T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMMOBİLİZE HÜMİK ASİTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

MUSTAFA TOPKAFA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Konya, 2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

İMMOBİLİZE HÜMİK ASİTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

MUSTAFA TOPKAFA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez, 22/12/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hüseyin KARA
(Danışman)
……..

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
(Üye)

……

Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
(Üye)

……..……

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İMMOBİLİZE HÜMİK ASİTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

MUSTAFA TOPKAFA
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin KARA
2006, Sayfa: 207

Jüri:
Doç. Dr. Hüseyin KARA (Danışman)
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ (Üye)
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN (Üye)

Doğal olarak oluşmuş, çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip hümik asitlerin, sulu ortamlarda metal iyonlarını tutabilme ve düşük pH`larda bırakabilme özelliği, metal iyonlarının uzaklaştırılması, geri kazanılması ve zenginleştirilmesi için çok uygun bir yöntem olan katı faz ektraksiyonu (SPE) sistemlerinde etkin bir madde olarak kullanılabilmesini sağlamıştır.

Hümik asitlerin pH>3 olan sulu çözeltilerde az veya çok çözünmesi, bu maddelerin doğrudan adsorban olarak kullanılmalarını kısıtlamakta ve bu maddeler ancak çözünürsüzleştirme ve immobilizasyon gibi çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra iyon değiştirici/adsorban madde olarak SPE sistemlerinde kullanılabilmektedir.

Sunulan bu çalışmada; aminopropil silika (APS) üzerine immobilizasyonu yapılan ve pH 10`a kadar çözünme kararlılığı sağlanan hümik asit sabit faz olarak kullanılmış ve Cu, Ni, Co iyonlarının tutulma özelliklerine besleme çözeltisinin pH`sının ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Deneylerde Cu tuzlarının tutulma etkilerini incelemek için $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ tuzları kullanılmıştır.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının SPE işlemleri ImNaA ile doldurulmuş bir kolonda yürütülmüş ve sürekli sistemden elde edilen "breakthrough eğrileri" ile işlemler takip edilmiştir.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının her üçü için de, besleme çözeltisinin konsantrasyonu ve pH'sı attıkça, ImNaA tarafından tutulan miktarlarında da bir artış gözlenmiştir.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları Langmuir, Co (II)iyonlarının ise hem Freundlich hemde Langmuir izotermlerine uyan tutulma davranışı sergilediği gözlenmiştir. Sorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermleri çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjisi Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının için sırasıyla; 17,68kJ/mol, 26,73 kJ/mol ve 40,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Scatchard eğri analizleri ile izotermlerin uygunluluğu irdelenmiştir. Scatchard eğri analizinden iki doğru elde edilmiştir. Bu doğrulardan yüksek ve düşük enerjili etkileşimlerle tutunmanın gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon izotermlerinden, Cu(II) ve Ni(II)'nin ağırlıklı olarak kimyasal etkileşmelerle ve Co(II)'nin ise hem fiziksel hemde kimyasal etkileşmeler ile tutulduğu sonucuna varılmıştır.

SPE işlemlerinin sürekli olarak gözlenmesi için HPLC sistemi kullanılmıştır.

Sonuç olarak; SPE işlemlerinde sabit faz olarak ImNaA'nın verimli olduğu ve kromatografik analizlerde sabit faz olarak kullanılabilirliğinin uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İmmobilize Hümik Asit, Katı Faz Ekstraksiyonu, Breakthrough Eğrileri, Cu(II), Ni(II), Co(II), İyon Değişimi, Adsorpsiyon, Langmuir Adorpsiyon İzotermi, Freundlich Adorpsiyon İzotermi, Dubinin-Radushkevich (D-R) Adorpsiyon İzotermi, Scatchard Eğri Analizi, HPLC.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE USAGE OF IMMOBİLİZED HUMIC ACIDS IN SOLID PHASE EXTRACTION SYSTEM

Mustafa TOPKAFA

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARA
2006, Pages:207

Jury:
Doç. Dr. Hüseyin KARA (Supervisor)
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ (Member)
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN (Member)

Which naturally occurres, that humic acids have different functional groups, in watery mediums sorption of metal ions and desorption of low pH properties,a method to suit in solid phase extraction (SPE) systems ensure for remove, recover and enrich of metal ions a effective as substence availability.

İn SPE systems are availability, of humic acids pH>3 high or low solubility in water solutions, to restrict of this substances as direct adsorbent used and however this substances after different operations like the insolubilization and the immobilization that as the ion exchange/adsorbent matter.

