksitlenmiş KNT:49.26	m/V=0.2 g/L, pH=6.0	[38]

2.4.2.3. Düşük Maliyetli Adsorbentler

Düşük maliyetli adsorbentler arasında AK'lar en yaygın olarak kullanılmasına rağmen yeni adsorbent malzemeleri geliştirmek için literatürde yapılmış yüzlerce çalışma vardır. Tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler bol olarak bulunmalarından dolayı bu araştırmaların odak noktasını oluşturmaktadırlar. Literatürde; modifiye edilmiş kaolinit ve montmorillonit [38], tarımsal atıklarla [38] ve kimyasal olarak modifiye edilmiş bitki kalıntılarıyla [39] yapılmış çalışmalar vardır.

2.4.2.4. Biyoadsorbentler

Ağır metallerin sudan biyoadsorbentlerle uzaklaştırılması yeni bir yaklaşım olsa da elde edilen veriler son derece umut vaat edicidir. Biyoadsorbent malzemelerin sağladığı en önemli avantaj, yüksek etkinlik / maliyet oranıdır. Biyoadsorbentlerin düşük derişimlerdeki ağır metal iyonları içeren sularda sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi, akademik çevrelerde gördüğü ilginin en önemli sebebidir. Biyoadsorbentler tipik olarak üç kaynaktan oluşurlar. Bunlar; ağaç kabuğu, lignin, karides, kril, mürekkep balığı, yengeç canlı olmayan biyolojik yapılar, yosunumsu biyokütleleri, bakteri, mantar ve maya gibi mikrobiyal biyokütlelerdir [38].

2.4.3. Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon yönteminde, ağır metal iyonları sudan geçirgen ya da yarı geçirgen farklı gözenek boyutlarına sahip materyallerle ortamdan uzaklaştırılır. Membran filtrasyon yöntemleri dört ana başlıkta incelenebilir. Bunlar: ultrafiltrasyon, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve elektrodiyalizdir.

2.4.3.1. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF) yöntemi ortamdan çözülmüş ve kolloidal haldeki yapıları geçirgenliği düşük bir membran yardımı ile uzaklaştırır. UF yönteminde kullanılan membran fitrelerinin boyutları, hidrate haldeki metal iyonlarının geçmesini engelleyecek boyutta değildir. Bu yüzden misel destekli ultrafiltrasyon (MEUF) ve polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) yöntemleri kullanılmaktadır.

Çizelge 2.4. Ultrafiltrasyon yöntemleri ile yapılmış çalışmalar.

Tür	Membran	Sümfaktant	Ağır Metal	Derişim	Optimum pH	Uzaklaştırma Yüzdesi	Kaynak
MEUF	Seramik	DBSADA	Pb ²⁺ , AsO ₄ ⁻	4.4-7.6 mg/L	7.47	Pb>99%, As:19%	[38]
MEUF	Polisülfon	SDS	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	50 mg/L	NA	92-98	[40]
MEUF	Amicon rejenere selüloz	SDS	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	0.5 mM	NA	99	[41]
MEUF	Polikarbonat	Sodyumlauril Eter sülfat	Ni ²⁺	0.2 mM	7	98.6	[38]
PEUF	Polietersülfon	Karboksi metil selüloz	Cu ²⁺ , Cr(III), Ni ²⁺	10 mg/L	7.0	97.6, 99.5, 99.1	[42]
PEUF	AMICON8400	Sodyum Poli akrilat	Cr(III), Cr(VI)	5, 50 mg/L	6-7, 5-6	82-100	[43]
PEUF	Polisülfon	Poli amonyum akrilat	Cd(II)	112.4 mg/L	6.32	99	[44]

2.4.3.2. Ters Ozmoz

Ters ozmoz (RO) yöntemi, yarı geçirgen membran yardımı ile ortamdaki sudan metal iyonlarını uzaklaştırır. RO yöntemi sulardan çok çeşitli türlerde çözünmüş kirleticileri uzaklaştırabildiği için günümüzde oldukça yaygınlaşmıştır.

2.4.3.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon yöntemi metot olarak ters ozmoz ve ultrafiltrasyonun arasında kalan bir yöntem olarak açıklanabilir. NF yönteminin sağladığı en önemli avantaj diğer membran filtrasyon yöntemlerine göre daha düşük işletim maliyetiyle yüksek miktarda kirleticileri sudan uzaklaştırabilmesidir.

Çizelge 2.5.RO ve NF ile yapılmış çalışmalar.

Membran	Ağır Metal	Başlangıç Metal Kons.	Uzaklaştırma Yüzdesi	Koşullar	Kaynak
RO	Cu^{2+} , Ni^{2+}	500mg/L	99.5	operasyonel basınç 5atm	[45]
RO	Cu^{2+}	20-100 mg/L	70-95	elektrolitik ile birlikte alçak basınç ters osmoz	[46]
RO	As	<500µg/L	As(V)91-99, As(III)20-55	NA	[47]
RO	Ni^{2+} , Zn^{2+}	Ni^{2+} :44-169 Zn^{2+} :64-170mg/L	99.3 98.9	operasyonel basınç 1100kPa	[48]
NF	Cu^{2+}	10mM	47-66	zar içi basınç (1-3 bar)	[49]
NF	Cr(VI)	NA	99.5	Gelişmiş NF yüzey aktif maddeler	[50]
NF	Cu^{2+}	0.47M	96-98	Düz yendi NF 20 barda membranlar	[51]
RO+NF	Cu^{2+}	2g/L	>95	çalışma basınçları 35 bar	[52]
RO+NF	Cu^{2+}	15mg/L	95-99	Yüzdürme ve membran filtrasyon kombinasyonu, 3.8 bar	[53]

2.4.3.4. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz (ED) yöntemi, sulardan metal iyonlarını uzaklaştırmak için membran kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu yöntemde iyonları bir ortamdan bir diğer ortama sürükleyici kuvvet olarak elektrik alan kullanılmaktadır. Elektrodiyaliz yönteminde genellikle iki tür membran kullanılmaktadır. Bunlar; katyon değiştirici ve anyon değiştirici membranlardır. Elektrodiyaliz yönteminin etkinliği, deniz sularından içme suyu kalitesinde su arıtımı yapılabilecek kapasitededir [38].

2.4.4. Koagülasyon ve Flokülasyon Yöntemi

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri, sedimentasyon ve filtreleme yöntemleri ile birleştirildiğinde son derece etkin bir ağır metal uzaklaştırma yöntemidir. Koagülasyon yöntemi, basitçe kolloit haldeki yapıları birbirinden uzak tutan kuvvetleri nötralize edip bir araya gelmelerini sağlayan yöntem olarak tanımlanabilir. Demir sülfat ve demir klorür günümüzde en yaygın olarak kullanılan koagülasyon ajanıdır. Flokülasyon yöntemi, koagülasyon yönteminde yapılan

işlemin polimerler kullanılarak yapılan şekli olarak tanımlanabilir. Günümüzde polialüminyumklorit (PAC), poliferriksülfat (PFS) ve poliakrilamit (PAM) gibi birçok farklı flokülasyon ajanı vardır. Günümüzde flokülasyon yönteminde kullanılan ajanların etkinlikleri, koagülasyon yönteminde kullanılan ajanların etkinliklerinden daha düşüktür.

Flokülasyon yöntemi, doğadan bolca ucuz bir şekilde elde edilebilecek kitosan gibi malzemelerle umut verici sonuçları nedeniyle ilgi görmektedir [54].

2.4.5. Suda Yüzdürme

Suda yüzdürme yöntemi, ağır metallerin su yüzeyine çıkartılması ve su ortamından uzaklaştırılmasıdır. Suda yüzdürme yöntemlerinin en yaygın olanı çözünmüş hava ile suda yüzdürmedir (DAF). Bu yöntem sudan hava geçirilerek mikro hava kabarcıklarının askıda kalan partikülleri suyun yüzeyine taşımasına dayanır [55]. Suda yüzdürme metotlarında yüzey aktif malzeme de kullanılmaktadır. Literatürde bitkilerden elde edilmiş yüzey aktif madde ile sudan kadminyum, kurşun ve bakır uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar vardır [56].

2.4.6. Elektrokimyasal

Elektrokimyasal yöntemler metal iyonları katot elektrot yüzeyine kaplayarak sulardan uzaklaştırır. Bu tarz yöntemler yüksek miktarda elektrik kullanımı gerektirdiğinden kullanım alanı olarak kendilerine pek geniş yer bulamamışlardır. Elektrokimyasal yöntemler arasında yaygın olarak kullanılanlar; elektrokoagülasyon (EC) ve elektroyüzdürme (EF)' dir. Literatürde EDTA şelatlaştırıcısı yardımıyla elektrobiriktirme yönteminde bakırın su ortamından 95.6% oranında uzaklaştırılabildiği ve 84.0% oranında geri kazanılabildiği çalışmalar bulunmaktadır [57].

Çizelge 2.6. Elektrokimyasal yöntemlerin karşılaştırılması.

Metot	Ağır Metal	Akım Yoğunluğu	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Optimum pH	Etkinlik(%)	Kaynak
EC	Mn ²⁺	6.25mA/cm ²	100	7.0	78.2	[58]
EC	Ni ²⁺ ,Zn ²⁺	9mA/cm ²	248,270,282;217,232,236	6.0	100	[59]
EC	As(III),As(V)	3.7-4.6 mA/cm ²	224	8.30	>99	[59]
EC	Cr(VI)	Akım 7.4A	1470	1.84	100	[59]
EF	Zn ²⁺	8 mA/cm ²	20	7.0	96	[59]
EF	Ni ²⁺ ,Cu ²⁺	Akım 0.3 A	100	6	98-99	[60]

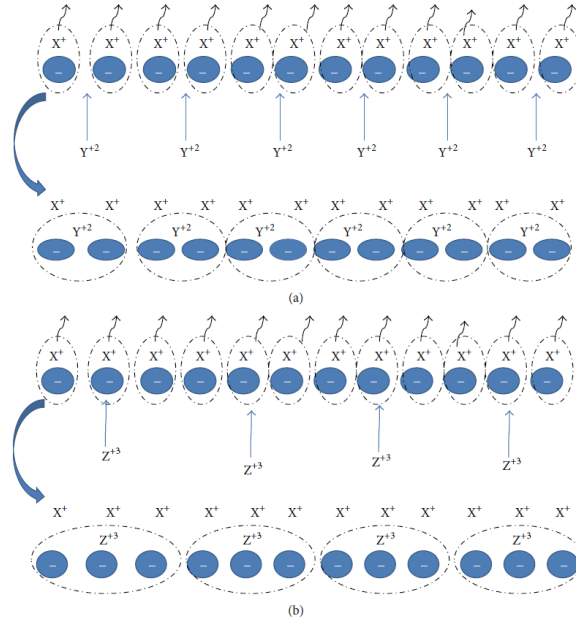
2.4.7. İyon Değişirme

İyon değişirme yöntemi, uzun zamandan beri kullanılmakla birlikte kimyasal olarak açıklaması 18. yüz yılın ortalarına denk gelmektedir. Bu açıklama, 1845 yılında Thompson ve Way isimli 2 İngiliz tarım bilimcinin bazı toprakların gübrelerden amonyak ve amonyak gruplarını daha fazla absorbladığını fark etmeleri ile olmuştur[61]. Bu durumu topraktaki bazı silika komplekslerinin iyon değiştirici malzeme olarak davranmalarından dolayı olduğunu söylemişlerdir. Bu iyon değiştirici malzemeyi sodyum alüminat ve sodyum silikat ile yapay olarak sentezlemişlerdir. İlk organik iyon değiştirici Adams ve Holmes tarafından 1935'te sentezlenmiştir.

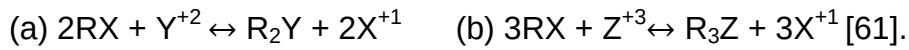
İyon değiştirici malzemeler iyon değişimini; katı fazdaki hareket kabiliyetine sahip iyonlar ile sıvı fazlardaki farklı ama benzer yapıda iyonlarla yer değiştirerek gerçekleştirir. İyon değiştirici malzemeler, iyonların geçişine izin veren ağımsı yapıya sahip organik veya inorganik yapılardır. İyon değişimi isminden de anlaşılacağı gibi iyonlaşmaya gerek duymaktadır. Fakat bu katı sorbent malzemede tam bir çözünme gerçekleşmesi zorunluluğunu getirmemektedir. İyon değiştirici malzemeler en temel halleriyle incelendiğinde iki ana gruba ayrılırlar. Bunlar; anyon değiştiriciler ve katyon değiştiricilerdir. Bu malzemelerin iyon değişirme prensibi aşağıda verilen eşitlik 2.1 ve 2.2' de verilmiştir.



Yukarıda verilen reaksiyonların stokiyometrisi, değişimi gerçekleşecek olan iyonun değeri üzerinden gerçekleşmektedir. İyon değişimindeki stokiyometrik oran, zayıf etkileşimlerle olan ve stokiyometrik olmayan adsorpsiyonlarla en büyük farklardan biridir. Şekil 2.3.' te iyon değişimindeki stokiyometrik oran görsel olarak verilmiştir.

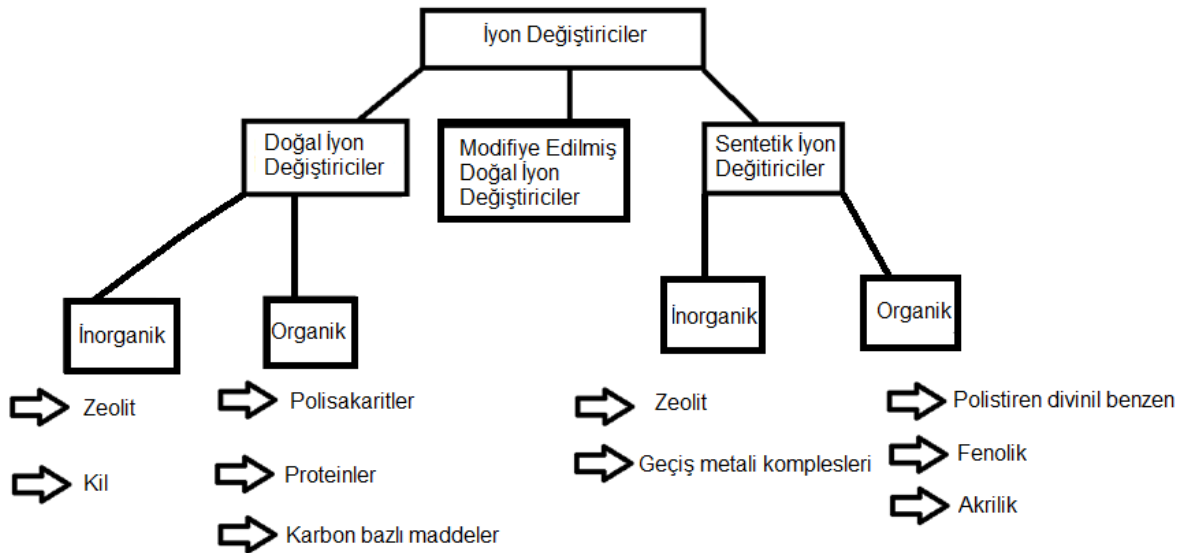


Şekil 2.3. İyon değişimindeki stokiometrik oran



2.4.7.1. İyon Değiştirici Malzemelerin Sınıflandırılması

İyon değiştirici malzemeler yaptıkları işe, elde edilmiş şekillerine ya da fiziksel yapılarına göre çok farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bunlardan bazıları Şekil 2.4. ve Çizelge 2.7. ve Çizelge 2.8. de verilmiştir.

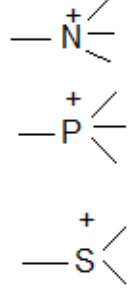


Şekil 2.4. İyon değiştirici malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması ve bazı örnekleri [62].

Çizelge 2.7. İyon değıştirci malzemelerin farklı şekillerde sınıflandırılması.

Organik İyon Değıştirciler	Kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal malzemeler	
	Sentetik malzemeler	
Elde Ediliş Metodu	Kondenzasyon polimerizasyonu	
	Süspansiyon polimerizasyonu	
	Radyasyonla başlatılan aş polimerizasyonu	
Üç Boyutlu Yapıları ve Morfolojik Yapıları	Jel	
	Makro gözenekli	
Fiziksel Durumlarına Göre	Toz	
	Boncuk	
	Fiber	
Yapılarındaki Fonksiyonel Gruplarına Göre	Kasyon değıştirciler	Zayıf asit
		Kuvvetli asit
	Anyon değıştirciler	Zayıf baz
		Kuvvetli baz
	Amfoterik değıştirciler	

Çizelge 2.8. İyon değıştirci malzemelerin kuvvetlerine göre sınıflandırılması.

Tür	Sabit fonksiyonel grubun adı	Fonksiyonel grubun kimyasal yapısı
Kasyon değıştirciler Güçlü asit Zayıf asit	Aril sülfonik Karboksilik asit Fenolik Hidroksil	-C ₆ H ₅ -SO ₃ H -COOH -C ₆ H ₅ -OH
Orta kuvvette asit	Fosfonik Fosfonöz Fosforik	-P(O)(OH) ₂ -P(O)H(OH) -O-P(O)(OH) ₂
Anyon değıştirciler Güçlü baz	Kuaternize amonyum Fosfonyum Sülfonyum	
Zayıf baz	Primer amin Sekonder amin Tersiyer amin	-NH ₂ -NHR -NR ₂
Amfoterik değıştirciler	Asit ve baz grupların karışımı	-----

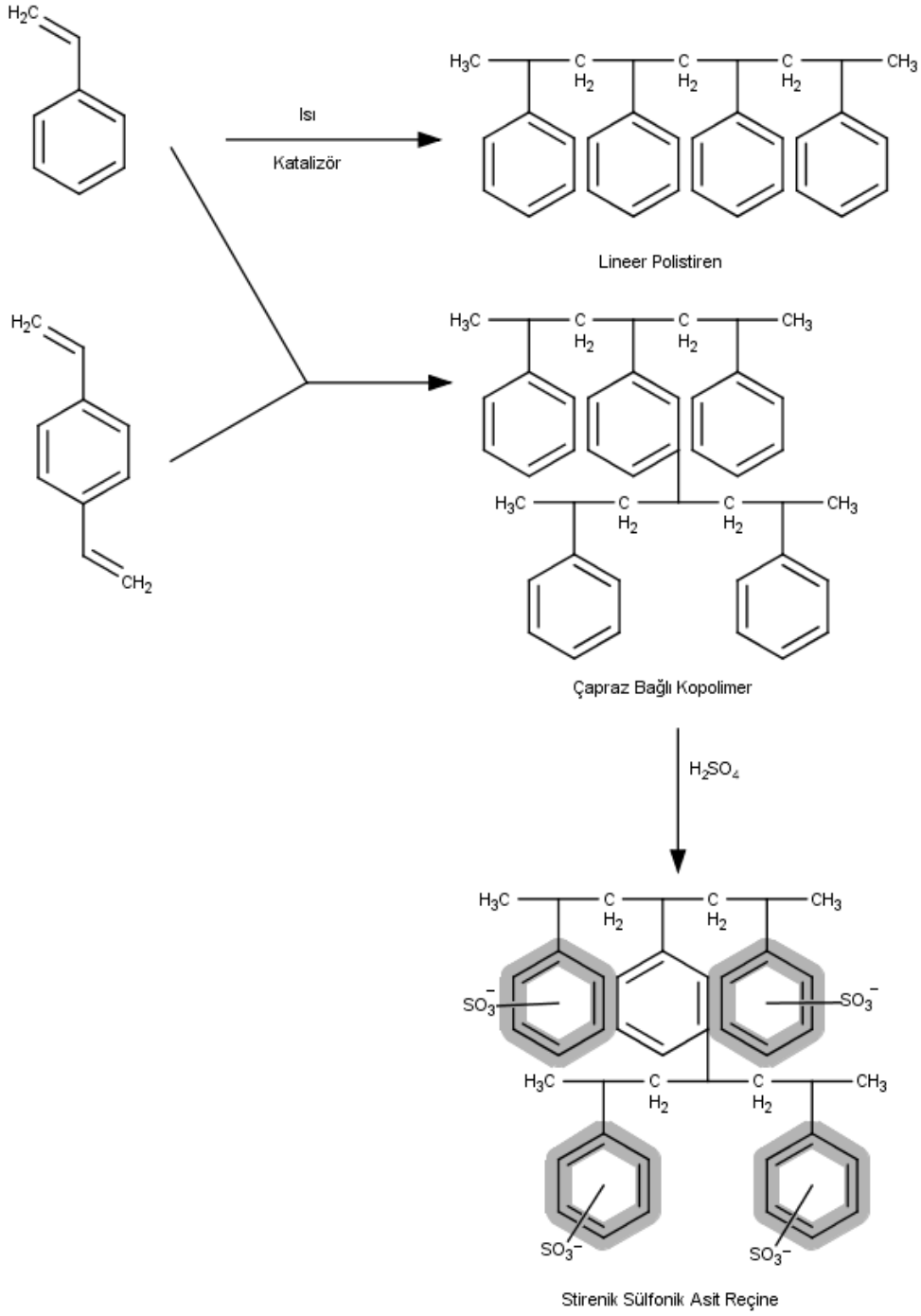
2.4.7.2. İyon Değıştirci Polimerik Adsorbentler