In the present study, investigated as solid phase the immobilized of humic acid on the amino prophylsilica used and of Cu, Ni, Co ions sorption properties of the pH and the concentration of the feeding sollution. İn experiments, for properties of sorption effect of Cu ions used $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ and $CuNa_2Y$ salts.

The SPE steps were carried out for Cu(II), Ni(II) and Co(II) in a column filled with ImNaA and each step was monitored by breakthrough curves, which obtained by joined to the outlet end of the column.

It was found that by increasing concentration and pH of the loading solution, there was an increment in the amount of the metal ions sorbed by ImNaA.

It was observed that sorption behaviors of metal ions were fitted to the Langmuir and the both Langmuir and Freundlich isotherms on the large scale for Cu(II), Ni(II) and Co(II) respectively. To evaluate the sorption mechanism Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms were got and average adsorption energies for Cu(II), Ni(II) and Co(II) were calculated as 17,68 kJ/mol, 26,73 kJ/mol and 40,82 kJ/mol, respectively. Appropriateness of the isotherms were examined by Scatchard Plot Analysis. To obtain two correct by Scatchard Plot Analysis. From this corrects has been seen low and high energy sorptions. From the adsorption isotherms it was concluded that Cu(II), Ni(II) were sorbed via chemical interactions and Co(II) was sorbed via ,both phisycal and chemical interactions, on the large scale.

It was concluded that ImNaA was effective as a stationary phase for SPE processes and it is correspond its efficiency as a stationary phase for chromotographyc analysis.

Key Words: Immobilized Humic Acid, Solid Phase Extraction, Breakthrough Curves, Cu(II), Ni(II), Co(II),Ion Exchange, Adsorption, Langmuir Adsorption Isotherm, Freundlich Adsorption Isotherm, Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorption Isotherm, Scatchard Plot Analysis, HPLC.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Hüseyin KARA danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

İlmî ve ahlakî sorumluluk bilincimin gelişmesine büyük katkı sağlayan kıymetli hocam Doç. Dr. Hüseyin KARA Beyefendi'ye, bu çalışmanın seçilmesinde, yürütülmesinde bilgi ve önerileri ile benden yardımlarını esirgemediği için teşekkür etmeyi ahlâkî ve vicdanî bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince ettikleri maddî ve manevî yardımlarından ötürü başta Arş. Gör. H. Filiz AYYILDIZ'a, Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşlarım Orhan GEZİCİ'ye, Osman TEMÜR'e, Ahmet ÇELİKTAŞ'a da ayrı ayrı saygı ve şükranlarımı sunarım.

Özellikle katı faz ekstraksiyonu ile ilgili teorik bilgilerin yazılmasında, 2 sene zarfında başta hocam Hüseyin KARA ile yaptığım mülakatlardan, çeşitli kongre ve sempozyumlarda, maalesef isimlerini hatırlayamadığım, yerli ve yabancı bilim adamları ile yaptığım fikir alış–verişlerinden ve naçizane yürüttüğüm denemelerden ve gözlemlerden yararlandım.

Son olarak bana çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili eşim Raziye TOPKAFA`ya ve sevgili aileme sonsuz kere teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **I**

ABSTRACT ..... **III**

ÖNSÖZ ..... **V**

İÇİNDEKİLER ..... **VI**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **IX**

TABLOLAR DİZİNİ ..... **XIV**

1. GİRİŞ **1**

2. HÜMİK MADDELER **2**

2.1. HÜMİK ASİDİN YAPISI VE ELDE EDİLMESİ 5
2.1. HÜMİK ASİDİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ 10
2.1.1.Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları *10*
2.1.2. Çözünme Özelliklerinin İncelenmesi *14*
2.2. HÜMİK ASİTLERİN İMMOBİLİZASYONU 17
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle İmmobilizasyon: *17*
2.2.2. KİMYASAL REAKSİYONLAR İLE İMMOBİLİZASYON: 17

3. ADSORPSİYON **19**

3.2. ADSORBAN MADDELER 21
3.3. ÇÖZÜNMÜŞ MADDELERİN KATILAR TARAFINDAN ADSORPSİYONU 22
A. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon *22*
B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon *22*
2.4. ADSORPSİYON PROSESİNİN KULLANILDIĞI YERLER 23
3.5. ADSORPSİYON MEKANİZMASI 24
3.6. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 25
3.6.1. Freundlich izotermi: *25*
3.6.2. Langmuir izotermi *27*
3.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi *28*
3.7. SCATCHARD ANALİZİ 30
3.8. ADSORPSİYONUN UYGULAMALARI 32
3.8.1. Kromatografik Analiz: *32*

4. İYON DEĞİŞTİRME **34**

4.1. İYON DEĞİŞTİRİCİ MADDELER VE ÖZELLİKLERİ 34
4.1.1. İnorganik İyon Değiştiriciler: *36*
4.1.2. Organik İyon Değiştiriciler: *36*

5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU **37**

5.1. SPE METODUNUN ÜSTÜNLÜKLERİ 38
5.1. SPE' NİN KULLANIM AMACI 39
5.2. KESİKLİ YÖNTEM 42
5.3. SÜREKLİ YÖNTEM 43
5.4. SPE METODUNDA MADDELERİN AYRILMA PRENSİPLERİ 43
5.4.1. Normal Faz SPE *44*

5.4.2. Ters Faz SPE *44*
5.4.3. İyon Değişimi SPE *45*
5.4.4. Moleküler Eleme (Size Exclusion) SPE *45*
I.1.1 5.4.5. SPE de Sabit Faz Seçimi *46*
5.5. SPE VE HPLC 48
5.6. GENEL OLARAK SPE İŞLEMLERİNİN BASAMAKLARI 49
5.6.1. Katı Fazın Şartlandırılması *49*
5.6.2. Analitin Katı Fazda Tutulması (Besleme) *51*
5.6.3. Katı Fazda Tutulmayan Türlerin Giderilmesi (Yıkama) *52*
5.6.4. Analitin Katı Fazdan Sıyrılması (Sıyırma) *52*
5.7. SPE'DE YAYGIN OLARAK KULLANILAN SİLİKA VE SİLİKA DESTEKLİ SABİT FAZLAR (SİLİKA TÜREVLERİ) 53
5.8. BREAKTHROUGH EĞRİLERİ 56
5.8.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi *56*
5.8.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi *65*
5.8.3. Sıyırma basamağındaki breakthrough eğrisi *66*

6. MATERYAL VE METOD 68

6.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 68
6.2. KULLANILAN CİHAZLAR 68
6.3. METOT 69
6.3.1. SPE Sistemi *69*

7. DENEYSEL KISIM 72

7.1. İMMOBİLİZE HÜMİK ASİDİN (IMHA) ELDE EDİLMESİ 72
7.2. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI 72
7.3. SPE DENEMELERİ 73
7.3.1. pH etkisi *73*
7.3.2. Konsantrasyon etkisi *73*
7.3.3. Farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi *74*
7.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 74

8. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMELERİ 75

8.1. PH ETKİSİ 75
8.1.1. Bakır İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi *76*
8.1.1.1. $Cu(NO_3)_2$ tutulması 76
8.1.1.2. $Cu(CH_3COO)_2$ tutulması 79
I.1.1.1 8.1.1.3. $CuYNa_2$ tutulması 81
8.1.2. Nikel İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi *84*
8.1.2.1. Konsantrasyonu 0,001 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması 84
8.1.2.2. Konsantrasyonu 0,01 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması 87
8.1.2.3. Konsantrasyonu 0,05 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması 90
8.1.2.4. Konsantrasyonu 0,1 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması 92
8.1.3. Kobalt İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi *95*
8.1.3.1. Konsantrasyonu 0,001 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması 95
8.1.3.2. Konsantrasyonu 0,01 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması 97
8.1.3.3. Konsantrasyonu 0,05 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması 100
8.1.3.4. Konsantrasyonu 0,1 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması 102
8.2. KONSANTRASYON ETKİSİ 105
8.2.1. Bakır İyonlarının Tutulmasına Konsantrasyonun Etkisi *105*
8.2.1.1. $Cu(NO_3)_2$ tutulması 105
8.2.1.2. $Cu(CH_3COO)_2$ tutulması 108
8.2.1.3. $CuYNa_2$ tutulması 111