İyon değıştirci malzemeler protein, kömür, metal oksit ve zeolit gibi doğal malzemeler olabilirken sentetik, zeolit ve polimerik malzemelerde olabilirler. Sentetik bir iyon değıştirci malzeme geliştirilirken yapıların sahip olması istenilen bazı özellikler vardır. Bunlar;

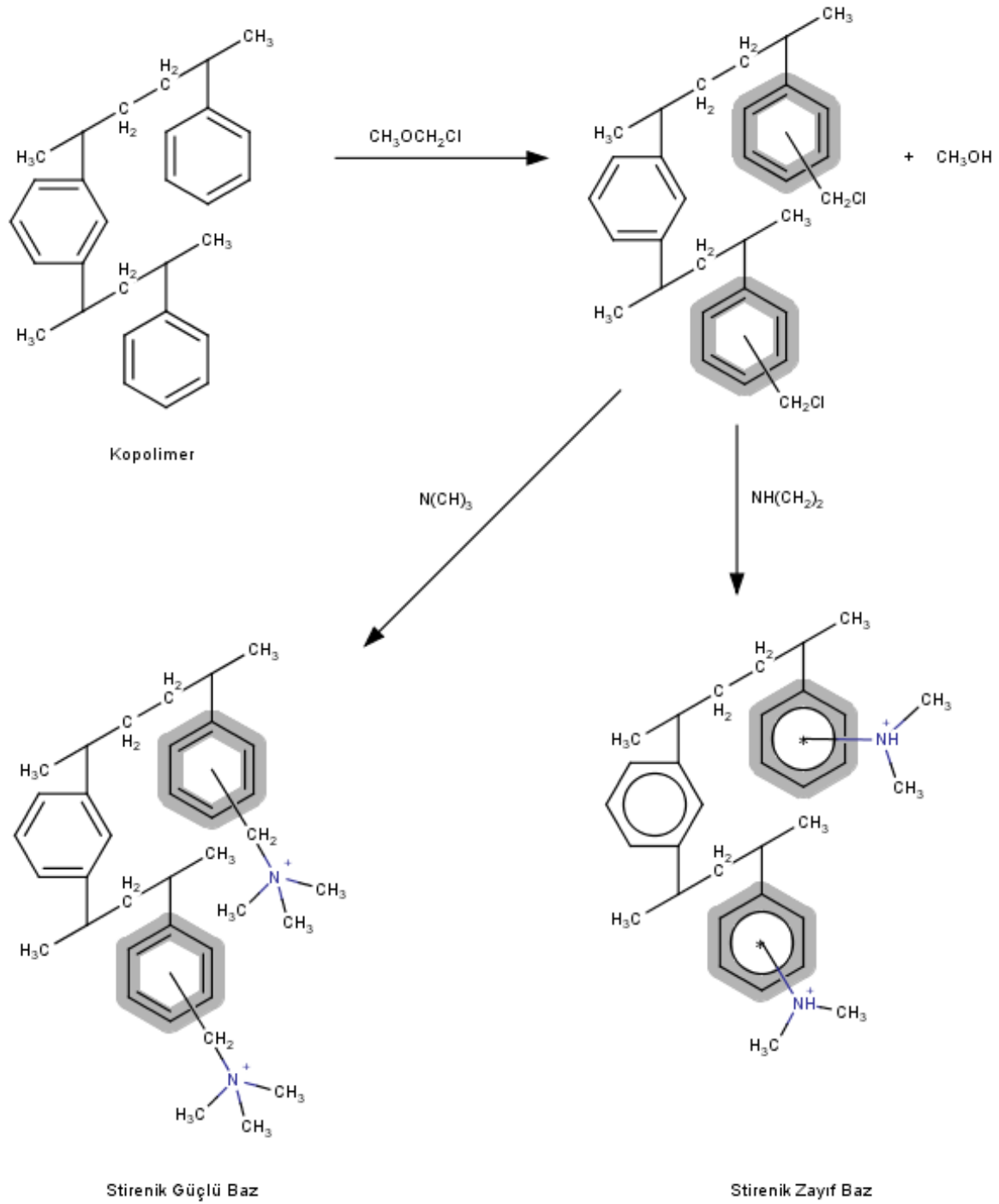
1. Hidrofobik omurga yapısı,
2. Yüksek kapasite,
3. Hızlı ve geri dönüşümlü iyon değıştirme,
4. Kimyasal kararlılık,
5. Fiziksel kararlılık,
6. Termal kararlılık,
7. Büyük yüzey alanı ve homojen aktif bölge dağılımıdır.

Sentetik organik iyon değıştirci malzeme geliştirme işlemi; hidrofobik omurga yapının oluşturulduğu polimerizasyon, polimerlerin çapraz bağlanması ve yapıya

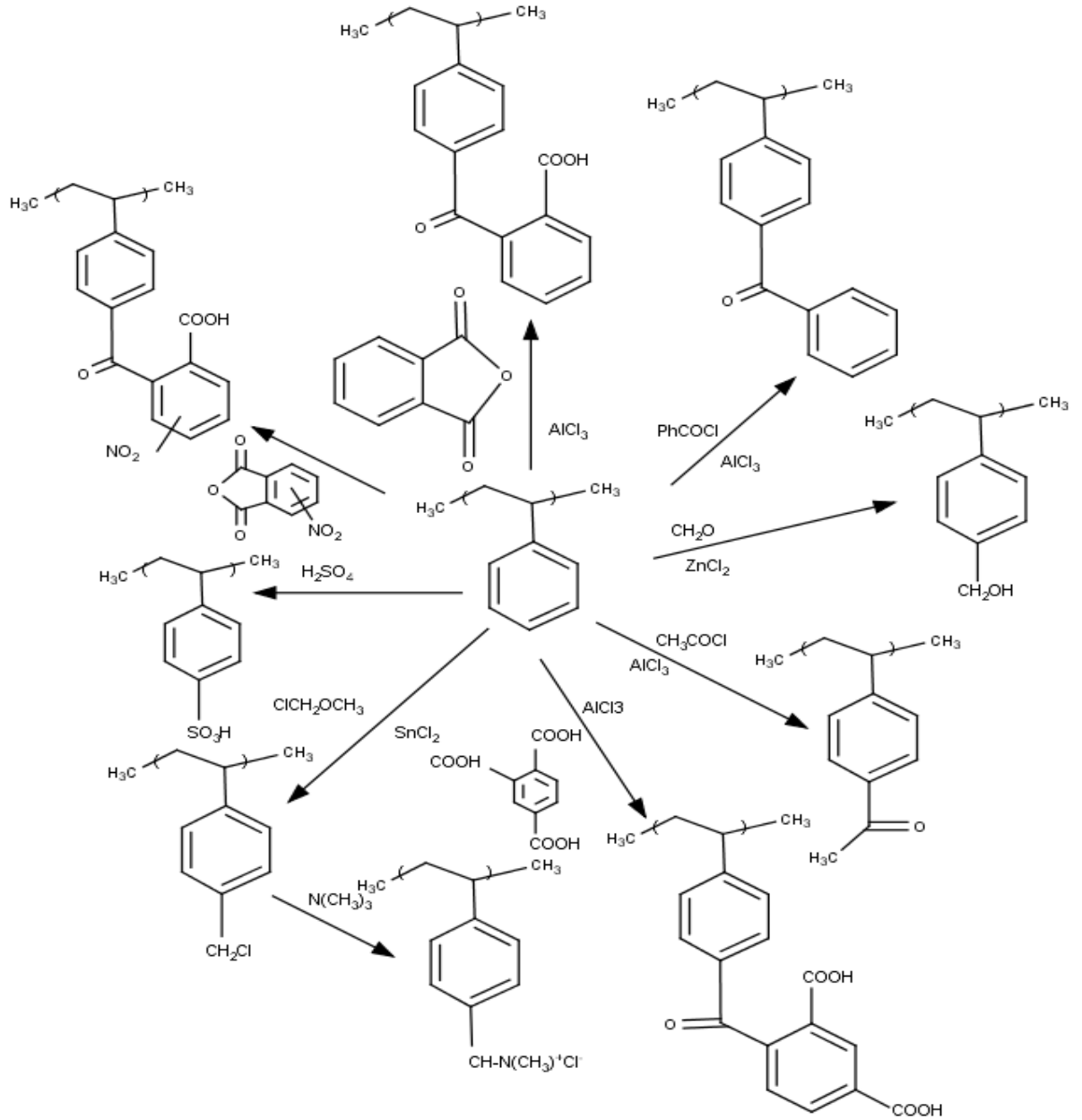
iyon değiştirici özelliğinin katıldığı modifikasyon basamağı olarak üç ana basamakta incelenebilir. Bu tez kapsamında polistiren bazlı polimerler kullanıldığından bu şekilde geliştirilen bazı polistiren iyon değiştirici reçinelerin geliştirilmesi ile ilgili örnekler ve polistiren sentez ve modifikasyon yöntemleri şekil 2.5.-2.7.'de verilmiştir.



şekil 2.5. Çapraz bağlı kopolimer ile stirenik sülfonik asit reçine eldesi [62].



Şekil 2.6. Kondenzasyon polimerizasyonu ve amin grupları ile modifikasyon işlemi ile zayıf ve kuvvetli baz anyon değiştirici eldesi [62].



Şekil 2.7. Polistiren modifikasyon yöntemleri.

Polistiren bazlı adsorbentler fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek genel iyon değiştirici materyal özelliği kazanabildiği gibi, bağlandığı inorganik grubun türüne göre ağır metallerle spesifik olarak etkileşebilir. Bunun örneği Çizelge 2.9.'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Stirenin şelatlaştırıcı gruplarla kullanımı [63].

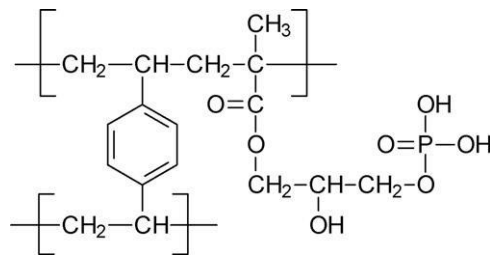
Matriks	İnorganik grup	Seçicilik
Stiren-DVB	İminodiasetat -CH ₂ -N(CH ₂ COO) ₂	Fe, Ni, Co, Cu, Ca, Mg
Stiren-DVB	Aminofosfonat -CH ₂ -NH(CH ₂ PO ₃) ₂ ²⁻	Pb, Cu, Zn, UO ₂ ²⁺ , Ca, Mg
Stiren-DVB	Tiyol; tiokarbamid -SH; -CH ₂ -SC(NH)NH ₂	Pt, Pd, Au, Hg
Stiren-DVB	N-metilglukamin -CH ₂ N(CH ₃)[(CHOH) ₄ CH ₂ OH]	Borik asit
Stiren-DVB	Benziltriethylamonyum -CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₃ ⁺	NO ₃ ⁻

2.4.8. Sulardan Arsenik Uzaklaştırılması İçin Yaygın Olarak Kullanılan Polimerik Reçineler

Korngold ve grubu tarafından içme suyundan As(V)'in seçici olarak uzaklaştırılması kuvvetli bazik anyon değiştirici ile yapılmış ve %99 arsenik uzaklaştırıldığı gözlenmiştir [64]. Bir başka çalışmada sudan, arsenatın seçici olarak uzaklaştırılabilmesi için bir non-ligand değiştirici türü olan fibröz anyon değiştirici (FVA) kullanılmıştır. Bu çalışmada arsenat türleri 100-1050 s⁻¹ akış hızında 1-99 mg As/L içeren nötral pH'taki arsenat çözeltisinden başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır [4].

2.4.8.1. Metal İyonu Yüklenmiş Polimerler

Zhu ve Jyo, divinilbenzen ve 2-hidroksi-3-OPO₃H₂-propil metakrilat kopolimerinden hazırlanmış Zr(IV)-fosforik asit reçinelerini As(V) adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. As(V) adsorpsiyon kapasitesi 0.67 mmol/g olarak bulunmuştur.



Şekil 2.8. Fosforik asit grupları içeren RGP reçinesinin yapısal formu [65].

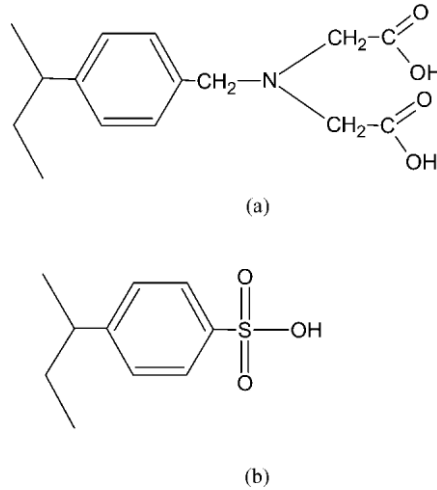
Min ve arkadaşları alginik asit kullanarak As(V) uzaklaştırılması için metal katkıli biyopolimerleri incelediler. pH 4 ve başlangıç derişimi 400 µg/L olan çözeltiden As(V) uzaklaştırılması yaklaşık %94 olarak elde edilmiştir. Trung ve arkadaşları, La(III) iyonları yüklenmiş Muromac A1 reçinelerini As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Muromac A1 reçineler iminodiasetik asit fonksiyonel grupları $[-CH_2-N(CH_2-COOH)_2]$ içermesi nedeniyle kimyasal olarak Chelex-100 reçinelerine benzemekle birlikte şelat oluşturma özelliği bakımından farklılık göstermektedir. La(III)-Muromac A1 reçinelerinin pH 9' da %100 As(V) iyonlarının uzaklaştırıldığı gözlenmiştir [66].

Balaji ve arkadaşları, lisin-N,N diasetik asit (LDA) şelatlaştırıcı reçineleri zirkonyum(IV) ile yüklemiş ve Zr-LDA reçinenin performansı As(V) iyonlarının uzaklaştırılması için değerlendirilmiştir. As(V) iyonlarının pH 2-5 aralığında yüksek oranda adsorplandığı gözlenmiştir. As(V) ve LDA kompleksine bağlı Zr iyonları arasında oluşan kompleksleşmeden dolayı As(V) iyonları uzaklaştırılmaktadır. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 0.656 mmol As(V)/g olarak rapor edilmiştir. Bir molar NaOH reçine yüzeyinde adsorplanan As(V) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır [67].

Shao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada La(III), Ce(III), Y(III), Fe(III) ve Al(III) yüklenmiş 200CT reçinesi sulu çözeltilerden As(III ve V)' in uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Y(III) ve Ce(III)-200CT reçinesini As(III) adsorpsiyonu için daha iyi bir adsorbent olduğu ve maksimum tutunma 0,4835 ve 0,4592 mol/kg olarak bulunmuştur. Fe(III)-200CT reçinesinin 1,450 mol/kg maksimum kapasite ile As(V) uzaklaştırılması için en iyi adsorbent olduğu bulunmuştur [68].

An ve arkadaşları tarafından ticari XAD reçinesine piridin fonksiyonel grupları yüklenerek şelatlaştırıcı reçine hazırlanmıştır. Bu reçinelere Cu(II) iyonları tutturularak polimerik ligand değıştiriciler hazırlanmıştır. Cu(II) yüklenmiş polimerik ligand değıştiricilerde, standart kuvvetli bazik anyon değıştirici reçinelerine göre arsenat uzaklaştırma oranının daha yüksek olduğu görölmüştür. Maksimum Langmuir kapasitesi XAD16-2N-Cu için 15 mg/g, XAD1180-3N-Cu için 26 mg/g aralığındadır. 10 µg/L'den önce arsenik yüklü suya XAD bazlı polimerik ligand değıştiricilerle muamele edilmiştir. Arsenatın tamamının geri kazanımı pH 10' da %8 NaCl çözeltisi kullanılarak yapılmıştır [69].

Kuvvetli katyon değiştirici reçineler, makro gözenekli polimerler, şelatlaştırıcı polimerler ve biyopolimerler metal iyonu yüklenmiş polimerlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Polistiren ve poliglisidilmetakrilat esaslı polimerlerin en önemli avantajları su içerisinde çözünmemeleri ve asidik veya bazik çözeltilerde kimyasal olarak kararlı olmalarıdır. Arsenik iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan en önemli reçineler, sülfonik asit, iminodiasetik asit (IDA), hidroksamik asit (HA) ve lisindiasetik (LDA) asit Şekil 2.9.' da verilmiştir.



Şekil 2.9.Fonksiyonelleştirilmiş polimer sentezi (a) IDA reçinesi (AmberliteIRC-718). (b) Sulfonikasit reçinesi (Bio-radAGMP-50).

2.4.8.1.1. Fe(III)-Reçineler

Fe(III) iyonları olarak metal iyonu yüklenmiş polimerlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fe(III) iyonlarının kullanıldığı ilk çalışmalarda Yoshidave Ueno, o-hydroxybenzyl nitrilodiasetik gruplarını taşıyan Fe(III) iyonları yüklenmiş ticari Uniselec UR-10 reçineleri arsenik iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmışlardır. Reçinelerin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi 100 ppm As(V) iyonları için 35.2 mg/g olarak bulunmuştur.

Matsuagana ve arkadaşları, Fe(III)-(İsin-N,N-diasetik asit) reçinelerini As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Fe(III) iyonları yüklenmiş reçinelerin asorpsiyon kapasitesi 27.2mg/g olarak bulunmuştur [70].

İminodiasetik asit içeren polimerler metal iyonları ile kuvvetli koordinasyon oluşturabilen başka bir polimerdir. Fe(III) iyonları ile yüklenmiş Celex 100

reçinelerin pH 2'de As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi 49 mg/g olarak bulunmuştur [71].

Fe(III) yüklenmiş hidroksumik asit reçinelerin de As(V) iyonlarını adsorpladığı gözlenmiştir. As(V) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi pH 2 ve 4 arasında 86.1 mg/g olarak bulunmuştur [72].

Fe(III) iyonları ile yüklenen 2-pikolil amin (DowXFS-4195) fonksiyonel gruplarını içeren zayıf baz şelatlaştırıcı reçineler de As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır [71].

2.4.8.1.2. Cu(II)-Reçineler

Ramanaand Sengupta, ticari olan (Dowex 2N) reçinelerine Cu(II) iyonlarını yükleyip, As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi 10 ppm As(V) iyonları için 44 mg/g olarak bulunmuştur.

2.4.8.1.3. Zr(IV)-Reçineler

Polimetilmetakrilat reçineleri (AmberliteXAD-7) Zr(IV) iyonları ile yüklendiğinde As(V) iyonları için önemli adsorpsiyon özellikleri olduğu gözlenmiştir. As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi 53.9 mg/g olarak bulunmuştur [73].

2.4.8.1.4. Ce(IV)-Reçineler

Haron ve arkadaşları, IDA (Amberlite IRC-718) şelatlaştırıcı polimerleri Ce(IV) iyonları ile yükleyerek Ce(IV)-IDA reçinelerini hazırlamışlardır. Reçinelerin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi 53.2 mg/g olarak bulunmuştur [74].

2.5. Kütle Spektrometrisi

Kütle spektrometrisi günümüzde sadece analitik kimyada değil diğer branşlarda da en yaygın olarak kullanılan tekniklerin başında gelmektedir. Bunun sebepleri şu şekilde sıralanabilir;

- Yapıların elementel kompozisyonun incelenebilmesi,
- Organik, inorganik ve biyolojik örneklerle çalışılabilmesi,
- Nicel ve nitel analiz yapılabilmesi,
- Katı örneklerle de çalışılabilmesi,
- Atomların izotop oranlarına bakılabilmesidir.