8.2.2. Nikel İyonlarının Tutulmasına konsantrasyonun Etkisi *113*
8.2.2.1. pH :3 te Nikel iyonlarının tutulması 113
8.2.2.2. pH :4 te Nikel iyonlarının tutulması 116
8.2.2.3. pH :5 te Nikel iyonlarının tutulması 118
8.2.2.3. pH :6 te Nikel iyonlarının tutulması 121
8.2.3. Kobalt İyonlarının Tutulmasına konsantrasyonun Etkisi *124*
8.2.3.1. pH :3 te Kobalt iyonlarının tutulması 124
8.2.3.2. pH :4 te Kobalt iyonlarının tutulması 127
8.2.3.3. pH :5 te Kobalt iyonlarının tutulması 130
8.2.3.4. pH :6 te Kobalt iyonlarının tutulması 133
8.2.4. Farklı Cu(II) Bileşiklerinin Etkisi *135*
8.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 137
8.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermleri *137*
8.3.1.1. Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi 138
8.3.1.2. Nikel iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi 141
8.3.1.3. Kobalt iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi 145
8.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermleri *149*
8.3.2.1. Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi 149
8.3.2.2. Nikel iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi 152
8.3.2.3. Kobalt iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi 156
8.3.3. D-R Adsorpsiyon İzotermleri *160*
8.3.3.1. Bakır için D-R adsorpsiyon izotermi 160
8.3.3.2. Nikel için D-R adsorpsiyon izotermi 163
8.3.3.3. Kobalt iyonları için D-R adsorpsiyon izotermi 167
8.4. SCATCHARD EĞRİ ANALİZLERİ 171
8.4.1. Bakır için Scatchard Eğri Analizi *171*
8.4.1.1. $Cu(NO_3)_2$ için Scatchard Eğri Analizi 171
8.4.1.2. $Cu(Ac)_2$ için Scatchard Eğri Analizi 172
8.4.1.3. CuY^{-2} için Scatchard Eğri Analizi 173
8.4.2. Nikel için Scatchard Eğri Analizi *174*
8.4.2.1. pH :3 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi 174
8.4.2.2. pH :4 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi 175
8.4.2.3. pH :5 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi 176
8.4.2.4. pH :6 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi 177
8.4.3. Kobalt için Scatchard Eğri Analizi *178*
8.4.3.1. pH :3 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi 178
8.4.3.2. pH :4 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi 179
8.4.3.3. pH :5 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi 180
8.4.3.4. pH :6 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi 181

9. SONUÇ 182

KAYNAKLAR 184

ÖZGEÇMİŞ 188

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 2.1. HÜMİK MADDE TÜRLERİNİN KABUL GÖRMÜŞ KARŞILAŞTIRMALI ÖZELLİKLERİ (STEVENSON, 1982) 3
ŞEKİL.2.2. HÜMİK ASİDİN ELEKTRON MİKROSKOBUNDAN GÖRÜNTÜSÜ 4
ŞEKİL 2.3. HÜMİK ASİDİN MOLEKÜL YAPISI. 6
ŞEKİL 2.4. HÜMİK MADDE KAYNAKLARI 7
ŞEKİL 2.5. HÜMİK ASİDİN SUDA ÇÖZÜNMESİ 8
ŞEKİL 2.6. HÜMİK ASİDİN IR-SPEKTRUMU 9
ŞEKİL.2.7. HÜMİK VE FULVİK ASİTLERDEKİ FONKSİYONEL GRUPLAR 11
ŞEKİL 2.8. HÜMİK MADDELERİN KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ İLE BESİN MADDELERİNİ TUTMASI 13
ŞEKİL 3. 1. ADSORPSİYON İŞLEMİ SÜRESİNCE ADSORPLANAN MADDELERİN ADSORBAN KATININ GÖZENEKLERİNDE İLERLEMESİ 23
ŞEKİL 3. 2. FİZİKSEL VE KİMYASAL ADSORPSİYON 24
ŞEKİL 3. 3. FREUNDLİCH SABİTLERİNİN ELDE EDİLDİĞİ GRAFİK 26
ŞEKİL 3. 4. LANGMUİR SABİTLERİNİN ELDE EDİLDİĞİ GRAFİK 28
ŞEKİL 3.5. SCATCHARD EĞRİSİ 31
ŞEKİL 5. 1. SPE YÖNTEMİ İLE MADDELERİN AYRILMA ŞEKİLLERİ(MACHEREY-NAGEL 2004 40
ŞEKİL 5.2. SPE YÖNTEMİ İLE MADDELERİN AYRILMA ŞEKİLLERİ (MACHEREY-NAGEL 2004). 41
ŞEKİL 5.3. ANALİZ EDİLECEK ÖRNEĞİN ÖZELLİĞİNE GÖRE SEÇİLMESİ GEREKEN SPE AYRIM TEKNİĞİ. (SCX: STRONG CATİON EXCHANGER, KUVVETLİ KATYON DEĞİŞİMİ YAPAN; SAX: STRONG ANİON EXCHANGER, KUVVETLİ ANYON DEĞİŞİMİ YAPAN). 46
ŞEKİL 5.4. SU MOLEKÜLLERİ İLE ETKİLEŞMEMİŞ OKTİLSİLAN SABİT FAZININ GÖRÜNÜMÜ 50
ŞEKİL 5.5. SU MOLEKÜLLERİ İLE ETKİLEŞMİŞ OKTİLSİLAN SABİT FAZININ GÖRÜNÜMÜ50
ŞEKİL 5.6. ORTAMA METANOL İLAVE EDİLDİĞİNDE OKTİLSİLAN SABİT FAZININ GÖRÜNÜMÜ 51
ŞEKİL 5.7. SİLİKA TÜRLERİ 54
ŞEKİL 5.8. SİLİKA TÜRLERİ İÇİN ASİTLİĞİN DEĞİŞİMİ 54
ŞEKİL 5.9. SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ 55
ŞEKİL 5.10. SİLİKA YÜZEYİNİN MODİFİYE EDİLMESİ İLE ELDE EDİLMİŞ BAZI SİLİKA TÜREVLERİ 55
ŞEKİL 5. 11. BESLEME BASAMAĞINDA DETEKTÖRDEN GÖZLENEN EĞRİNİN GENEL PROFİLİ 56
ŞEKİL 5. 12. BESLEME EĞRİSİNDE ANALİTİK AMAÇLAR İÇİN KULLANILAN TERİMLER. 57
ŞEKİL 5. 13. ALIKONMA ZAMANINDAN TEORİK TABAKA SAYISININ HESAPLANMASI İÇİN KULLANILAN YÖNTEM 59
ŞEKİL 5.14. KOLONDAKİ KATI FAZ MİKTARINDAKİ DEĞİŞİM İLE BESLEME EĞRİLERİNİN PROFİLİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİM 60
ŞEKİL 5. 15. BESLEME ÇÖZELTİSİNİN KOLONA BESLENME HIZI İLE BESLEME EĞRİSİNİN PROFİLİ ARASINDAKİ İLİŞKİ 61
ŞEKİL 5.16. TEORİK TABAK YÜKSEKLİĞİ İLE NUMUNENİN KOLONA BESLENME HIZI ARASINDAKİ İLİŞKİ (SKOOG, 1999) 62

ŞEKİL 5.17. KATI FAZIN PARÇACIK EBADI İLE BESLEME EĞRİSİNİN PROFİLİ ARASINDAKİ İLİŞKİ.....63
ŞEKİL 5.18. KATI FAZ PARÇACIKLARI ARASINDAKİ BOŞLUKLAR İLE BESLEME EĞRİSİNİN PROFİLİ ARASINDAKİ İLİŞKİ 64
ŞEKİL 5.19. SICAKLIK İLE BELSEME EĞRİSİNİN PROFİLİ ARASINDAKİ İLİŞKİ.....65
ŞEKİL 5. 10. YIKAMA BASAMAĞINDA GÖZLENEN BREAKTHROUGH EĞRİSİNİN GENEL PROFİLİ.....65
ŞEKİL 5. 11. SIYIRMA BASAMAĞINDA GÖZLENEN BREAKTHROUGH EĞRİSİNİN GENEL 66
PROFİLİ VE SİMETRİSİ 66
ŞEKİL 5. 12. SIYIRMA BASAMAĞINDA ELDE EDİLEN PİKLERİN VERİMLİLİĞİ VE SİMETRİSİ 67
ŞEKİL 6. 1. SPE BASAMAKLARININ YÜRÜTÜLDÜĞÜ SÜREKLİ SPE SİSTEMİNİN ŞEMATİK OLARAK GÖSTERİMİ 70
ŞEKİL 8.1. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT BESLEME EĞRİLERİ 76
ŞEKİL 8.2. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT SIYIRMA EĞRİLERİ 77
ŞEKİL 8.3. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN CU(II) MİKTARLARI78
ŞEKİL 8.4. $Cu(Ac)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT BESLEME EĞRİLERİ 79
ŞEKİL 8.5. $Cu(Ac)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT SIYIMA EĞRİLERİ.....80
ŞEKİL 8.6. $Cu(Ac)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN CU(II) MİKTARLARI. 81
ŞEKİL 8.7. CuY^{-2} İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT BESLEME EĞRİLERİ 82
ŞEKİL 8.8. CuY^{-2} İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT SIYIRMA EĞRİLERİ 83
ŞEKİL 8.9. CuY^{-2} İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN CU(II) MİKTARLARI 83
ŞEKİL 8.10. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT BESLEME EĞRİLERİ 85
ŞEKİL 8.11. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNE AİT SIYIRMA EĞRİLERİ 86
ŞEKİL 8.12. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Nİ(II) MİKTARLARI.....87
ŞEKİL 8.13. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 88
ŞEKİL 8.14. 0, 01 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ. 89
ŞEKİL 8.15. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Nİ(II) MİKTARLARI.....89
ŞEKİL 8.16. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 90
ŞEKİL 8.17. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ . 91
ŞEKİL 8.18. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Nİ(II) MİKTARLARI.....92
ŞEKİL 8.19. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ..93
ŞEKİL 8.20. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ...94
ŞEKİL 8. 21. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Nİ(II) MİKTARLARI.....94
ŞEKİL 8.22. 0,001 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ...95
ŞEKİL 8.23. 0,001 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ....96
ŞEKİL 8.24. 0,001 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN CO(II) MİKTARLARI.....97
ŞEKİL 8.25. 0,01 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 98
ŞEKİL 8.26. 0,01 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ.....99
ŞEKİL 8.27. 0,01 M $CoCL_2$ İÇİN PH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN CO(II) MİKTARLARI.....99