Kütle spektrometresi günümüzde birçok alanda yeni yeni yer bulsa da kütle spektroskopisinin köklü bir tarihi vardır. Kütle spektrometresinin tarihi, 1897 yılında J. J. Thomson' un elektronun varlığını, 1906 yılında fizik dalında Nobel ödülü aldığı, elektronun kütle/yük oranını (m/z) kullanarak deneyleri sonucunda kanıtlaması ile başlamıştır [75]. İlk kütle spektrometresi 1912 yılında yine J. J. Thomson tarafından geliştirilmiştir. Kütle spektrometresinin doğuşu bu kadar erken tarihlere dayansa da rutin bir kimyasal analiz tekniği haline gelmesi 1940' lı yıllarda olmuştur. Kütle spektrometrelerinin ticari olarak yaygınlaşması 1950' lerde petrol endüstrisinde kullanım alanı bulmasıyla olmuştur. 1980' lerde kütle spektrometresinin kullanılabilirliği ve buna bağlı olarak gördüğü ilgi, özellikle biyokimya alanında, uçucu olmayan veya termal olarak farklı özelliklere sahip maddelerin analiz edilebileceği metotların geliştirilmesi ile büyük oranda artmıştır. 1990'lardan günümüze gelen süreçte geliştirilen birçok metot ve iyonlaştırma tekniği sayesinde kütle spektrometresinin önemi giderek arttı.

Kütle spektrometresi; atomik kütle spektrometresi ve moleküler kütle spektrometresi olarak ikiye ayrılabilir. Bu iki türün bir birinden ayrılan yönü, moleküler kütle spektrometresinde iyonlaşma moleküler seviyede olurken atomik kütle spektrometresinde iyonlaşmanın atomik seviyede olmasıdır.

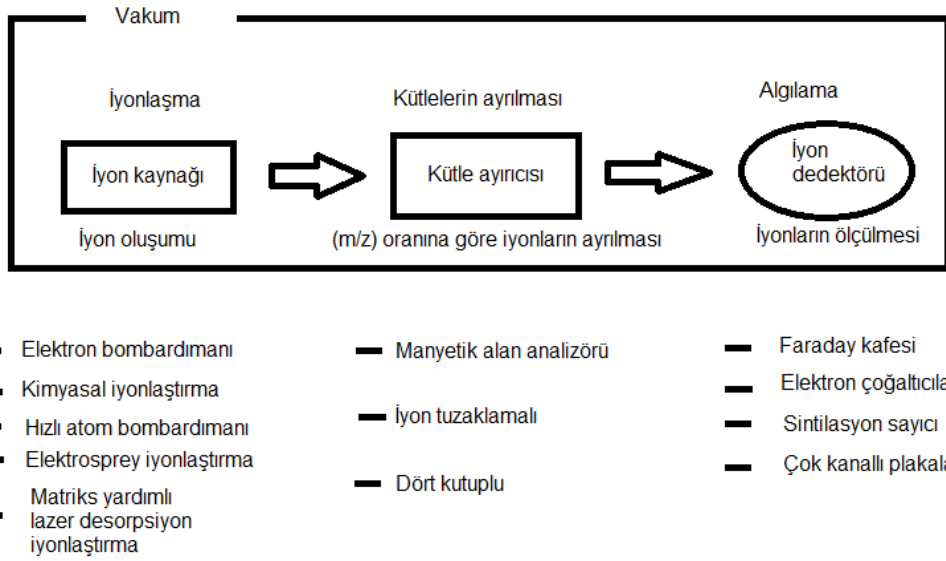
Kütle spektrometresinde analiz en genel şekliyle, analitin gaz fazında iyonlaştırıldıktan sonra kütle/yük oranına göre ayrıştırılması ve dedektör tarafından tayin edilmesi olarak tanımlanabilir. Günümüzde üretilen kütle spektrometreleri birçok analitik analiz cihazlarının yapamadığı izotop analizini yapabilecek hassasiyete ve ayıricılığa sahiptir [76].

2.5.1. Kütle Spektrometresinin Çalışma Prensibi

Bir kütle spektrometresi beş ana bölüme ayrılabilir. Bunlar;

- Örnek girişi,
- İyonlaştırıcı,
- Kütle analizörü,
- Detektör,
- Veri işleme sistemidir.

Analiz süreci; örneğin örnek girişi sistemi tarafından iyonlaştırmanın gerçekleşeceği iyonlaştırıcıya kadar getirilmesi, iyonlaştırıcıda iyonlaştırıcının türüne göre atomik, moleküler veya parçalanmış moleküller olarak iyonlaşması, kütle ayırıcısında iyonların kütle/yük oranlarına göre ayrılması (bu basamaktan sonra moleküller kütle spektrometresinde ikinci bir parçalanma ve ikinci bir kütle ayırıcısında ayırma gerçekleşebilir), kütle ayırıcısından çıkan iyonların dedektörde tespit edilip elektrik sinyallerine çevrilmesi ve alınan sinyallerin bilgisayarda işlenmesi olarak özetlenebilir.



Şekil 2.10. Kütle spektrometresinin şematik gösterimi.

2.5.2. İyon Kaynakları

İyon kaynakları, kütle spektrometrik analizin başladığı basamak olarak adlandırılabilir. İyon kaynaklarının işlevi, analiz edilmek istenen analitin gaz fazında iyonlarını oluşturmaktır. Kütle spektrometresinde analizin başarısı yüksek oranda, bu aşamada gaz fazına geçirilebilen analit iyonlarına bağlıdır. Bazı iyon kaynakları yüksek enerjili olup yapıda büyük oranda parçalanmaya hatta atomlaşmaya neden olurken, bazı iyon kaynakları sadece moleküller iyonlaşmaya neden olmaktadır. Günümüze kadar birçok iyonlaştırma tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan hiçbiri tüm örnek türleri ve tüm analiz türlerine hizmet edebilecek yeterliliğe sahip değildir. Sıkça kullanılan iyonlaştırma teknikleri aşağıda belirtilmiştir.

Atomik iyonlaştırma yöntemleri:

- Termal İyonlaştırma
- Kıvılcım Kaynağı (Spark Source)
- Yük Boşalması (Glow Discharge)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
- Rezonans İyonlaştırma

Moleküler iyonlaştırma yöntemleri:

Gaz fazı:

- Elektron Bombardımanlı İyonlaştırma (EI)
- Kimyasal İyonlaştırma (CI)
- Foto İyonlaştırma (PI)
- Alan İyonlaştırma
- Yarı Kararlı Atom Bombardımanı

Çözelti fazı:

- Termosprey
- Atmosferik Basınç (CI)
- Atmosferik Basınç (PI)
- Elektrosprey

Katı fazı:

- Plazma Desorpsiyon
- Alan Desorpsiyonu
- İkincil-İyon MS
- Hızlı Atom Bombardımanı
- Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon

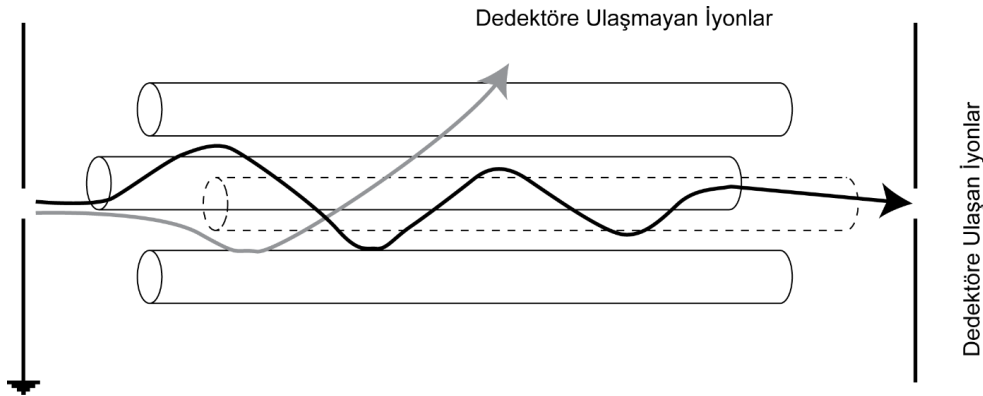
2.5.3. Kütle Ayırıcıları

Kütle ayırıcıları, kütle spektrometrelerinin en önemli kısmıdır. İyonlaştırıcıdan gelen analit iyonlarının burada kütle/yük oranlarına göre ayrılır. İdeal bir kütle ayırıcısı olabildiğince geniş kütle/yük oranlarında olabildiğince küçük kütle/yük oranları farkını olabildiğince hızlı şekilde ayırabilmelidir. Kütle spektrometrelerinde sıklıkla kullanılan kütle ayırıcıları şu şekilde listelenebilir:

- Elektrostatik analizör
- Manyetik analizör
- Çift odaklı analizör (elektrostatik analizör ve manyetik analizör)
- Dört kutuplu analizör
- Uçuş zamanlı analizör
- Fourier dönüşümlü iyon siklotron rezonans analizör

Bu ayırıcıların içerisinde en yaygın olarak kullanılanları dört kutuplu ve uçuş zamanlı analizörlerdir.

Dört kutuplu kütle analizörü diğer analizörlere göre daha kompakt ve daha ucuz olduğundan kütle spektrometresinde sıkça tercih edilen kütle analizörüdür. Dört kutuplu kütle analizörünün sağladığı en büyük avantaj tüm kütle spektrumunu yüz mili saniyeden kısa sürede tarayabilmesidir. Dört kutuplu kütle analizörünün kalbi bir birine paralel şekilde yerleştirilmiş silindirik çubuklardır. Karşılıklı iki çubuk değişken doğru akım kaynağının pozitif tarafına diğer iki çubuksa negatif tarafına bağlanır. Aynı zamanda her çift çubuğa bir birine yüz seksen derecelik faz farkına alternatif akım uygulanarak sadece belli bir kütle/yük oranına sahip iyonların geçmesi sağlanır.



Şekil 2.11. Dört kutuplu kütle ayırıcısının şematik gösterimi.

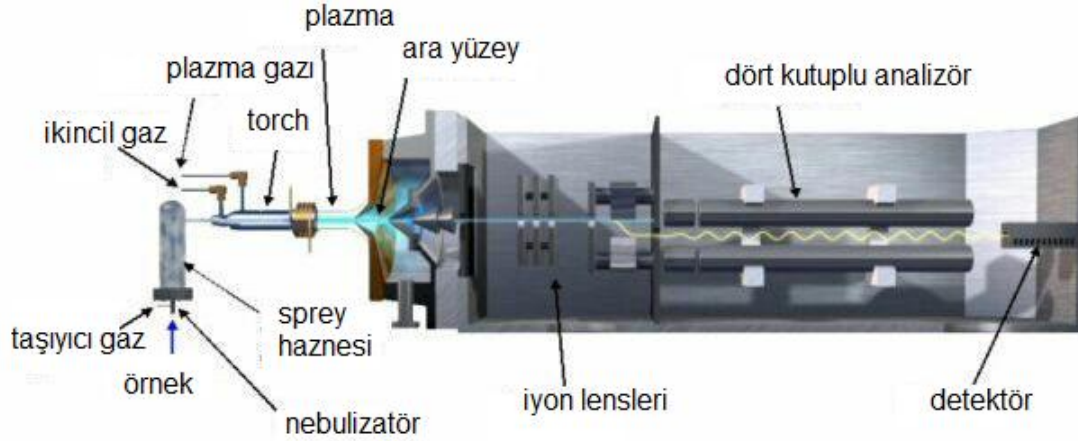
Uçuş zamanlı kütle ayırıcılarında analitin belli periyotlarla, kısa elektron pulsarı, ikincil iyonlar veya lazerle foton bombardımanı ile elde edilmiş iyonlar elektrik alan ile hızlandırılıp aynı kinetik enerjiye sahip olmaları sağlanır. Aynı kinetik enerjiye sahip iyonlar, vakum altındaki bir tüpte bir birleriyle etkileşmeden, kütle farklarından kaynaklı sahip oldukları hız farklarından dolayı sürüklenme süresindeki farklılıktan faydalanarak ayrılırlar. Uçuş zamanlı kütle analizörleri; ayırıcılık, hassasiyet, tekrarlanabilirlik ve tayin sınırı gibi konularda dört kutuplu kütle analizörüne göre geri konumdayken basitlik, sağlamlık, iyon kaynakları ile uyumluluk, analiz süresi ve çalışılabilecek kütle/yük oranı aralığı gibi konularda daha üstündür [76].

2.5.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

1980'lerin başından beri indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi giderek gelişen ve tercih edilen bir elementel analiz yöntemi olmuştur. Bunun sebebi, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresinin birçok element için çok düşük tayin sınırlarında bile yüksek doğruluk ve kesinlikte ölçüm yapabilmesidir. Bu sebeplerden dolayı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ticari olarak piyasaya sürüldüğü 1983'ten beri büyük ilgi görüp buna bağlı olarak zaman içerisinde birçok modeli geliştirilmiştir.

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresinde analizi birkaç temel farklılık dışında diğer kütle spektrometrelerine benzer şekilde gerçekleşir. Analiz, incelenecek örneğin oto örnekleyici ve peristaltik pompa yardımı ile sisleştiriciye getirilmesi ile başlar (örnek katı ise bu aşama lazer yardımı ile katı örneğin yüzeyinden atomların veya moleküllerin parçalanması ile gerçekleşir). Sisleştiriciye gelen örnek burada bir itici gaz yardımı ile örneğin aerosollerini oluşturulur. Aerosoller oluştuktan sonra yine taşıyıcı gaz yardımı ile plazmanın olduğu kısma sürüklenir. Plazma RF jeneratörü kısmında argon gazı ile oluşturulur. RF jeneratöründen yüksek bir akım geçirilerek etrafında güçlü bir manyetik alan oluşturulur. Bu manyetik alan içerisinde argon gazı ilk olarak elektrik kıvılcımı ile iyonlaşması sağlanarak manyetik alan içerisinde hızlandırılıp diğer argon atomları ile çarpışarak zincirleme bir şekilde manyetik alanda hızlandırılıp plazmayı oluşturacak birçok argon iyonu oluşturur. Plazma kaynağına aerosol olarak gelen örnek burada önce gaz faza geçer sonrada moleküller haldeyse atomlaşır ve en son olarak da iyonlaşır. Oluşturulan iyonlar çeşitli plakalardan ve lenslerden

geçerek hizalanarak kütle ayırıcısına gönderilir. İyonlar kütle ayırıcısında kütle/yük oranlarına göre ayrılarak detektöre gelir. Dedektöre gelen iyonlar burada elektrik sinyaline dönüştürülür. Elektrik sinyalleri bir bilgisayar tarafından işlenir ve analiz verileri elde edilir.



Şekil 2.12. ICP-MS'in şematik gösterimi [77].

2.5.4.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi İle Yapılan Analizlerde Sıkça Karşılaşılan Sorunlar

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, diğer birçok analiz yöntemine göre büyük bir üstünlük sağlasa da tam anlamıyla mükemmel bir analiz yöntemi değildir. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile yapılacak analizlerden iyi bir sonuç alınabilmesi için dikkat edilmesi gerekenler aşağıdaki gibi listelenebilir:

- Hassas bir örnek hazırlama işlemi
- Stabil bir örnek giriş sistemi
- Stabil bir plazma
- Stabil bir ortam sıcaklığı

Bunların yanı sıra indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile analizde bu tür işlemlerle önlenemeyecek sıkıntılar vardır. Bunlar atomik ve poliatomik girişimler olarak sınıflandırılabilir.

2.5.4.1.1. Atomik Girişimler

Atomik girişimler; indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresinde aynı kütle/yük oranına sahip atomların kütle ayırıcısında gerçekte analiz edilmek istenen atomla beraber dedektöre ulaşp hatalı ölçümlere neden olması olarak tanımlanabilir. Atomik girişimler iki tür olarak sınıflandırılabilir. Bunlar elementlerin izotoplarından kaynaklanan girişimler ve plazma kaynağının neden olduğu çift yüklü iyonların girişimleridir.

İzotoplardan kaynaklanan girişimlerin oranları çok düşük olduğundan, bunların çoğu bilgisayar yazılımına eklenmiş matematiksel formüllerle düzeltilebilirler. Çift yüklü iyonlardan gelen girişimler ise yine matematiksel formüllerle düzeltilebilirler. Çift yüklü iyonlardan gelen girişimleri düzeltmenin bir diğer yolu ise soğuk plazma metodu ile çalışmaktır. Bu metotta indüksiyon bobinine normalden daha düşük gerilim uygulanarak normalde on bin Kelvin'e kadar çıkan plazma sıcaklığı altı bin Kelvin düzeylerinde tutularak çift yüklü iyonların oluşumunun önüne büyük ölçüde geçilebilir [78].

2.5.4.1.2. Poliatomik Girişimler

Poliatomik girişimler, yüksek enerjili plazma kaynağından dolayı normalde oluşamayacak yapıların sahip oldukları yüksek kinetik enerjisi nedeniyle aynı kütle/yük oranına sahip atomların ölçümlerine girişim yapmaları olarak tanımlanabilir. Bu tür girişimlerin önüne yine soğuk plazma metodu ile çalışılarak ya da çarpışma hücresi teknolojisi (Collision Cell Technology, CCT) ile çalışarak geçilebilir. Bu yöntemde, plazma kaynağında oluşan poliatomik yapılara kütle ayırıcısına gelmeden önce taşıyıcı gaz akımına ters yönde inert bir gaz akımı gönderilmesi olarak tanımlanabilir. Bu gaz akımı poliatomik yapılarla çarpışıp bu yapılar üzerindeki kinetik enerjiyi azaltarak yapıyı parçalar ve girişim yapmalarının önüne geçer [78].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Adsorbent malzemeyi geliştirirken çıkış maddesi olarak kullanılan klorometil polistiren (partikül boyutu: 297-1190 μm , klor miktarı: 6.370 mmol Cl/g polimer), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Modifikasyon işlemleri sırasında kullanılan N,N-Dimetilformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, DMF), metanol (CH_3OH) ve 4-aminometil piridin Sigma-Aldrich ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$) (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Karakterizasyonu sırasında kullanılan potasyum bromür (KBr) Sigma (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Arsenik(V) adsorpsiyon çalışmalarında sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tuzu kullanılmıştır. İyon etkisi incelemeleri sırasında kullanılan sodyum klorür (NaCl) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) Sigma-Aldrich (Almanya) ve iyon etkisi incelemeleri sırasında kullanılan diğer tri-sodyum fosfat dodekahidrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum nitrat (NaNO_3) Merck (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. pH ayarlamaları için kullanılan ultra eser analize uygun nitrik asit Merck HNO_3 (Almanya) ve eser analize uygun amonyum hidroksit (NH_4OH) Fulka (İsviçre) firmalarından temin edilmiştir. ICP-MS kalibrasyonlarının kontrolü için kullanılan arsenik standart çözeltisi Chem Lab (Belçika) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Karakterizasyon

3.2.1.1. FTIR Karakterizasyonu

Adsorbent malzemenin karakterizasyonu için Thermo Scientific Nicolet İS10 (ABD) model FTIR spektrometresi ile katı halde bulunan polimerleri (CMPS, 4-AMP-PS) potasyum bromür (KBr) ile peletler haline getirilerek analiz edilmiştir. Sıvı halde bulunan 4-aminometilpiridin (4-AMP) spektrumu potasyum bromür pelet üzerine damlatılarak alınmıştır. FTIR analizlerinde uygulanan tarama sayısı 128 ve ayırıcılık 4 cm^{-1} dir.

3.2.1.2. TGA Karakterizasyonu

Termal inceleme için Shimadzu marka DTG-60 H (Japonya) model termogravimetrik analiz cihazı 10°C/dk sıcaklık taramasında 100 mL/dk azot atmosferinde kullanılmıştır.

3.2.1.3. Element Analizi

Element analizi Thermo Scientific marka Flash 2000 (ABD) model element analizörü ile yapılmıştır.

3.2.1.4. SEM Analizi

Örneklerin görüntüleri Carl Zeiss marka silikon drift dedektörlü EVO 50 EP model Taramalı elektron mikroskopu ile alınmıştır. Görüntü almadan önce örnekler vakum altında altın ile kaplanmıştır.