ŞEKİL 8.28. 0,05 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ .. 100
ŞEKİL 8.29. 0,05 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ.... 101
ŞEKİL 8.30. 0,05 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI..... 102
ŞEKİL 8.31. 0, 1 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ.... 103
ŞEKİL 8.32. 0,1 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ..... 104
ŞEKİL 8.33. 0,1 M $CoCl_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI..... 104
ŞEKİL 8.34. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİSİ..... 106
ŞEKİL 8.35. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİSİ 107
ŞEKİL 8.36. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Cu(II) MİKTARLARI..... 108
ŞEKİL 8.37. $Cu(Ac)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 109
ŞEKİL 8.38. $Cu(Ac)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 110
ŞEKİL 8.39. $Cu(Ac)_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Cu(II) MİKTARLARI..... 110
ŞEKİL 8.40. CuY^{-2} İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 111
ŞEKİL 8.41. CuY^{-2} İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİELERİ 112
ŞEKİL 8.42. CuY^{-2} İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Cu(II) MİKTARLARI..... 113
ŞEKİL 8.43. pH:3 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 114
ŞEKİL 8.44. pH:3 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 115
ŞEKİL 8.45. pH:3 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Ni(II) MİKTARLARI..... 115
ŞEKİL 8.46. pH:4 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİSİ..... 117
ŞEKİL 8.47. pH:4 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 117
ŞEKİL 8.48. pH:4 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Ni(II) MİKTARLARI..... 118
ŞEKİL 8.49. pH:5 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 119
ŞEKİL 8.50. pH:5 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 120
ŞEKİL 8.51. pH:5 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Ni(II) MİKTARLARI..... 120
ŞEKİL 8.52. pH:6 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 122
ŞEKİL 8.53. pH:6 $Ni(NO_3)$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 123

ŞEKİL 8.54. pH:6 Ni(NO_3) İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Ni(II) MİKTARLARI 123
ŞEKİL 8.55. pH:3 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 125
ŞEKİL 8.56. pH:3 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 126
ŞEKİL 8.57. pH:3 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI 126
ŞEKİL 8.58. pH:4 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 128
ŞEKİL 8.59. pH:4 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA 129
ŞEKİL 8.57. pH:4 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI 129
ŞEKİL 8.58. pH:5 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 131
ŞEKİL 8.59. pH:5 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 131
ŞEKİL 8.60. pH:5 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI 132
ŞEKİL 8.61. pH:6 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE BESLEME EĞRİLERİ 133
ŞEKİL 8.62. pH:6 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE SIYIRMA EĞRİLERİ 134
ŞEKİL 8.63. pH:6 $CoCl_2$ İÇİN KONSANTRASYON ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Co(II) MİKTARLARI 135
ŞEKİL 8. 64. FARKLI Cu(II) BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULMUŞ Cu(II) MİKTARLARI 136
ŞEKİL 8. 65. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 138
ŞEKİL 8. 66. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 139
ŞEKİL 8. 67. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 140
ŞEKİL 8. 68. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 141
ŞEKİL 8. 69. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 142
ŞEKİL 8. 70. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 143
ŞEKİL 8. 71. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 144
ŞEKİL 8. 72. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 145
ŞEKİL 8. 73. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 146
ŞEKİL 8. 74. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 147
ŞEKİL 8. 75. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH İZOTERMİ 148
ŞEKİL 8. 76. Cu(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 149
ŞEKİL 8. 77. Cu(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 150
ŞEKİL 8. 78. Cu(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 151
ŞEKİL 8. 79. Ni(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 152
ŞEKİL 8. 80. Ni(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 153
ŞEKİL 8. 81. Ni(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 154
ŞEKİL 8. 82. Ni(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 155
ŞEKİL 8. 83. Co(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 156
ŞEKİL 8. 84. Co(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 157
ŞEKİL 8. 85. Co(II) İÇİN LANGMUİR İZOTERMİ 158