3.2.1.5. XPS Analizi

X-ışınlı foto elektron spektrumları Thermo Scientific (ABD) marka K-Alpha X-ray model foto elektron spektrometresi ile alınmıştır. Genel taramalar monokromatikleştirilmiş Al K α X-ışın kaynağı (1486.6 eV), 100 ms odak süresi ile 150 eV enerji geçişli modda 15 tarama ile alınmıştır. Bölgesel taramalar monokromatikleştirilmiş Al K α X-ışın kaynağı (1486.6 eV), 100 ms odak süresi ile 30 eV enerji geçişli modda 10 tarama ile alınmıştır.

3.2.2. Arsenik Örneklerinin Hazırlanması

Deneyler boyunca kullanılan ultra saf su (0,055 μ S/cm) TKA marka Smart 2 Pure (Almanya) model su cihazından alınmıştır.

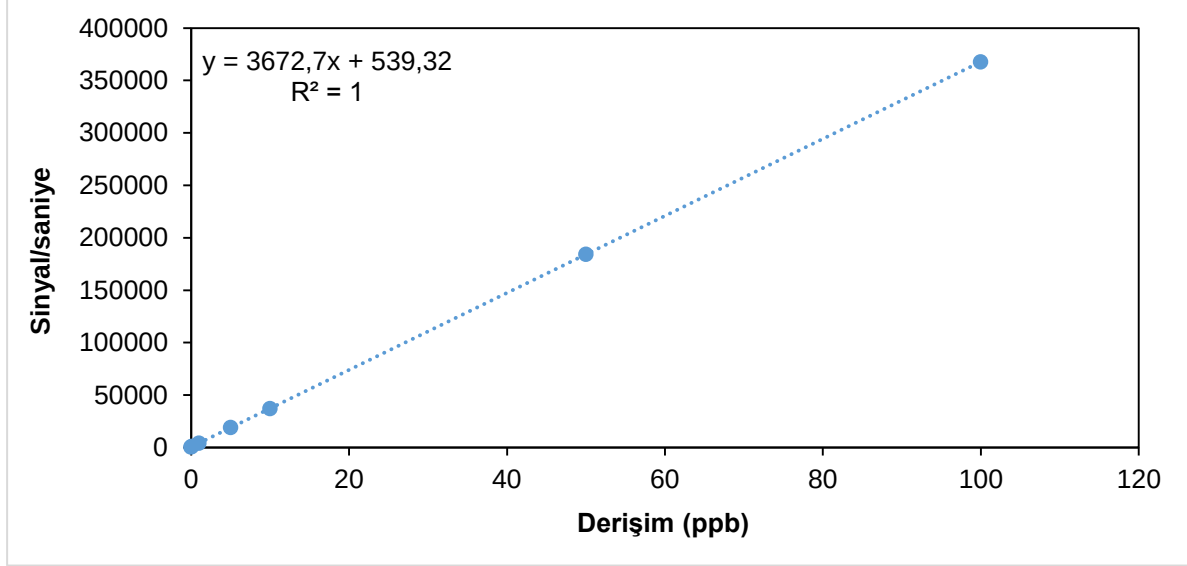
pH ayarlamaları Thermo Scientific marka Orion 3 Star Benchtop (ABD) model pH metre kullanarak yapılmıştır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri 100 rpm' de IKA marka KS-260 (Almanya) model orbital çalkalamalı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. ICP-MS ile Arsenik Analizi

Arsenik analizlerinde; perfloro alkoksi (PFA) konsantrik sisleştirici (Meinhard Associates, ABD), kuartz siklonik püskürtme haznesi (Glass Expansion, Avustralya), kuartz enjektör tüp (2 mm iç çap), kuvars torç ve otomatik örnekleyiciden (CETAC marka ASX 500 serisi 520 model, ABD) oluşan İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (Thermo FISCHER marka Xserisi 2 model, ABD) kullanılmıştır. ICP-MS cihazı ile ilgili çalışma parametreleri Çizelge 3.1' de verilmiştir. 0.1, 1.0, 5.0, 10, 50 ve 100 ppb As kalibrasyon çözeltileri, 10 ppm As stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Kalibrasyon sertifikalı arsenik standart çözeltisi ile kontrol edilmiştir. Her on iki numune ölçümünden sonra standartlar kullanılarak tekrar kalibrasyon oluşturulmuştur. Her numune için üç

okumanın ortalama değeri elde edilmiştir. Numuneler, % 2 (V/V) HNO₃ içerecek şekilde seyreltilmiştir. Analiz verilerini kaydetmek ve numunelerdeki arsenik miktarını ölçmek için Thermo PLasmaLab 2.6.2.337 yazılımı kullanılmıştır.



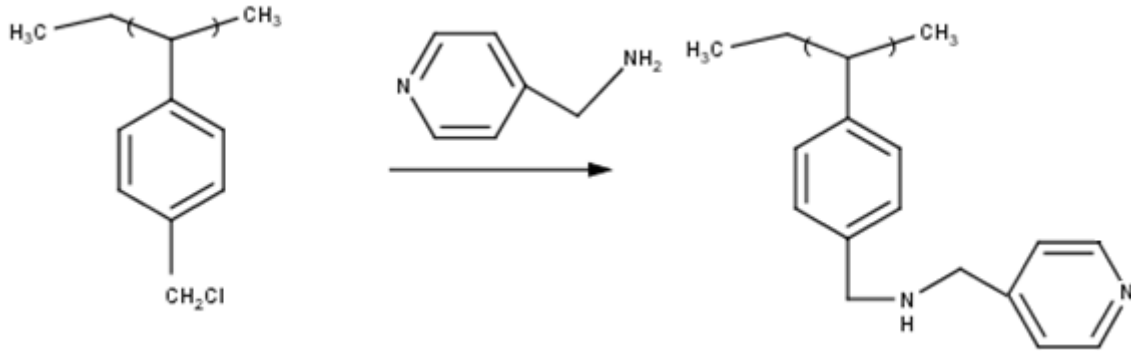
Şekil 3.1. As analizlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.1. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri.

Plazma gücü	1400 W
Plazma argon akış hızı	13 L/dk
Yardımcı argon akış hızı	0.7 L/dk
Sisleştirici argon akış hızı	0.92 L/dk
Sampler deliği (nickel)	1.1 mm
Skimmer deliği (nickel)	0.7 mm
Veri toplama modu	Peak-jumping
Tarama sayısı	100
Bekleme süresi	10 ms
Veri toplama süresi	4 s
Pik başına ölçümlerin sayısı	3
İzotop	⁷⁵ As

3.3. 4-AMP-PS Partiküllerinin Hazırlanması

Klorometil polistiren (CM-PS) polimerik partikülleri tartılarak reaksiyon balonuna alınıp üzerine dimetil formamit eklenip 4 saat bekletilip ıslanması sağlandıktan sonra, 4-aminometil piridin ve başlangıçtaki miktar kadar DMF eklenmiştir. Çözeltiden 5 dk süre ile azot gazı geçirildikten sonra, klorometil polistiren partikülleri yüzeyine 4-aminometil piridin modifikasyonu, reaksiyon balonu içerisinde geri soğutucu altında 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreci boyunca ortam manyetik karıştırıcı yardımı ile 100 rpm de karıştırılmıştır. 24 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen 4-aminometil piridin bağlı polistiren polimerik partikülleri (4-AMP-PS), ilk olarak DMF ile reaksiyona girmeyen ve çözelti ortamında geriye kalan 4-aminometil piridin sarı rengi gidene kadar dekantasyon yöntemi ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ikinci basamağında 4-AMP-PS partikülleri hacim olarak ilk basamakta kullanılan DMF kadar metanol kullanılarak yıkanmıştır. Yıkama işleminin en son basamağında ultra saf su kullanılmıştır. Suyu yıkama işlemi, yıkama suyunun pH değeri ile ultra saf suyun pH değerleri aynı oluncaya kadar tekrarlanmıştır. 4-AMP-PS partikülleri yıkama işleminden sonra 24 saat 50°C'de etüvde kurutularak deney ve analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2. 4-AMP-PS partiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi.

3.3.1. Modifikasyon Reaksiyonunun Optimizasyonu

Optimizasyon çalışmaları için 50 mg CM-PS (0.3185 mmol Cl) kullanılmıştır. Sıcaklığın modifikasyon verimine etkisi polimer yüzeyindeki klorometil gruplarının (Cl atomlarının) miktarının 10 katına karşılık gelen fonksiyonel grup 4-aminometil

piridin (3.185 mmol) ile 10 mL DMF çözücü ortamında 60°C, 70°C, 80°C, 90°C ve 100°C sıcaklıklarda 24 saat boyunca 100 rpm' de tutularak yapılmıştır.

4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) modifikasyon verimine etkisi için polimer yüzeyindeki klor atomlarının miktarı 2, 5 ve 10 kat mol oranına karşılık gelen fonksiyonel grup 4-aminometil piridin (0.637, 1.5925, 3.185 mmol) ile 10 mL DMF çözücü ortamında seçilen optimum 70°C sıcaklıkta 24 saat boyunca 100 rpm' de tutularak yapıldı.

Büyük ölçekteki modifikasyon için 5.000 g CM-PS kullanılmıştır. 4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) modifikasyon verimine etkisi çalışmalarından seçilen optimum mol oranı 10/1(4-AMP/Cl) ve sıcaklık çalışmaları verilerinden seçilen optimum 70°C sıcaklıkta, 100 mL DMF çözücü ortamında 24 saat boyunca 100 rpm' de tutularak yapılmıştır.

3.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonunda Kullanılması

3.4.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

4.1642 g sodyum dibazik heptahidrat tuzu bir litrede çözülerek 1000 ppm' lik As(V) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 10000 kat seyreltme yapılarak 100 ppb' lik çözelti hazırlanmıştır ve pH 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olmak üzere 6 tane çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL alınarak ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 24 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) aşağıda verilen eşitlik 3.1' e göre hesaplanmıştır;

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3.1)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = As(V) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C_e = As(V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Polimerik partiküllerin kütlesi (g)

3.4.2. As(V) İyonlarının 4-AMP-PS Partiküllerine Adsorpsiyon Kinetiğı

Kinetik deneyleri için 1000 ppm' lik As(V) stok çözeltisinden 100 ve 1000 kat seyreltme yapılarak 1 ve 10 ppm' lik çözeltiler hazırlanmış ve çözeltilerin pH değerleri 6'ya ayarlanmıştır. 50 mL' lik 1 ve 10 ppm' lik çözeltiler ve 50 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Deney süresinde örnekler orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de tutulmuştur. 4 saate kadar 1' er saat 4 saatten sonra 2' şer saat aralıklarla 24 saate kadar 0,1 mL örnek alınarak 10 mL' ye seyreltilip ICP-MS' te analiz edilmiştir.

4-AMP-PS partiküllerinin As(V) uzaklaştırma yüzdesi aşağıda verilen eşitlik 3.2' ye göre hesaplanmıştır;

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3.2)$$

%R: Uzaklaştırma yüzdesi

C_0 = As(V) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C_e = As(V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

4-AMP-PS partiküllerinin yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiğı denklemi aşağıda verilen eşitlik 3.3' e göre hesaplanmıştır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.3)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı(mg/g)

k_1 = Yalancı birinci derece hız sabiti

t= Süre

4-AMP-PS partiküllerinin yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği denklemi aşağıda verilen eşitlik 3.4' e göre hesaplanmıştır;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanan madde miktarı

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti

t=Süre

3.4.3. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Derişim çalışmaları için 1000 ppm' lik As(V) stok çözeltisinden 10000, 1000,100, 50, 25, 10 ve 5 kat seyreltilerek 0.1, 1, 10, 20, 40, 50, 100 ve 200 ppm' lik çözeltiler hazırlanmış ve çözeltilerin pH değerleri 6'ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

4-AMP-PS partiküllerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi aşağıda verilen eşitlik 3.5' e göre hesaplanmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.5)$$

C_e = As(V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti

4-AMP-PS partiküllerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi denklemi aşağıda verilen eşitlik 3.6' ya göre hesaplanmıştır;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.6)$$

C_e = As(V) iyonlarının denge derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

n = Sabit

K_f = Freundlich sabiti

3.4.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin Arsenik Adsorpsiyonuna Girişim Yapan Anyonlar

Sodyum klorür tuzundan 0.1646 g tartılıp 100 mL' de çözülerek 1000 ppm' lik Cl^- stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 10 mL alınarak içerisinde 100 ppm Cl^- ve 1000 ppm As(V) stok çözeltisinden 1 mL alınarak içerisinde 10 ppm As(V) olan 100 mL çözelti hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Sodyum sülfat tuzundan 0.147g tartılıp 100 mL' de çözülerek 1000 ppm' lik stok SO_4^{2-} çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 10 mL alınarak içerisinde 100 ppm SO_4^{2-} ve 1000 ppm As(V) stok çözeltisinden 1 mL alınarak içerisinde 10 ppm As(V) olan 100 mL çözelti hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Sodyum fosfat dodekahidrat tuzundan 0.400g tartılıp 100 mL' de çözülerek 1000 ppm'lik stok PO_4^{3-} çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 10 mL alınarak içerisinde 100 ppm PO_4^{3-} ve 1000 ppm As (V) stok çözeltisinden 1 mL alınarak içerisinde 10 ppm As(V) olan 100 mL çözelti hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır.

Hazırlanan çözeltiden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Sodyum nitrat tuzundan 0.400 g tartılıp 100 mL' de çözülerek 1000 ppm' lik stok NO_3^- çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 10 mL alınarak içerisinde 100 ppm NO_3^- ve 1000 ppm As (V) stok çözeltisinden 1 mL alınarak içerisinde 10 ppm As (V) olan 100 mL çözelti hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

3.4.5. 4-AMP-PS Partiküllerinin Arsenik Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

Sodyum klorür tuzundan 5.844g tartılıp 100 mL' de çözülerek 1M stok Cl^- çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 10 mL, 1 mL ve 0.1 mL alınarak sırası ile içerisinde 0.1, 0.01 ve 0.001 M NaCl ve 1000 ppm As (V) stok çözeltisinden 1 mL alınarak içerisinde 10 ppm As (V) olan 100 mL' lik üç çözelti hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

3.4.6. 4-AMP-PS Partiküllerinden Desorpsiyon Çalışmaları

1000 ppm'lik As(V) stok çözeltisinden 100 kat seyreltme işlemi ile 10 ppm' lik As(V) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ile 10 mg 4-AMP-PS ile yukarıda belirtilen parametrelerde adsorpsiyon deneyi başlatılmıştır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra 4-AMP-PS partiküllerinden yüzeye adsorbe olmayan As(V) iyonlarını uzaklaştırmak için ultra saf su ile yıkanmıştır. 4-AMP-PS partiküllere adsorplanan As(V) iyonlarının desorpsiyonu için sırasıyla hacimce 1%, 2% ve 3% HNO_3 çözeltileri desorpsiyon reaktifi olarak kullanılmıştır. 10 mL' lik HNO_3 çözeltileri ve 10 mg 4-AMP-PS ile desorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. 4 saatlik

desorpsiyon süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS' te analiz edilmiştir.

4-AMP-PS partiküllerinin desorpsiyon yüzdesi aşağıda verilen eşitlik 3.6' ya göre hesaplanmıştır;

$$\%D = \frac{C_0}{C_0 - C_f} \times 100 \quad (3.6)$$

%D: Desorpsiyon yüzdesi

C_0 : As(V) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C_f : As(V) iyonlarının son derişimi (adsorpsiyon)

C_d : Desorpsiyon derişimi

3.4.7. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu için Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

1000 ppm' lik As(V) stok çözeltisinden 100 kat seyreltme işlemi ile 10 ppm' lik As(V) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ile 10 mg 4-AMP-PS ile yukarda belirtilen parametrelerde adsorpsiyon deneyi başlatılmıştır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra 4-AMP-PS partiküllerinden yüzeye adsorbe olmayan As(V) iyonlarını uzaklaştırmak için ultra saf su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi için hacimce %3 HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. 10 mL' lik HNO₃ çözeltileri ve 10 mg 4-AMP-PS ile desorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra 4-AMP-PS partiküllerinin tekrar kullanılabilmesi için ultra saf su ile yıkanmıştır. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde incelenmiştir.

3.4.8. 4-AMP-PS Partikülleri ile Çeşme Suyunda Arsenik Adsorpsiyonu

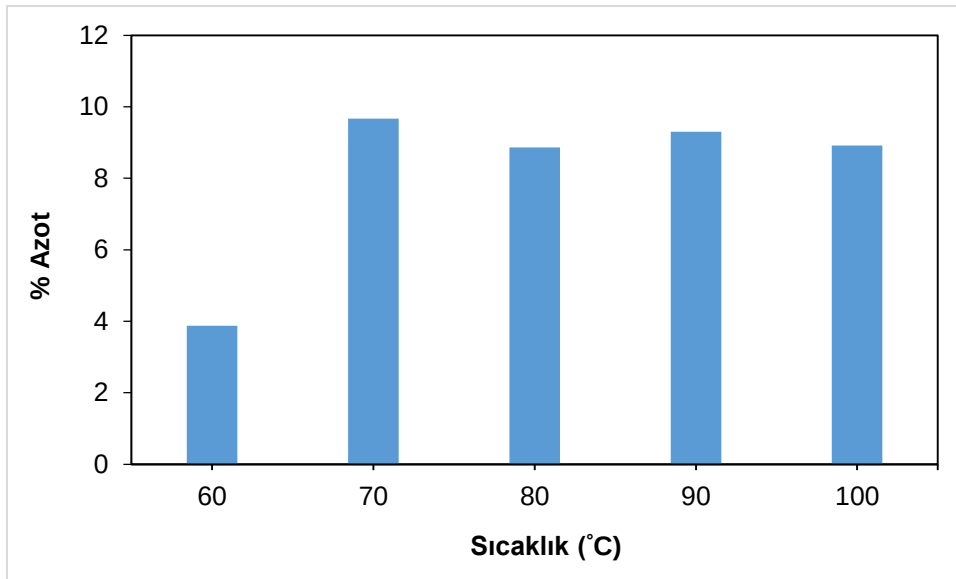
1000 ppm' lik As(V) stok çözeltisinden çeşme suyu ile 10000 kat seyreltme işlemi yapılarak As(V) derişimi 100 ppb olan çeşme suyu hazırlanmış ve pH 6' ya ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 20 mL ve 10 mg 4-AMP-PS ile deneyler vida kapaklı düşük yoğunluklu polietilen şişelerde başlatılmıştır. Çözeltiler 16 saatlik adsorpsiyon süresinde orbital çalkalamalı karıştırıcıda 100 rpm' de oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltilerdeki arsenik miktarı ICP-MS ile analiz edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin Hazırlanması

4.1.1. Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

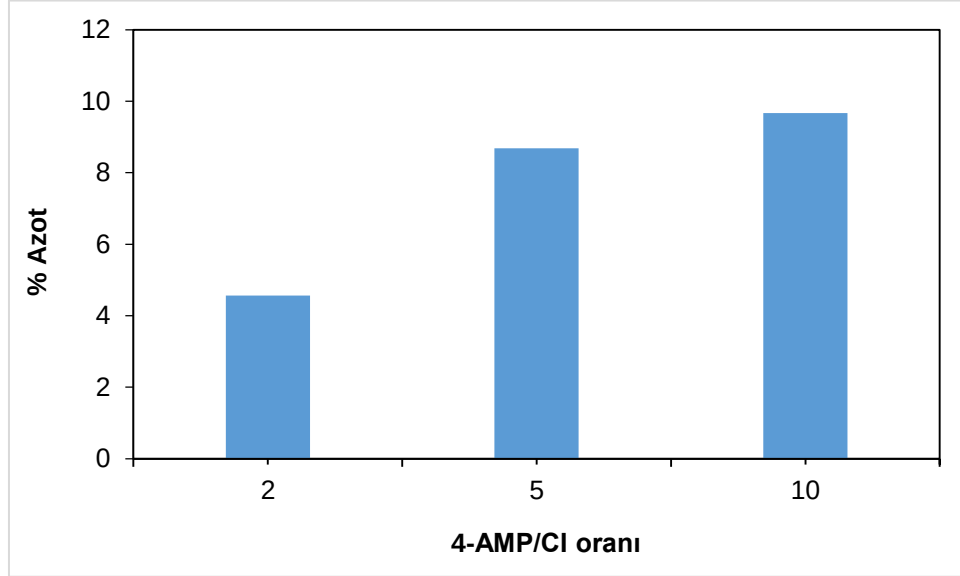
Modifikasyon reaksiyonunda kullanılan sıcaklık, 4-aminometil piridin fonksiyonel gruplarının polimerik yüzeye bağlanma miktarına önemli derecede etkilidir. Şekil 4.1.'de klorometil polistiren partikülleri yüzeyine 4-aminometil piridin modifikasyonu sıcaklık çalışmasında 60°C'de yapıya bağlanan N miktarının %3.87 olduğu, 70°C'de yapıya bağlanan N miktarının %9.67'ye kadar arttığı ve 70°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıya bağlanan N miktarının önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar göze önüne alındığında, 4-aminometil piridin fonksiyonel gruplarının polimerik yüzeye bağlanmasında en uygun reaksiyon sıcaklığının 70°C olduğu belirlenmiştir. Literatürde amin grupları ile yapılan benzer modifikasyon çalışmalarında da en uygun modifikasyon sıcaklığının 70°C olduğu rapor edilmiştir [79]. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan modifikasyon çalışmalarında N miktarının sıcaklık artışı ile beraber önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir [80].



Şekil 4.1. Klorometil polistiren partiküllerin yüzeyine 4-aminometil piridin modifikasyonu için sıcaklık etkisi.

4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) yapıya bağlanan N miktarına etkisi Şekil 4.2' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, 4-AMP/Cl oranının 2, 5 ve 10 kat artması ile yüzeye bağlanan N miktarının sırası ile %4.56, %8.68 ve %9.67 olduğu gözlenmektedir.

Bu sonuçlar göze önüne alındığında, 4-aminometil piridin fonksiyonel gruplarının polimerik partiküllerin yüzeyine bağlanmasında en uygun 4-AMP/Cl oranının 10/1 olduğu belirlenmiştir.



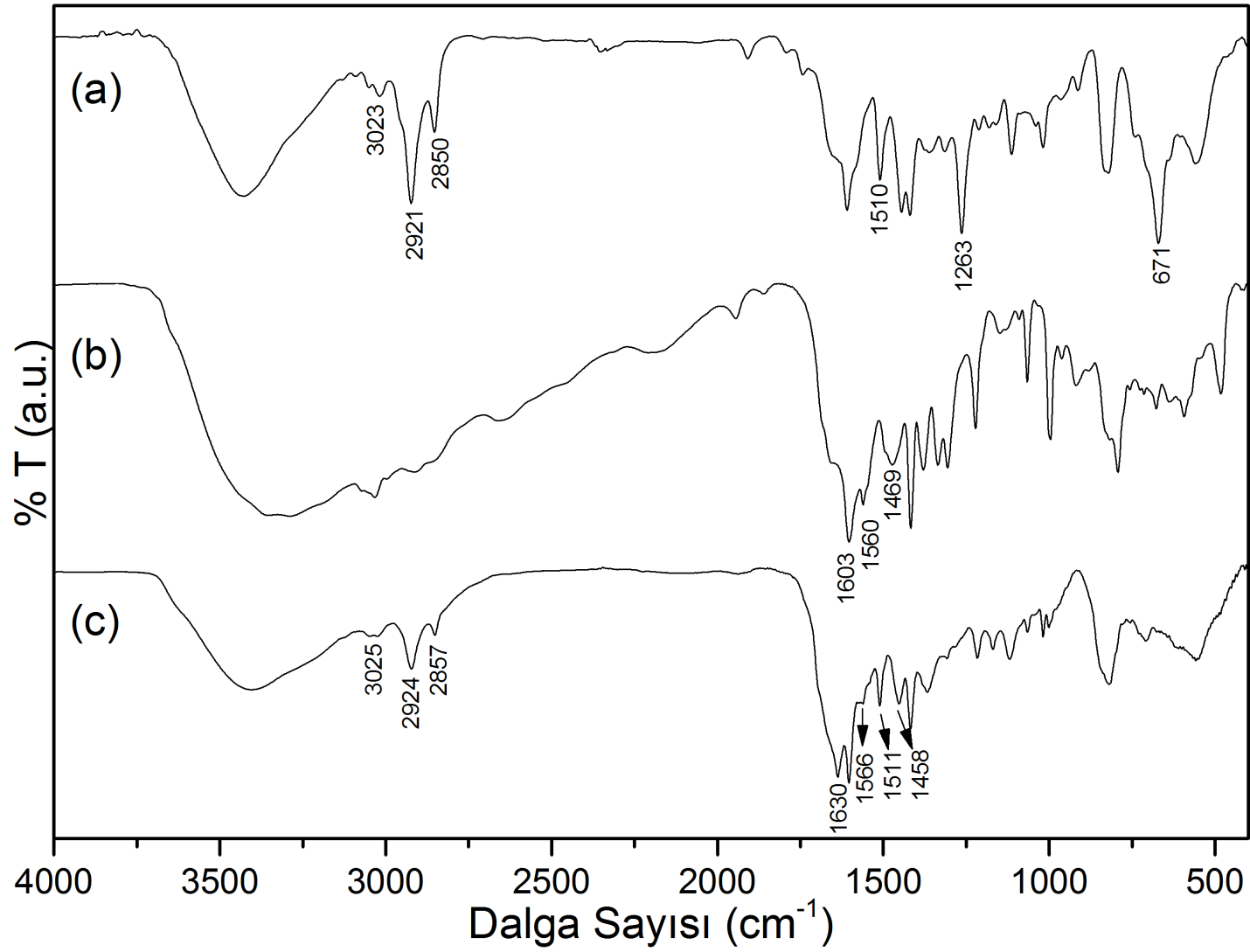
Şekil 4.2. 4-aminometil piridin fonksiyonel grubun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranının (4-AMP/Cl) yapıya bağlanan N miktarına etkisi.

4.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin Karakterizasyonu

4.2.1. FTIR Analizleri

Şekil 4.3. klorometil polistirenin (CM-PS), 4-aminometil piridin (4-AMP) ve 4-aminometil piridin bağlanmış polistiren (4-AMP-PS)' nin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.3.a CM-PS FTIR spektrumunda alifatik metilen $\text{CH}_2\text{-Cl}$ grubundan kaynaklanan C-Cl bağına ait karakteristik pikler 1263 ve 671 cm^{-1} dalga sayısında, aromatik gruptan kaynaklanan C-H bağına ait karakteristik pik 3023 cm^{-1} dalga sayısında, alifatik metilen grubundaki C-H bağına ait karakteristik pikler 2921 ve 2850 cm^{-1} dalga sayısında ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağına karşılık gelen karakteristik pik 1611 ve 1510 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Şekil 4.3.b' de 4-AMP spektrumunda aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağına karşılık gelen pikler 1603 ve 1560 cm^{-1} dalga sayısında ve piridin halkasına karşılık gelen pikler 1560 ve 1469 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Şekil 4.3.c' de 4-AMP-PS'nin FT-IR spektrumunda polistirenin zincir yapısında bulunan aromatik C-H bağına ait karakteristik pik 3025 cm^{-1} dalga sayısında, alifatik metilen C-H bağına ait karakteristik pikler 2924 ve 2857 cm^{-1} dalga sayısında ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ bağına karşılık gelen karakteristik pik

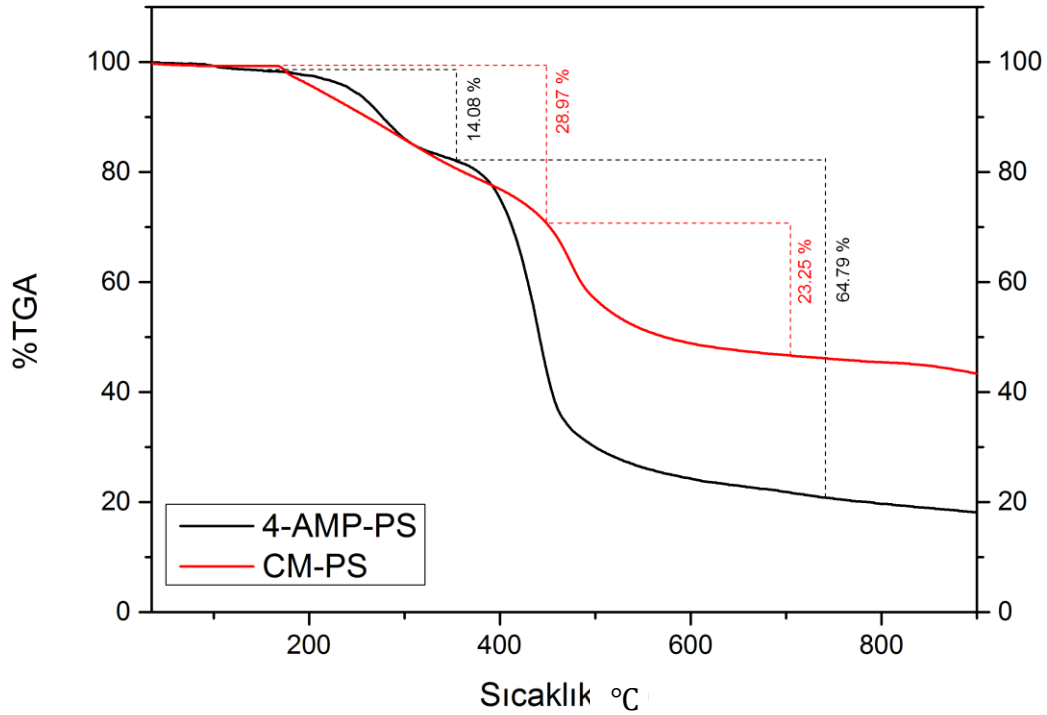
1630 ve 1511cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Ayrıca, spektrumda piridin halkasına karşılık gelen pikler 1566 ve 1458 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir [81]. Yukarıda verilen spektrumlar karşılaştırıldığında CM-PS' deki alifatik metilen $\text{CH}_2\text{—Cl}$ grubundan kaynaklanan C-Cl bağına ait karakteristik piklerin modifikasyon sonucunda 4-AMP-PS'de gözlenmezken CM-PS zincirinden kaynaklanan alifatik metilen C-H bağına ait karakteristik pikler ve 4-AMP'den piridin halkasına karşılık gelen pikler gözlenmektedir. 4-aminometil piridin fonksiyonel gruplarının klorometil polistiren partikülleri yüzeyine bağlanmasının, klor atomunun bağlı olduğu, stiren halkası üzerinde bulunan alifatik metilen grubu üzerinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. a) CM-PS, b) 4-AMP ve c) 4-AMP-PS'nin FTIR spektrumları.

4.2.2. TGA Analizleri

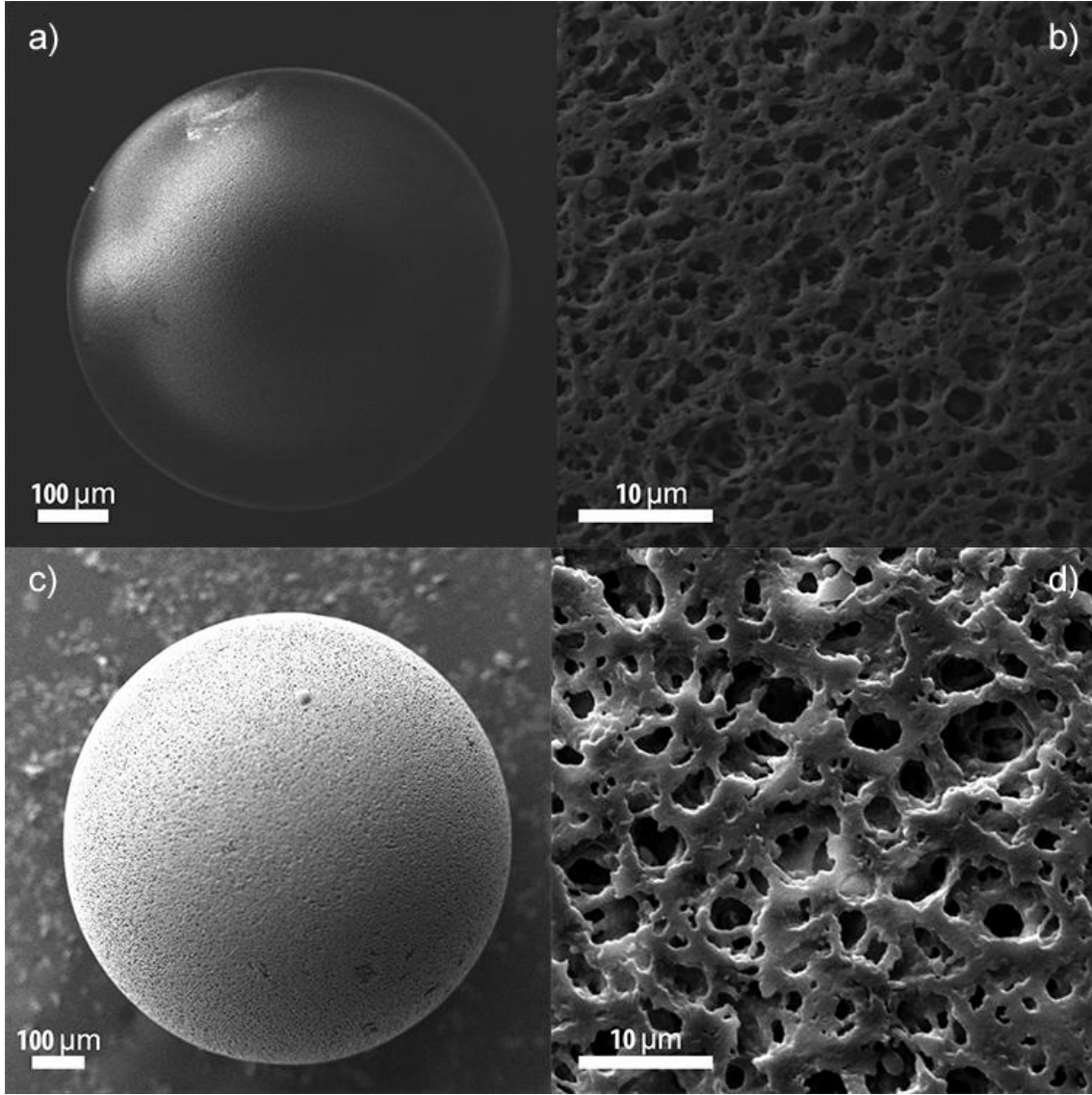
Modifiye edilmemiş klorometil polistirenin ısısal kararlılığı 50-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde TGA termogramları kaydedilerek elde edilmiş ve Şekil 4.4' te verilmiştir. Termogramdan görülen 200°C civarında başlayan ve %28.97'lik kütle kaybına neden olan bozunmanın yapıdan ayrılan klorometil gruplarını gösterdiği düşünülmektedir. 450°C civarında başlayan ve %23.25'lik kütle kaybına sebep olan bozunmanın ise polimerik omurga yapısındaki bozulmaya bağlı kütle kaybı olduğu düşünülmektedir [80]. 900°C' lik ısıtma işlemi sonucunda yapıdan geriye %43.36' lık bir kütle kalmaktadır. Şekil 4.4. 4-aminometil piridin ile modifiye edilen klorometil polistirenin yanma profilinde görülen 200°C civarında başlayan ve %14.08' lik kütle kaybına neden olan bozunmanın yapıdan ayrılan klorometil gruplarını olduğu düşünülmektedir. 350°C civarında başlayan %64.79' lik kütle kaybına sebep olan bozunma, modifikasyon ile yapıya katılan 4-aminometil piridin grubu ve polimerik omurga yapısındaki bozulmaya bağlı kütle kaybı olduğu düşünülmektedir. 900°C'lik ısıtma işlemi sonucunda yapıdan geriye %19.09' lık bir kütle kalmaktadır. Klorometil gruplarının yapıdan ayrıldığı sıcaklıktaki kütle kaybındaki azalmadan, ikinci bozunma basamağındaki kütle kaybındaki artıştan ve 900°C' lik ısıtma işlemi sonunda geriye kalan kütle oranları arasındaki farktan yapıya 4-aminometil piridin gruplarının bağlandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. 4-AMP-PS ve CM-PS' nin TGA termogramları.

4.2.3. SEM Analizleri

SEM, partiküller yüzeyinde gerçekleşen değişimleri tespit etmek için önemli bilgiler sağlamaktadır. Şekil 4.5.' te CM-PS ve 4-AMP-PS partiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.c incelendiğinde modifiye olmamış CM-PS ve modifiye olmuş 4-AMP-PS partiküllerin büyüklüğünün mikrometre boyutunda ve fiziksel yapısının ise gözenekli küre formunda olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5.b ve Şekil 4.5.d' de ise modifiye olmamış CM-PS ve modifiye olmuş 4-AMP-PS partiküllerin yüzey morfolojisi 6000 kat büyütme ile daha ayrıntılı incelenmiştir. Modifiye olmamış CM-PS ve modifiye olmuş 4-AMP-PS partiküllerin ayrıntılı SEM görüntüleri karşılaştırıldığında gözenek yapısının benzer olduğu gözlemlenmiştir. Görüntüler incelendiğinde sonuç olarak, yapılan modifikasyon reaksiyonunun partiküllerin yapısında herhangi bir fiziksel deformasyon oluşturmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. a) CM-PS' nin 7 keV 315 büyütmedeki görüntüsü, b) CM-PS' nin 10 keV 6000 büyütmedeki görüntüsü, c) 4-AMP-PS'nin 7 keV 230 büyütmedeki görüntüsü ve d) 4-AMP-PS'nin 10 keV 6000 büyütmedeki görüntüsü.