ŞEKİL 8. 87. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 160
ŞEKİL 8. 88. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 161
ŞEKİL 8. 89. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 162
ŞEKİL 8. 91. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 164
ŞEKİL 8. 92. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 165
ŞEKİL 8. 92. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 166
ŞEKİL 8. 93. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 167
ŞEKİL 8. 94. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 168
ŞEKİL 8. 94. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİ 169
ŞEKİL 8. 96. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 171
ŞEKİL 8. 97. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 172
ŞEKİL 8. 98. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 173
ŞEKİL 8. 99. Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 174
ŞEKİL 8. 100. Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 175
ŞEKİL 8. 101. Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 176
ŞEKİL 8. 102. Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 177
ŞEKİL 8. 103. CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 178
ŞEKİL 8. 104. CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 179
ŞEKİL 8. 105. CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 180
ŞEKİL 8. 106. CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİ 181

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo.2.1. Hümik ve Fulvik Asit İçin Ortalama Elementel Analiz Sonuçları 9
Tablo 5.1. SPE katı fazları 47
Tablo 5.2. SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler 47
Tablo 5.3. HPLC, SPE ve Sıvı – sıvı ekstraksiyonunun karşılaştırılması 49
TABLO 8.1. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN pH ETKİSİ DENEMELERİNİN YÜRÜTÜLDÜĞÜ DENEYSEL PARAMETRELER 77
TABLO 8.2. $Cu(NO_3)_2$ İÇİN YÜRÜTÜLEN pH ETKİSİ DENEMELERİNDEN ELDE EDİLEN BESLEME EĞRİLERİNİN BREAKTROUGH KAPASİTELERİ 77
TABLO 8. 43. FARKLI Cu(II) BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ DENEMELERİNİN YÜRÜTÜLDÜĞÜ DENEYSEL PARAMETRELER 136
TABLO 8. 44. FARKLI Cu(II) BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ DENEMELERİNDE TUTULAN Cu(II) MİKTARLARI 136
TABLO 8. 45. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 138
TABLO 8. 46. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 139
TABLO 8. 47. Cu(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 140
TABLO 8. 48. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 141
TABLO 8. 49. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 142
TABLO 8. 410. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 143
TABLO 8. 11. Ni(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 144
TABLO 8. 12. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 145
TABLO 8. 13. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 146
TABLO 8. 14. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 147
TABLO 8. 15. Co(II) İÇİN FREUNDLİCH SABİTLERİ 148
TABLO 8. 16. Cu(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 149
TABLO 8. 17. Cu(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 150
TABLO 8. 18. Cu(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 151
TABLO 8. 19. Ni(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 152
TABLO 8. 20. Ni(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 153
TABLO 8. 21. Ni(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 154
TABLO 8. 22. Ni(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 155
TABLO 8. 23. Co(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 156
TABLO 8. 24. Co(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 157
TABLO 8. 25. Co(II) İÇİN LANGMUİR SABİTLERİ 159
TABLO 8. 26. Cu(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 160

TABLO 8. 27. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 161
TABLO 8. 28. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 161
TABLO 8. 29. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 162
TABLO 8. 30. CU(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 162
TABLO 8. 31. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 163
TABLO 8. 32. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 163
TABLO 8. 33. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 164
TABLO 8. 34. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 164
TABLO 8. 35. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 165
TABLO 8. 36. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 165
TABLO 8. 37. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 166
TABLO 8. 38. Ni(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 166
TABLO 8. 39. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 167
TABLO 8. 40. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 167
TABLO 8. 41. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 168
TABLO 8. 42. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 168
TABLO 8. 43. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 169
TABLO 8. 44. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 169
TABLO 8. 45. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNİN ÇIKARILMASINDA KULLANILAN DEĞERLER 170
TABLO 8. 46. CO(II) İÇİN D-R İZOTERMİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 170
TABLO 8. 47. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 171
TABLO 8. 48. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 172
TABLO 8. 49. CU(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER 173
TABLO 8. 50 Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER.. 174
TABLO 8. 51 Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER.. 175
TABLO 8. 52 Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER.. 176
TABLO 8. 53 Ni(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER.. 177
TABLO 8. 54 CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER. 178
TABLO 8. 55 CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER. 179