4.2.4. XPS Analizi

Polimerik adsorbent yüzeylerindeki kimyasal değişimleri veya dönüşümleri daha ayrıntılı incelemek amacıyla; CM-PS, 4-AMP-PS ve As(V)-4-AMP-PS partiküller XPS yöntemi ile analizi edilmiştir. Şekil 4.6. CM-PS, 4-AMP-PS ve As(V)-4-AMP-PS partiküllerinin XPS spektrumlarını göstermektedir. Partiküllerin yüzeylerindeki elementlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.1.' de ve enerji değerleri ise Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Şekil 4.6.a' da CM-PS nin XPS spektrumunda 201.84 eV, 286.05 eV ve 533.19 eV değerlerinde gözlenen pikler sırasıyla, Cl (2p, %84.74), C (1s, %7.75) ve O (1s, %7.51) atomlarına karşılık gelen üç

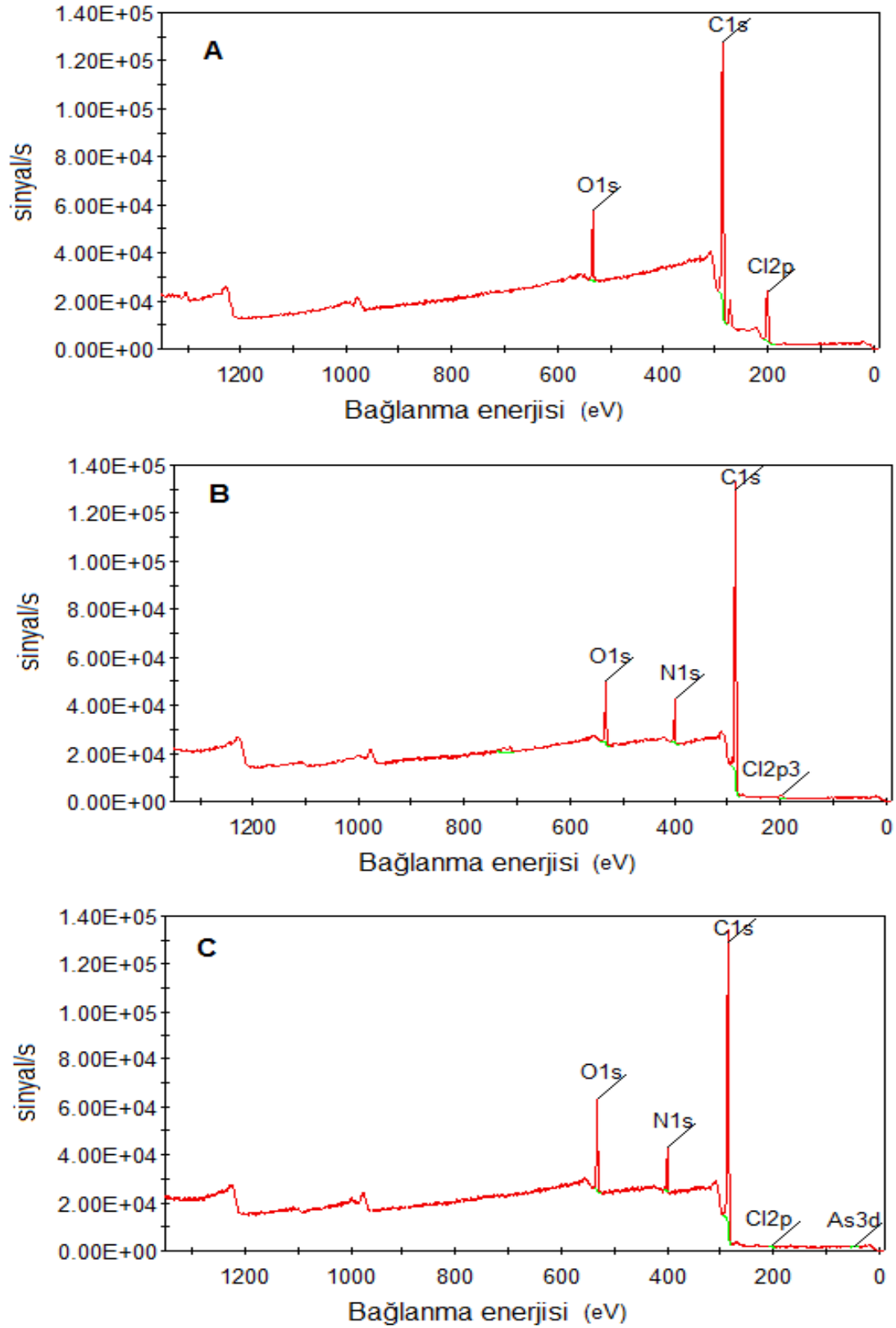
karakteristik piki göstermektedir. Şekil 4.6.a' da verilen XPS spektrumu, CM-PS yüzeyinde az miktarda oksijen atomunun olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiş ve polimerik partiküller yüzeyinde gözlenen oksijen atomlarının H_2O molekülerinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [82]. Şekil 4.6.b' de, CM-PS partiküllerinin 4-AMP ile modifikasyonundan sonra 399.91 eV değerinde N (1s, %6.9) atomuna karşılık gelen yeni bir pik gözlenmiştir. Yeni bir N (1s, %6.99) pikinin gözlenmesi ve Cl (2p, %1.44) pikinin önemli miktarda azalması, 4-AMP moleküllerinin CM-PS partiküllerinin yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6.c' de, 4-AMP-PS partikülleri 200 ppm As(V) çözeltisi ile muamele edildikten sonra alınan XPS spektrumunda ise 46.54 eV değerinde As (3d, %0.35) atomuna karşılık gelen karakteristik bir pik gözlenmiştir. Ayrıca 532.47 eV değerinde O (1s, %10.62) atomuna karşılık gelen pikte önemli miktarda artış gözlenmesi, polimerik 4-AMP-PS partikülleri yüzeyine kimyasal yapısında oksijen atomları bulunan As(V) iyonlarının (AsO_4^{3-}) adsorplandığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki atomların bileşimi

	Yüzeydeki Atomların Bileşimi (%)				
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d
CM-PS	84.74	7.51	-	7.75	-
4-AMP-PS	84.04	7.47	7.03	1.45	-
As(V)-4-AMP-PS	82.36	10.62	6.34	0.34	0.35

Çizelge 4.2. XPS analizi ile elde edilmiş yüzeydeki atomların bağlanma enerjileri.

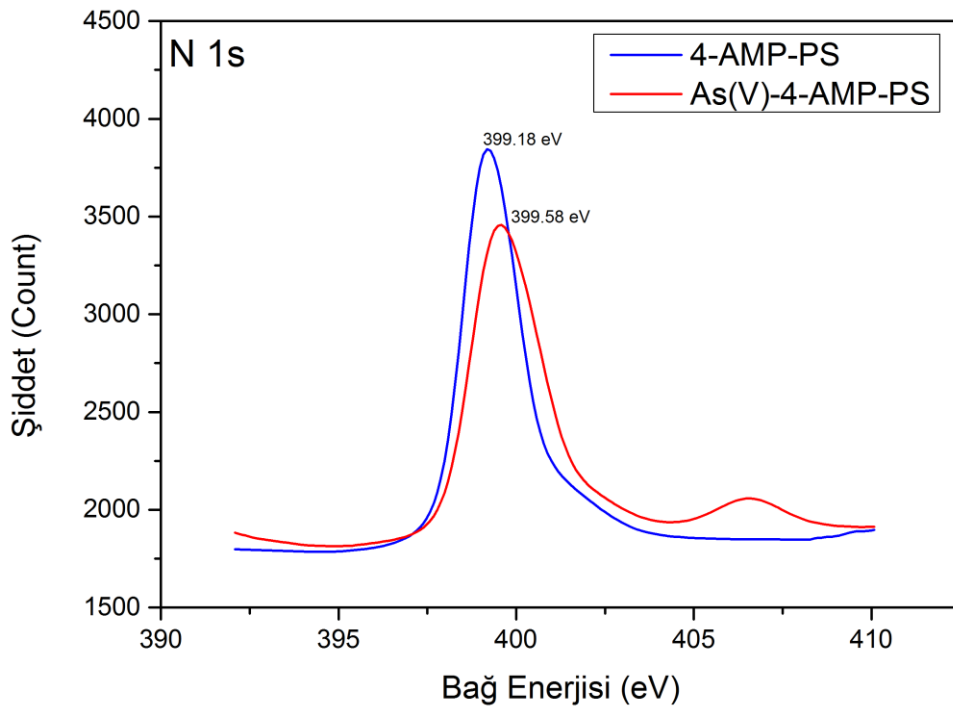
	Bağlanma Enerjileri (eV)				
	C 1s	O 1s	N 1s	Cl 2p	As 3d
CM-PS	286.05	533.19	-	201.84	-
4-AMP-PS	285.50	532.36	399.91	199.27	-
As(V)-4-AMP-PS	285.91	532.47	400.07	201.35	400.07



Şekil 4.6. a) CM-PS, b) 4-AMP-PS c) As(V)-4-AMP-PS' nin XPS spektrumları (1486.6 eV, 100 ms odak süresi ile 150 eV geçişli modda 15 tarama ile alınmış spektrumlar).

4.2.4.1. As(V) Adsorpsiyon Mekanizması

Şekil 4.7.' de verilen XPS spektrumunda 399.18 eV değerinde gözlenen pik 4-AMP-PS partikülleri yüzeyindeki N atomlarına karşılık gelmektedir. 200 ppm As(V) adsorpsiyonundan sonra N atomlarına karşılık gelen pikin bağlanma enerjisi 399.58 eV değerine kaymaktadır. Bunun muhtemel sebebi, N atomu çevresindeki elektron yoğunluğunun N-As(V) elektrostatik etkileşimi nedeniyle azalmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, amin fonksiyonel gruplarını içeren adsorbentlerdeki N pikine karşılık gelen bağlanma enerjisinin, arsenat ve kromat gibi oksianyonlarla elektrostatik etkileşimi sonucunda daha yüksek bağlanma enerji değerlerine kaydığı gözlenmiştir [83].

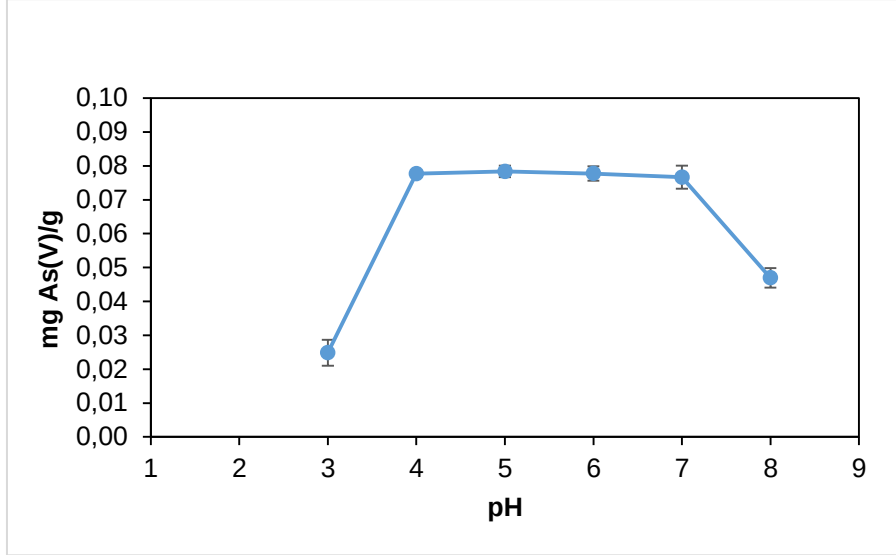


Şekil 4.7. 4-AMP-PS ve As(V)-4-AMP-PS' nin N 1s XPS spektrumları (1486.6 eV, 100 ms odak süresi ile 30 eV geçişli modda 10 taramada alınmış spektrum).

4.3. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu

4.3.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

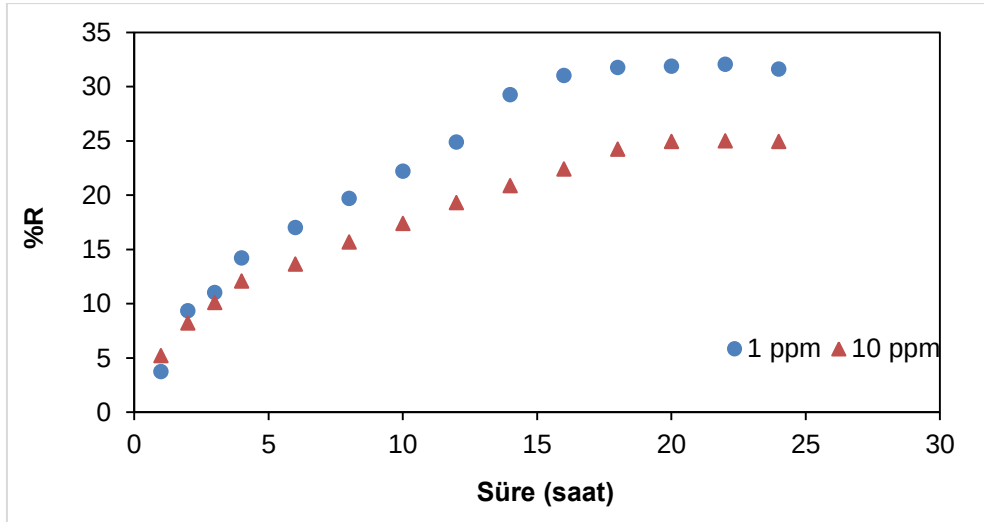
4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna pH etkisi pH 3-8 aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.8.' da çözeltinin pH değeri 3' ten 4' e arttığı zaman As(V) adsorpsiyonunda önemli bir miktarda artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi arsenik asitin (H_3AsO_4) sudaki pK_{a1} (2.22) değerinden dolayı pH 2.22' nin üzerinde hem moleküler (H_3AsO_4) hem de iyonik ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) türlerinin bir arada bulunmasından ve aynı zamanda pH değerinin bazik bölgeye kayması ile sudaki iyonik arsenik türünün moleküler arsenik türüne oranla daha baskın olmasındandır. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonun pH 4' ten 7' ye arttığı zaman As(V) adsorpsiyonunun hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir. Bunun davranışın sebebi arsenik asitin pK_{a2} (7.00) değerinden dolayı, pH 4-7 aralığında adsorpsiyondan sorumlu arsenik türlerinin $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ bir arada bulunması ancak baskın olan arsenik türünün ($H_2AsO_4^-$) değişmemesidir. pH 7' den 8' e arttığı zaman As(V) adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma gözlenmiştir. Bu davranışın sebebi bazik bölgede, çözeltideki hidroksit iyonlarının derişiminin arsenik türlerine oranla artmasındandır. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) adsorpsiyonun geniş bir pH aralığında (4-7) aynı kalması kullanım alanı açısından avantaj sağlamaktadır. Bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında, çözelti pH' ı, doğal suların pH'ına yakın olan pH 6 olarak seçilmiştir. Literatürde benzer As(V) adsorpsiyon davranışı gösteren malzemeler bulunmaktadır [84].



Şekil 4.8. As(V) Adsorpsiyonuna pH etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı:100 rpm, As(V) iyonları derişimi: 100 ppb).

4.3.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

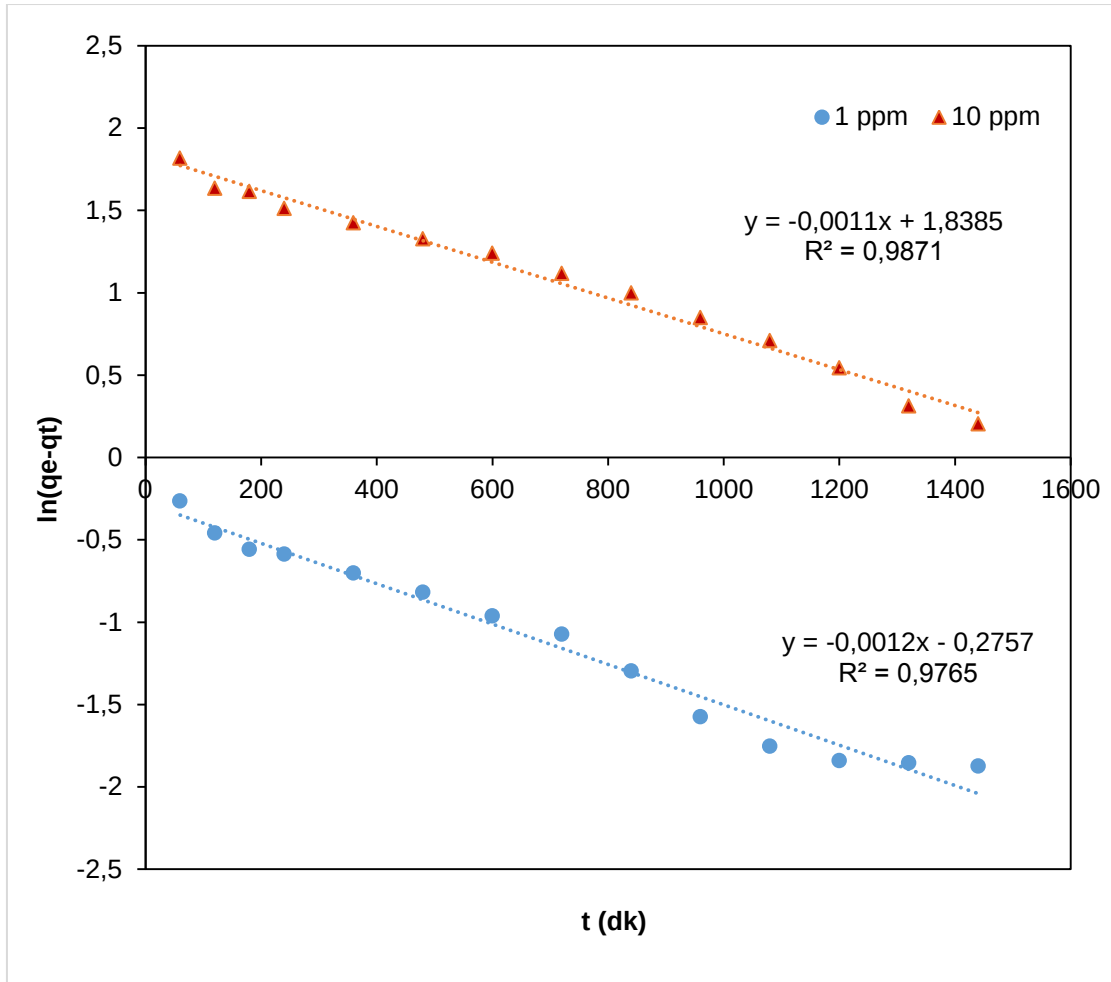
Şekil 4.9.'da 1 ppm ve 10 ppm' lik As(V) çözeltilerinden 4-AMP-PS partiküllerinin % As(V) uzaklaştırma miktarı zamana karşılık grafiğe geçirilmiştir. 1 ppm ve 10 ppm için yapılan çalışmalarda adsorpsiyon işleminin 16 saatte dengeye geldiği gözlenmiştir. 1 ppm için dengedeki As(V) uzaklaştırma miktarı %31.77, 10 ppm' de ise bu değer %24.23 olarak bulunmuştur.



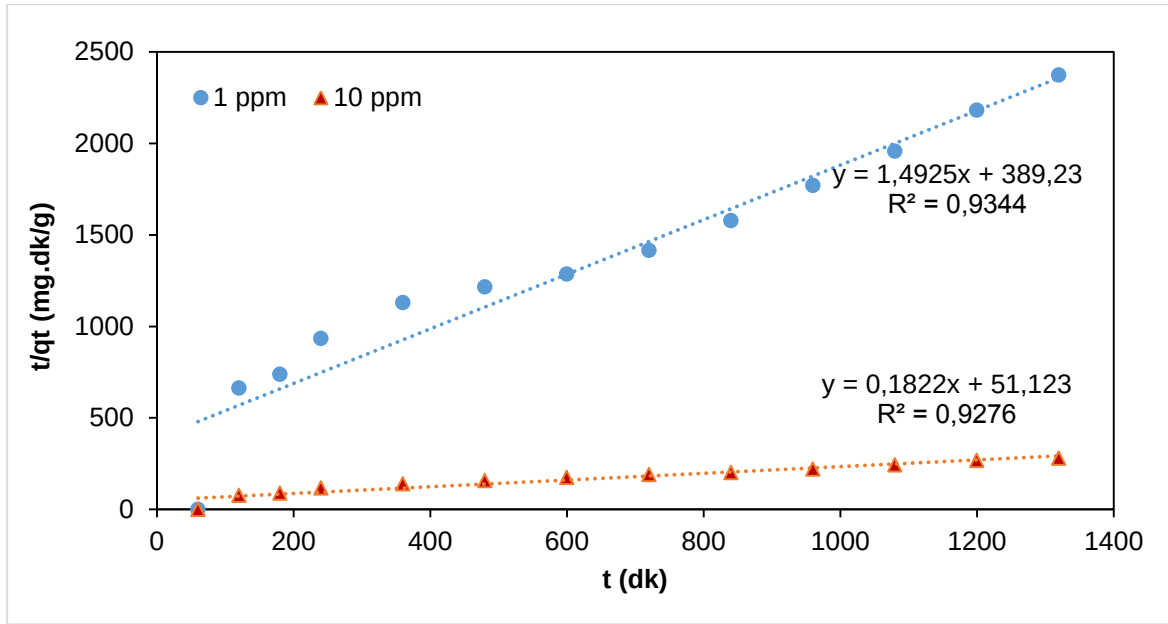
Şekil 4.9. 4-AMP-PS partiküllerinin % As(V) uzaklaştırma miktarının süreye karşılık grafiği. (Deneysel koşullar: 50 mg 4-AMP-PS, çözelti hacmi: 100 mL, pH: 6.00, karıştırma hızı:100 rpm, As(V) iyonları derişimi: 1 ppm ve 10 ppm).

4.3.3. As(V) İyonlarının 4-AMP-PS Partiküllerine Adsorpsiyon Kinetiği

As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin üzerine olan adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için 1 ppm ve 10 ppm' lik As(V) çözeltilerinden elde edilen deneysel verilerine yalancı birinci derece ve ikinci derece model denklemleri uygulanmıştır. Şekil 4.10.' de 1 ppm ve 10 ppm As(V) için yalancı birinci derece model denklemi için t ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ ve şekil 4.11.' de ise yalancı ikinci derece model denklemi için t'ye karşı t/q_t grafikleri doğrusal olarak verilmektedir. Çizelge 4.3.' te grafiklerden hesaplanarak elde edilen sonuçlar verilmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin üzerine olan adsorpsiyonun yalancı ikinci derece model denklemine daha uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.



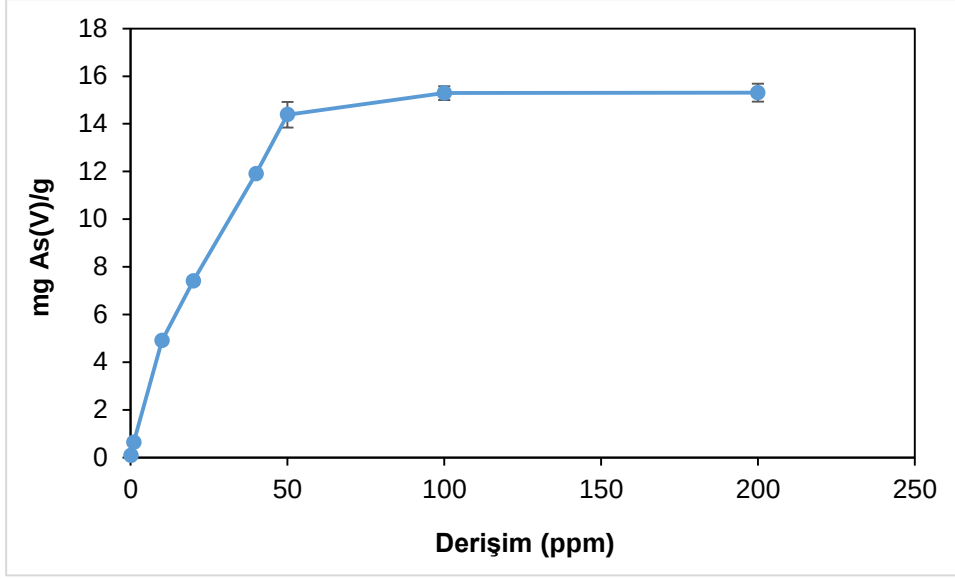
Şekil 4.11. Yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

Çizelge 4.3. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerden elde edilen sabitler.

		Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
Derişim	q_e (mg/g) (deneysel)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g) (teorik)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g) (teorik)	R^2
1 ppm	0.61	0.0011	0.5664	0,9019	0,004153	0,7668	0.9904
10 ppm	4.93	0.0011	5,1351	0.9824	0,000525	6,1538	0.9919

4.3.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

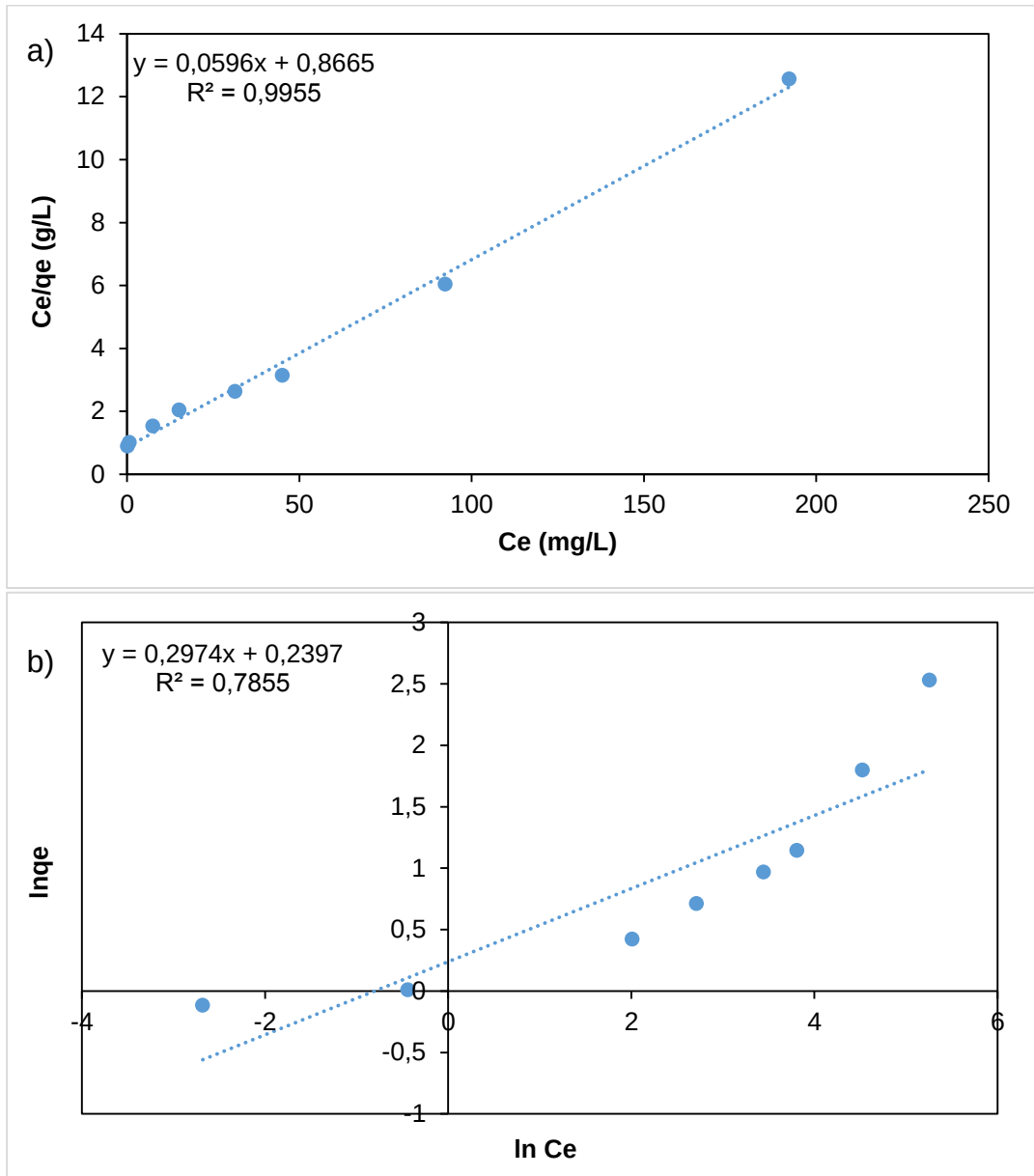
Şekil 4.12.' de 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Derişim çalışması 0.1-200 ppm aralığında pH 6 da 16 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekilde verilen adsorpsiyon grafiğinden 0.1 ppm As(V) derişiminden 50 ppm As(V) derişimine kadar 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda önemli miktarda artış gözlenmiştir. 50 ppm As(V) derişiminden sonraki derişim değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmemektedir. 4-AMP-PS partiküllerinin maksimum As(V) adsorplama kapasitesi 200 ppm As(V) başlangıç derişiminde 15.31 ± 0.37 mg As(V)/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisi. (Deneyisel Koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, çözelti hacmi: 20 mL, pH: 6.00, karıştırma hızı:100 rpm, adsorpsiyon süresi: 16 saat)

4.3.5. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonu İçin İzotermine Belirlenmesi

As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin üzerine olan adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için 0.1-200 ppm As(V) derişimi arasında elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uygulanmıştır. Şekil 4.13.' te Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e 'ye karşılık C_e/q_e doğrusal grafiği ve Freundlich adsorpsiyon denkleminde elde edilen $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ doğrusal grafiği verilmiştir. Çizelge 4.4.' te Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Langmuir ($R^2=0.9955$) ve Freundlich ($R^2=0.7855$) adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. R^2 değerinin (0.9955) 1' e yakın olması As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin üzerine tek katman Langmuir modeline uygun olarak adsorplandığını göstermektedir. Langmuir modeline göre 4-AMP-PS partiküllerinin maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 16.78 mg As(V)/g olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen teorik As(V) kapasitesi ile deneysel As(V) kapasitesinin uyumlu olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.13. a) Langmuir ve b) Freundlich İzoterm grafikleri.

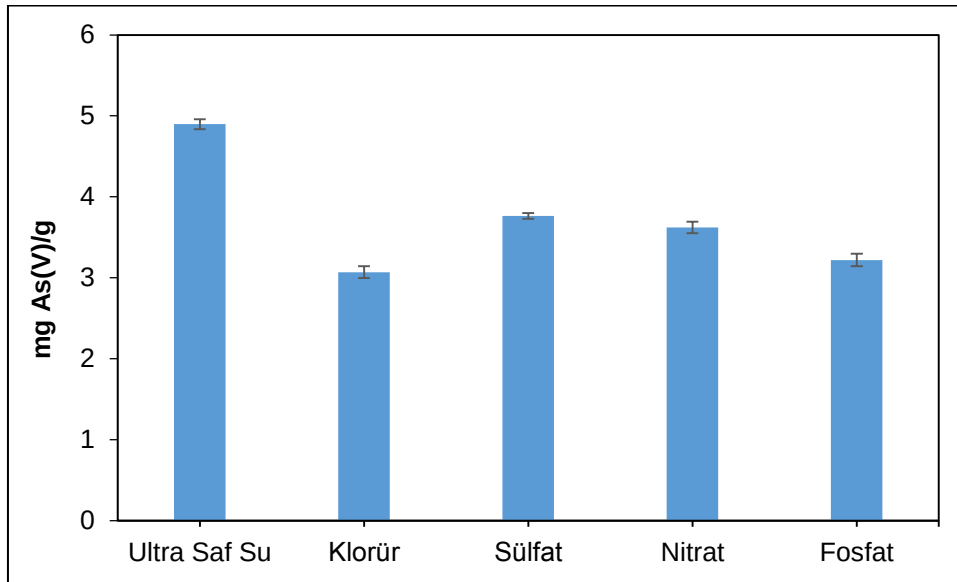
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.

Langmuir	Freundlich
$q_{\max} = 16.78$	$K_F = 1.7366$
$b = 0.0688$	$n = 3.3625$
$R^2 = 0.9955$	$R^2 = 0.7855$

4.4. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Girişim Etkileri

4.4.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna Anyon Etkisi

Endüstriyel atık suları, yüzey suları ve yer altı sularından As(V) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan adsorbent malzemelerinin adsorpsiyon verimi genellikle çözelti ortamında As(V) iyonları ile birlikte yüksek derişimde bulunan Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları etkilemektedir [85]. Şekil 4.14.'te 4-AMP-PS partiküllerinin 10 ppm As(V) ve ayrı ayrı 100 ppm Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ortamındaki As(V) adsorpsiyonu mg As(V)/g cinsinden verilmiştir. Grafikteki sırasının $\text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ şeklinde olduğu görülmüştür.

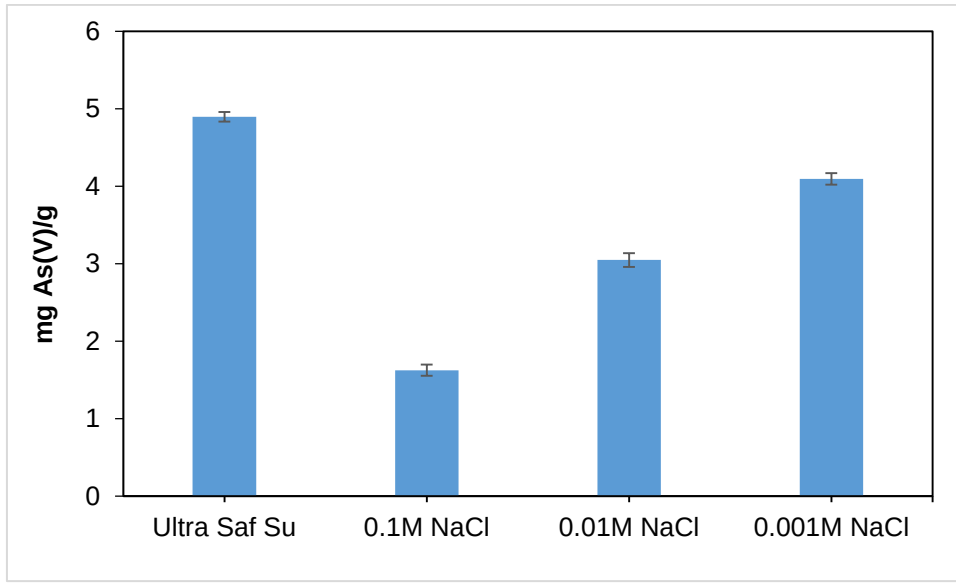


Şekil 4.14. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna anyon etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, Çözelti hacmi: 20 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} iyonları derişimi: 100 ppm, pH:6.00)

4.4.2. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi

4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi 0.1, 0.01 ve 0.001 M NaCl ortamında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.' da verilmiştir. Bilindiği gibi As(V) iyonlarının aktivitesi çözeltideki iyonik şiddetin artması ile azalmaktadır [86]. Şekil 4.15.' da görüldüğü gibi iyonik şiddetin 0.001 M'dan 0.1M'a artması ile 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma gözlenmiştir. Bu kademeli azalmanın sebebi çözeltide

bulunan Cl^- iyonları ve As(V) iyonlarının adsorpsiyondan sorumlu aktif uçlarla etkileşmek için birbiriyle yarışmasından kaynaklanmaktadır. 0.1M NaCl ortamında 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonu, ultra saf su ortamındaki 4.89 mg As(V) /g miktarından 1.62 mg As(V) /g miktarına azalmıştır. Bu azalma 4-AMP-PS partikülleri ile As(V) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda etken bir faktör olduğunu göstermektedir. Literatürde elektrostatik etkileşim üzerinden gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmalarında adsorpsiyon miktarının iyonik şiddete bağlı olduğu rapor edilmiştir [86].



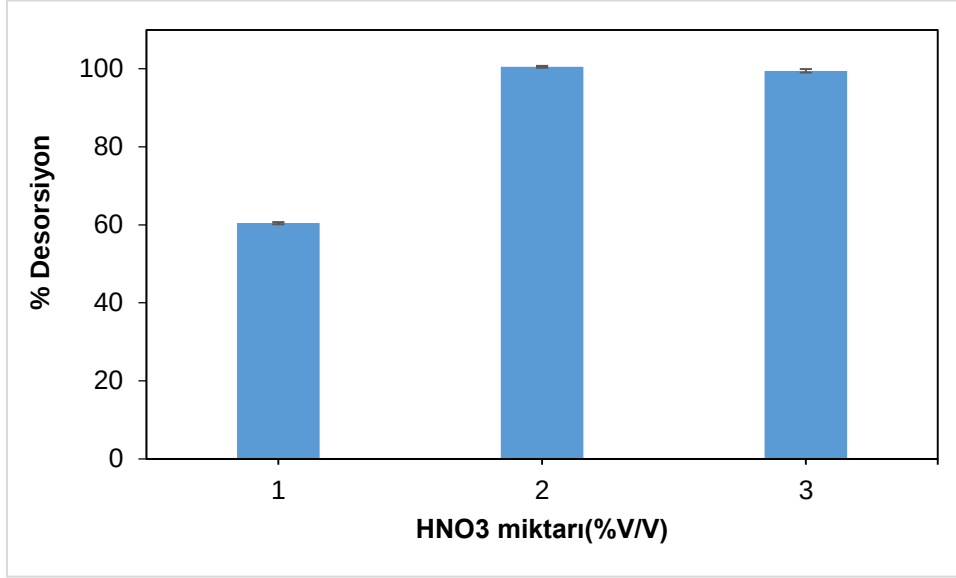
Şekil 4.15. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi. (Deneysel koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, Çözelti Hacmi: 20 mL, As(V) iyonları derişimi: 10 ppm ve NaCl çözeltisi derişimi: 0.1 M - 0.001 M, pH: 6.00)

4.5. 4-AMP-PS Partiküllerinin Desorpsiyon Çalışmaları

4.5.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Desorpsiyonu için HNO_3 Miktarının Belirlenmesi

4-AMP-PS partiküllerininin hem asidik hemde bazik bölgedeki pH değerlerinde As(V) adsorplama kapasitesinin düşük olması 4-AMP-PS partiküllerinden As(V) desorpsiyonu için HNO_3 ve NaOH çözeltilerinin en uygun desorpsiyon ajanı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Desorpsiyon çalışmaları için en uygun desorpsiyon reaktifi olarak HNO_3 seçilmiştir. HNO_3 ' in tercih edilmesinin sebebi hem amin türündeki adsorbent malzemeler için çok tercih edilen bir desorpsiyon ajanı olması hem de As(V) tayininde kullanılan ICP-MS sistemi için evrensel bir

asit olmasındandır. Şekil 4.16.' da 10 ppm As(V) adsorpsiyonunda kullanılan 4-AMP-PS partiküllerin 10 mL %1, %2 ve %3'lük (V/V) HNO₃ asit çözeltisindeki desorpsiyon yüzdeleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinden %100 desorpsiyonu için gerekli olan asit miktarının %3 (V/V) HNO₃ asit olduğu belirlenmiştir.

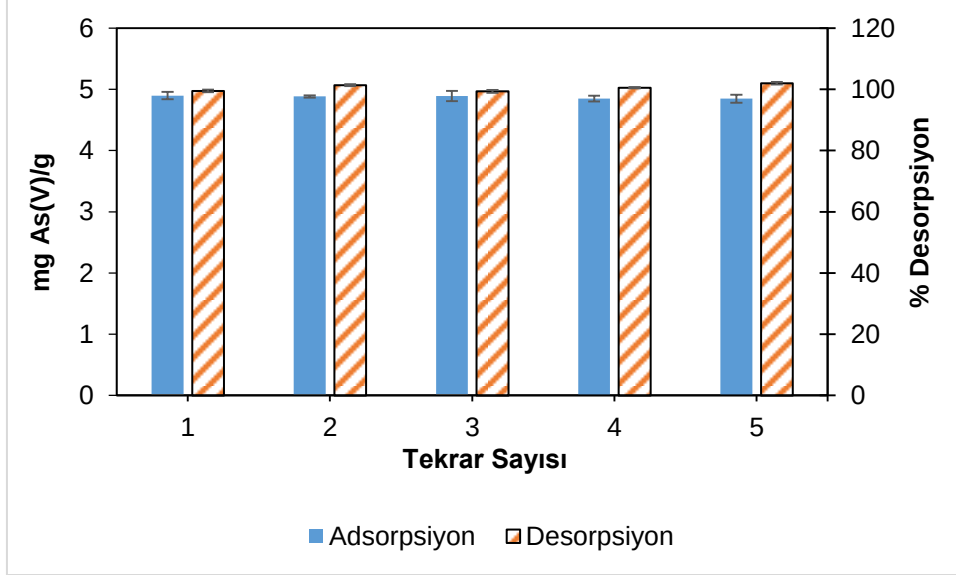


Şekil 4.16. HNO₃ miktarının % Desorpsiyona etkisi.(Deneysel koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, Çözelti hacmi: 10 mL, HNO₃ çözeltisi miktarı: %1, %2 ve %3).

4.6. 4-AMP-PS Partiküllerinin Tekrar Kullanılabilirliği

4-AMP-PS partiküllerinin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için aynı partiküller kullanarak 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.17.'de 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyon kapasitesi mg As(V)/g olarak ve %3'lük HNO₃ asitteki desorpsiyon verimi % desorpsiyon olarak 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 4-AMP-PS partiküllerinin 4.89 mg As(V)/g olan kapasitesi 5 döngü sonunda önemli miktarda azalmayarak 4.84 mg As(V)/g olması, 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu göstermektedir. Şekil 4.17.' de verilen 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) desorpsiyon yüzdesi 5 döngü için %99.34-%10.95 arasında değişmekte olduğu gözlenmiştir. 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) desorpsiyon kapasitesini koruması ve desorpsiyon veriminin yüksek olması,

geliştirilen 4-AMP-PS partiküllerinin sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının uzaklaştırılması için etkin bir şekilde tekrar tekrar kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.17. 4-AMP-PS partiküllerinin tekrar kullanılabilirliği (DeneySEL koşullar: 10 mg 4-AMP-PS, çözelti hacmi: 20 mL, pH: 6.00, karıştırma hızı: 100 rpm, adsorpsiyon süresi: 16 saat; Desorpsiyon çözeltisi: 10 mL %3 HNO₃).

4.6.1. 4-AMP-PS Partiküllerinin Çeşme Suyu Ortamında As(V) Adsorpsiyonu

4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) adsorplama kapasitelerini ölçmek için çeşme suyu numunesi kullanılmıştır. 100 ppb As(V) içeren 20 mL çeşme suyu numunesi 100 mg 4-AMP-PS Partikülleri ile 100 rpm' de 16 saat süre ile muamele edilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra 100 ppb' lik başlangıç As(V) iyon derişimi 72,52 ppb olarak bulunmuştur.

4.7. 4-AMP-PS Partiküllerinin As(V) Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde çalışılan ve farklı özellikteki adsorbent malzemelerden As(V) iyonları adsorplama kapasitesi ile ilgili elde edilen veriler Çizelge 4.5.' de verilmiştir. Çizelgede verilen malzemelerin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin 6.6-112.7 mg As(V)/g arasında olduğu gözlenmiştir. Geliştirilen 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesi literatür verileri ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin literatür ile kıyaslanabilir olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.5. As(V) adsorpsiyonu için literatürde kullanılan adsorbent malzemeler.

Adsorbent malzeme	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Pirimer ve sekonder amin ile modifiye edilmiş poli(stiren-divinilbenzen)	17.55	[87]
Tersiyer amin ile modifiye edilmiş poli(stiren-divinilbenzen)	6.6	[87]
3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika sorbent	10.3	[88]
3,4-diamino bezoik asit ile modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan	82.0	[89]
Amin grubu ile modifiye edilmiş silika jel sorbent	16.1	[6]
Polietilenimin ile modifiye edilmiş çok katlı karbon nanotüp	26.18	[90]
Polietilen merkaptasetimid	112.7	[91]
Kitosan kaplı biosorbent	96.46	[92]
Kitosan aşılınmış poliakrilamid	6.56	[93]
4-AMP-PS	16.78	Tez

5. SONUÇLAR

- ❖ Bu çalışmada, klorometil polistiren partikülleri (CM-PS) 4-aminometil piridin (4-AMP) ile modifiye edilerek, sulu çözeltilerden As(V) iyonlarını adsorplama özelliği olan polimerik 4-AMP-PS adsorbent partikülleri hazırlandı.
- ❖ Modifikasyon reaksiyonu için en uygun reaksiyon sıcaklığı 70°C ve en uygun 4-aminometil piridin fonksiyonel grubunun polimerik yüzeydeki klor atomlarına mol oranı (4-AMP/Cl) 10/1 olarak bulundu.
- ❖ 4-AMP-PS partiküllerinin kimyasal yapısı Elementel Analizi, FT-IR, TGA, SEM ve XPS yöntemleriyle karakterize edildi. Spektroskopik yöntemler ve elementel analiz yönteminden elde edilen sonuçlar 4-AMP moleküllerinin CM-PS partiküllerinin yüzeyine başarıyla modifiye edildiğini gösterdi.
- ❖ pH 4-7 arasında 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyonun sabit kaldığı gözlenmiştir. Sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonu için en uygun pH değeri 6 olarak belirlendi.
- ❖ As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerine adsorpsiyon denge süresinin 16 saat olduğu ve adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik model denklemine uygun olduğu tespit edildi.
- ❖ As(V) iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerinin üzerine olan adsorpsiyon mekanizması Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline göre incelendi ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygun olduğu tespit edildi.

- ❖ 4-AMP-PS partiküllerinin maksimum As(V) adsorplama kapasitesi deneysel olarak pH 6'da 200 ppm As(V) başlangıç derişiminde 15.31 ± 0.37 mg As(V)/g olarak tespit edildi.
- ❖ Langmuir modeline göre 4-AMP-PS partiküllerinin maksimum teorik As(V) adsorplama kapasitesinin 16.78 mg As(V)/g olduğu hesaplandı.
- ❖ As(V)iyonlarının 4-AMP-PS partiküllerine adsorpsiyonuna girişim yapan anyonların etkinlik sırası $\text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ şeklinde bulundu.
- ❖ İyonik şiddetin 0.001 M NaCl'den 0.1M NaCl'e artması ile 4-AMP-PS partiküllerinin As(V) adsorpsiyon miktarında azalma olduğu gözlemlendi.
- ❖ Desorpsiyon için en uygun asit miktarının %3 HNO₃ olduğu bulundu.
- ❖ 4-AMP-PS partiküllerin As(V) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinde azalmada gerçekleşmeden tekrar kullanılabilir oldukları 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda tespit edildi.

KAYNAKLAR

- [1] B. K. Mandal and K. T. Suzuki, "Arsenic round the world : a review," vol. 58, pp. 201–235, **2002**.
- [2] F. T. Mackenzie, R. J. Lantzy, and V. Paterson, "Global trace metal cycles and predictions," *J. Int. Assoc. Math. Geol.*, vol. 11, pp. 99–142, **1979**.
- [3] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, and I. Azni, "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview," *Desalination*, vol. 217, pp. 139–166, **2007**.
- [4] M. R. Awual, S. Urata, A. Jyo, M. Tamada, and A. Katakai, "Arsenate removal from water by a weak-base anion exchange fibrous adsorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 689–696, **2008**.
- [5] L. Cumbal and A. K. Sengupta, "Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 17, pp. 6508–6515, **2005**.
- [6] H. T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, and T. Sun, "Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 14, pp. 5216–5223, **2012**.
- [7] R. E. Wolf, S. A. Morman, P. L. Hageman, T. M. Hoefen, and G. S. Plumlee, "Simultaneous speciation of arsenic, selenium, and chromium: Species stability, sample preservation, and analysis of ash and soil leachates," in *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, no. 9, pp. 2733–2745, **2011**.
- [8] I. Komorowicz and D. Baralkiewicz, "Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review," *Talanta*, vol. 84, pp. 247–261, **2011**.
- [9] D. Q. Hung, O. Nekrassova, and R. G. Compton, "Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review," *Talanta*, vol. 64, pp. 269–277, **2004**.
- [10] E. Muñoz and S. Palmero, "Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: A review," *Talanta*, vol. 65, pp. 613–620, **2005**.
- [11] M. Leermakers, W. Baeyens, M. De Gieter, B. Smedts, C. Meert, H. C. De Bisschop, R. Morabito, and P. Quevauviller, "Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–10, **2006**.

- [12] L. Rajakovic, Z. Todorovic, V. Rajakovic-Ognjanovic, and A. Onjia, "Analytical methods for arsenic speciation analysis," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 10, pp. 1461–1479, **2013**.
- [13] a R. Rahmani, H. R. Ghaffari, and M. T. Samadi, "a Comparative Study on Arsenic (Iii) Removal From Aqueous Solution Using Nano and Micro Sized Zero- Valent Iron," vol. 8, no. 2, pp. 175–180, **2011**.
- [14] K. Tanabe, H. Yokota, H. Hironaka, S. Tsushima, and Y. Kubota, "Arsenic pollution of groundwater in Bangladesh," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, pp. 241–251, **2001**.
- [15] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Applied Geochemistry*, vol. 17. pp. 517–568, **2002**.
- [16] M. M. Rahman, U. K. Chowdhury, S. C. Mukherjee, B. K. Mondal, K. Paul, D. Lodh, B. K. Biswas, C. R. Chanda, G. K. Basu, K. C. Saha, S. Roy, R. Das, S. K. Palit, Q. Quamruzzaman, and D. Chakraborti, "Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India--a review and commentary.," *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, vol. 39, no. July, pp. 683–700, **2001**.
- [17] S. Kapaj, H. Peterson, K. Liber, and P. Bhattacharya, "Human health effects from chronic arsenic poisoning--a review.," *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, vol. 41, no. July 2015, pp. 2399–2428, **2006**.
- [18] Y. Ku and I. L. Jung, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide," *Water Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 135–142, **2001**.
- [19] J. L. Huisman, G. Schouten, and C. Schultz, "Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry," *Hydrometallurgy*, vol. 83, pp. 106–113, **2006**.
- [20] Q. Chen, Z. Luo, C. Hills, G. Xue, and M. Tyrer, "Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide," *Water Res.*, vol. 43, no. 10, pp. 2605–2614, **2009**.
- [21] M. T. Alvarez, C. Crespo, and B. Mattiasson, "Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids," *Chemosphere*, vol. 66, pp. 1677–1683, **2007**.
- [22] M. M. Matlock, B. S. Howerton, and D. a. Atwood, "Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage," *Water Res.*, vol. 36, pp. 4757–4764, **2002**.
- [23] P. Ghosh, A. N. Samanta, and S. Ray, "Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment

- and chemical precipitation,” *Desalination*, vol. 266, no. 1–3, pp. 213–217, **2011**.
- [24] Z. R. Guo, G. Zhang, J. Fang, and X. Dou, “Enhanced chromium recovery from tanning wastewater,” *J. Clean. Prod.*, vol. 14, pp. 75–79, **2006**.
 - [25] L. Y. Blue, M. a. Van Aelstyn, M. Matlock, and D. a. Atwood, “Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand,” *Water Res.*, vol. 42, pp. 2025–2028, **2008**.
 - [26] F. Fu, H. Zeng, Q. Cai, R. Qiu, J. Yu, and Y. Xiong, “Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant,” *Chemosphere*, vol. 69, pp. 1783–1789, **2007**.
 - [27] A. Jusoh, L. Su Shiung, N. Ali, and M. J. M. M. Noor, “A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead,” *Desalination*, vol. 206, no. May 2006, pp. 9–16, **2007**.
 - [28] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 85, pp. 833–846, **2007**.
 - [29] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, **1991**.
 - [30] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu, and J. Yang, “Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II),” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316, pp. 277–283, **2007**.
 - [31] C. Y. Kuo and H. Y. Lin, “Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment,” *Desalination*, vol. 249, pp. 792–796, **2009**.
 - [32] K. Pillay, E. M. Cukrowska, and N. J. Coville, “Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 1067–1075, **2009**.
 - [33] Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, and Y. Xia, “Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, pp. 876–880, **2010**.
 - [34] M. I. Kandah and J.-L. Meunier, “Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, pp. 283–288, **2007**.
 - [35] C. Chen, J. Hu, D. Shao, J. Li, and X. Wang, “Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II),” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 923–928, **2009**.

- [36] N. a. Kabbashi, M. a. Atieh, A. Al-Mamun, M. E. Mirghami, M. D. Z. Alam, and N. Yahya, "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution," *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 539–544, **2009**.
- [37] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, and X. Wang, "Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1542–1550, **2009**.
- [38] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, **2011**.
- [39] W. S. Wan Ngah and M. a K. M. Hanafiah, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 3935–3948, **2008**.
- [40] H. T. Fan, T. Sun, H. B. Xu, Y. J. Yang, Q. Tang, and Y. Sun, "Removal of arsenic(V) from aqueous solutions using 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane functionalized silica gel adsorbent," *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 238–243, **2011**.
- [41] J. Landaburu-Aguirre, E. Pongrácz, P. Perämäki, and R. L. Keiski, "Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 524–534, **2010**.
- [42] M. a. Barakat and E. Schmidt, "Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater," *Desalination*, vol. 256, no. 1–3, pp. 90–93, **2010**.
- [43] I. Korus and K. Loska, "Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration," *Desalination*, vol. 247, no. 1–3, pp. 390–395, **2009**.
- [44] D. Jellouli Ennigrou, L. Gzara, M. Ramzi Ben Romdhane, and M. Dhahbi, "Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration," *Desalination*, vol. 246, no. 1–3, pp. 363–369, **2009**.
- [45] M. Rahim and M. R. H. Mas Haris, "Application of biopolymer composites in arsenic removal from aqueous medium: A review," *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 255–263, **2015**.
- [46] L. Zhang, Y. Wu, X. Qu, Z. Li, and J. Ni, "Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu²⁺ polluted water body," *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 764–769, **2009**.

- [47] B. K. C. Chan and a. W. L. Dudeney, "Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates," *Miner. Eng.*, vol. 21, no. 4, pp. 272–278, **2008**.
- [48] M. Maunder, M. Maunder, a. Punt, and a. Punt, "Standardizing catch and effort data: a review of recent approaches," *Fish. Res.*, vol. 70, no. 2–3, pp. 141–159, **2004**.
- [49] T. Chaabane, S. Taha, M. Taleb Ahmed, R. Maachi, and G. Dorange, "Removal of copper from industrial effluent using a spiral wound module - film theory and hydrodynamic approach," *Desalination*, vol. 200, no. 1–3, pp. 403–405, **2006**.
- [50] M. Muthukrishnan and B. K. Guha, "Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration," *Desalination*, vol. 219, no. 1–3, pp. 171–178, **2008**.
- [51] J. Tanninen, M. Mänttari, and M. Nyström, "Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions," *Desalination*, vol. 189, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 92–96, **2006**.
- [52] E. Cséfalvay, V. Pauer, and P. Mizsey, "Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis," *Desalination*, vol. 240, no. 1–3, pp. 132–142, **2009**.
- [53] P. S. Sudilovskiy, G. G. Kagramanov, and V. a. Kolesnikov, "Use of RO and NF for treatment of copper containing wastewaters in combination with flotation," *Desalination*, vol. 221, no. 1–3, pp. 192–201, **2008**.
- [54] Q. Chang, M. Zhang, and J. Wang, "Removal of Cu²⁺ and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan," *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 621–625, **2009**.
- [55] M. Lundh, L. Jönsson, and J. Dahlquist, "Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation," *Water Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 21–30, **2000**.
- [56] X. Z. Yuan, Y. T. Meng, G. M. Zeng, Y. Y. Fang, and J. G. Shi, "Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 256–261, **2008**.
- [57] J. H. Chang, A. V. Ellis, C. T. Yan, and C. H. Tung, "The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 68, no. 2, pp. 216–221, **2009**.
- [58] A. Shafaei, M. Rezayee, M. Arami, and M. Nikazar, "Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process," *Desalination*, vol. 260, no. 1–3, pp. 23–28, **2010**.

- [59] I. Kabdaşlı, T. Arslan, T. Ölmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, and O. Tünay, "Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 838–845, **2009**.
- [60] a. Khelifa, S. Moulay, and a. W. Naceur, "Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique," *Desalination*, vol. 181, no. 1–3, pp. 27–33, **2005**.
- [61] S. Kumar and S. Jain, "History, introduction, and kinetics of ion exchange materials," *J. Chem.*, vol. 2013, **2013**.
- [62] A. Bhatnagar and E. Kumar, "Ion Exchange Technology II," pp. 413–434, **2012**.
- [63] C. E. Harland, "The Development of Organic Ion Exchange Resins," 2.nd edition. pp. 21–38, **1994**.
- [64] E. Korngold, N. Belayev, and L. Aronov, "Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers," *Desalination*, vol. 141, no. 1, pp. 81–84, **2001**.
- [65] D. Mohan and C. U. Pittman, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, pp. 1–53, **2007**.
- [66] D. Q. Trung, C. X. ANH, N. X. TRUNG, Y. YASAKA, M. FUJITA, and M. Tanaka, "Preconcentration of Arsenic Species in Environmental Waters by Solid Phase Extraction Using Metal-loaded Chelating Resins," *Anal. Sci.*, vol. 17 Sup, pp. 1219–1222, **2001**.
- [67] T. Balaji, T. Yokoyama, and H. Matsunaga, "Adsorption and removal of As(V) and As(III) using Zr-loaded lysine diacetic acid chelating resin," *Chemosphere*, vol. 59, no. 8, pp. 1169–1174, **2005**.
- [68] W. Shao, X. Li, Q. Cao, F. Luo, J. Li, and Y. Du, "Adsorption of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using metal(III)-loaded amberlite resins," *Hydrometallurgy*, vol. 91, no. 1–4, pp. 138–143, **2008**.
- [69] B. An, Z. Fu, Z. Xiong, D. Zhao, and A. K. Sengupta, "Synthesis and characterization of a new class of polymeric ligand exchangers for selective removal of arsenate from drinking water," *React. Funct. Polym.*, vol. 70, no. 8, pp. 497–507, **2010**.
- [70] H. Matsunaga, T. Yokoyama, R. J. Eldridge, and B. a Bolto, "Adsorption characteristics of arsenic (III) and arsenic (V) on iron (III) -loaded chelating resin having lysine- N " , N " -diacetic acid moiety," *React. Funct. Polym.*, vol. 29, pp. 167 – 174, **1996**.
- [71] M. Chanda, K. F. O'Driscoll, and G. L. Rempel, "Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form: II.

- Iminodiacetic chelating resin Chelex 100,” *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, vol. 8, no. 1. pp. 85–95, **1988**.
- [72] M. J. Haron, W. M. Z. Wan Yunus, N. L. Yong, and S. Tokunaga, “Sorption of arsenate and arsenite anions by iron(III)-poly(hydroxamic acid) complex,” *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2459–2466, **1999**.
- [73] T. M. Suzuki, J. O. Bomani, H. Matsunaga, and T. Yokoyama, “Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic,” *React. Funct. Polym.*, vol. 43, no. 1, pp. 165–172, **2000**.
- [74] M. J. Haron, W. M. Z. W. Yunus, N. L. Yong, and S. Tokunaga, “Sorption of Arsenate and Arsenite Anions By Iron (Iii) -Poly (Hydroxamic Acid) Complex,” *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2459–2466, **1999**.
- [75] K. M. Downard, “J. J. Thomson Goes to America,” *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 11, pp. 1964–1973, **2009**.
- [76] S. R. C. Dauglas A. Skoog, F. James Holler, *Principles of Instrument Analysis*, 6.th edition. **2007**.
- [77] Anonim, “ICP-MS’in şematik gösterimi,” <http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx> (Ağustos, **2015**).
- [78] R. Sánchez, J. L. Todolí, C.-P. Lienemann, and J.-M. Mermet, “Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 88, pp. 104–126, **2013**.
- [79] O. E. Fayemi, A. S. Ogunlaja, P. F. M. Kempgens, E. Antunes, N. Torto, T. Nyokong, and Z. R. Tshentu, “Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers,” *Miner. Eng.*, vol. 53, pp. 256–265, **2013**.
- [80] C. Xiong, Y. Zheng, Y. Feng, C. Yao, C. Ma, X. Zheng, and J. Jiang, “Preparation of a novel chloromethylated polystyrene-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin and its adsorption properties and mechanism for separation and recovery of Pt(IV) from aqueous solutions,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, p. 5379, **2014**.
- [81] J. E. Stewart, “Vibrational spectra of primary and secondary aliphatic amines,” *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 1259–1265, **1959**.
- [82] A. I. Okewole, E. Antunes, T. Nyokong, and Z. R. Tshentu, “The development of novel nickel selective amine extractants: 2,20'-pyridylimidazole functionalised chelating resin,” *Miner. Eng.*, vol. 54, pp. 88–93, **2013**.

- [83] L. Niu, S. Deng, G. Yu, and J. Huang, "Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 751–757, **2010**.
- [84] L. Zhang, X. Chang, Z. Li, and Q. He, "Selective solid-phase extraction using oxidized activated carbon modified with triethylenetetramine for preconcentration of metal ions," *J. Mol. Struct.*, vol. 964, no. 1–3, pp. 58–62, **2010**.
- [85] C. Kavakli, P. Akkaş Kavakli, B. D. Turan, A. Hamurcu, and O. Güven, "Quaternized dimethylaminoethyl methacrylate strong base anion exchange fibers for As(V) adsorption," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 102, pp. 84–95, **2014**.
- [86] J. Antelo, M. Avena, S. Fiol, R. López, and F. Arce, "Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 285, no. 2, pp. 476–486, **2005**.
- [87] M. R. Awual, M. A. Hossain, M. a. Shenashen, T. Yaita, S. Suzuki, and A. Jyo, "Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, pp. 421–430, **2013**.
- [88] D. Chen, C. Huang, M. He, and B. Hu, "Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission ," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1146–51, **2009**.
- [89] A. Sabarudin, K. Oshita, M. Oshima, and S. Motomizu, "Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 542, no. 2, pp. 207–215, **2005**.
- [90] M. Chen, Y. Lin, C. Gu, and J. Wang, "Arsenic sorption and speciation with branch-polyethyleneimine modified carbon nanotubes with detection by atomic fluorescence spectrometry," *Talanta*, vol. 104, pp. 53–57, **2013**.
- [91] P. M. Styles, M. Chanda, and G. L. Rempel, "Sorption of arsenic anions onto poly(ethylene mercaptoacetimide)," *React. Funct. Polym.*, vol. 31, no. 2, pp. 89–102, **1996**.
- [92] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 633–642, **2008**.
- [93] S. Saha and P. Sarkar, "Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide," *J. Hazard. Mater.*, vol. 227–228, pp. 68–78, **2012**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı :Kemal MULLAOĞLU

Doğum Yeri :Lefkoşa

Doğum Tarihi: 09.05.1989

Medeni Hali : Bekar

E-posta :mullaoglukemal@hotmail.com

Adresi :Serin sok. No:9 Taşkinköy/LEFKOŞA KIBRIS

Eğitim

Lise :Türk Maarif Koleji(2003-2006)

Lisans :Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü(2006-2011)

Yüksek Lisans :Hacettepe Üniversitesi Analitik Anabilim Dalı(2011-)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-Çok iyi

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

ICP-MS, Sudan Ağır Metal Uzaklaştırması, Polimerik Adsorbentler.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-