TABLO 8. 56 CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER. 180
TABLO 8. 57 CO(II) İÇİN SCATCHARD EĞRİ ANALİZİNDEN HESAPLANAN DEĞERLER. 181

KISALTMA VE SEMBOLLER

ImNaA: İmmobilize Hümik Asidin Sodyumtuzu

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

C: Konsantrasyon (mol/L)

q: 1 g Katının Tuttuğu İyon Miktarı (mmoliyon/gkatı)

k: Freundlich Sabiti

n: Freundlich Sabiti

qm: Maksimum Kapasite (mmoliyon/gkatı)

1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal kirlilikleri çevresel açıdan en zararlı kirleticiler arasında yer almaktadır. Ağır metal kirliliklerine yol açan değişik kaynaklar arasında kömürlerin yakılması gübre sanayi, farklı metaller için yapılan maden işletmeciliği gibi çeşitli kaynakları saymak mümkündür.

Çoğu önemli biyokimyasal reaksiyonlarda metaller görev almakta olup, tolere edilemeyecek miktarlarda alındığında önemli toksik etkiler meydana getirirler. Fizyolojik açıdan oluşturdukları toksik etki farklı olsa da ağır metallerin toksik etkileri genelde proteinlerde bulunan sistein yapısına bağlanmalarıyla gerçekleşir (Spiro ve Stigliani 1996, Ünlü 2004).

Sulu ortamlarda metal iyon kirlilikleri, değişik su kaynaklarının maden, mineral veya taşlardan bu metal iyonlarını taşımalarıyla oluşabilmektedir. Bunun yanında insanların endüstriyel yatırımlardan evsel aktivitelere kadar hayatın her alanında oluşturdukları kirliliklerde metal kirlenmelerinde önemli katkıya sahiptir. Bu kirliliklerin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekir (Ünlü 2004).

Ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için biyopolimerlerin iyon değiştirici madde olarak kullanımı, son yıllarda yapılan birçok araştırmanın konusu olmuştur. Organik materyallerin bozuşmasıyla oluşan hümik asitler; yapılarındaki – OH ve – COOH grupları ile metal iyonlarını bağlayabilme özelliğine sahiptir. Fakat hümik asitlerin 3' ten yüksek pH' larda suda çözünmesi, hümik asitlerin bu amaç için kullanımına önemli bir kısıtlama getirmektedir (Yanık 2004). (Bu kısıtlama, hümik asitlerin "immobilizasyonu" ile giderilebilir. Böylece; pH 10'da bile suda çözünmeyen bir adsorban/iyon değiştirici elde edilmiş olur.)

Suda yüksek çözünebilme özeliklerine sahip olan ve sulu çözeltilerde doğrudan adsorban olarak kullanılamayan hümik asitler, aminopropil silika üzerine immobilize edilerek katı-faz ekstraksiyonu için uygun hale dönüştürülebilir. Elde edilen immobilize hümik asit fazı ağır metal iyonlarını iyon değişimi, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon mekanizmaları ile kolon sistemlerinde, metal iyonlarının geri kazanılması, uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi gibi işlemlerde kullanılabilir.

.

2. HÜMİK MADDELER

Hümik asitler, bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasıyla meydana gelen; proteinler, polisakkaritler ve polinükloititler gibi bileşiklere dönüşmeyen polikondanse moleküllerdir. Yerkürede toprağın veya suyun organik maddelerle beraber bulunduğu tüm yerlerde hümik maddeler de bulunur (Gezici 2004). Toprağın yanı sıra; nehirlerde, göllerde, okyanuslarda, çürümüş kalıntılarda, sedimentlerde, turba bataklıkları ve yumuşak kömür gibi birçok farklı kaynakta, çeşitli konsantrasyonlarda bulunabilirler (Mayhew 2004). Meydana gelişleri sırasındaki biyokimyasal ve kimyasal etaplar tam olarak aydınlatılamamasına rağmen; bu maddelerin biyolojik materyallerin ayrışmasıyla oluştukları bilinmektedir (Meng 1998).

Kömürlerde ve leonardite kaynaklarından alkali ekstraksiyonuyla elde edilen hümik asitler; aromatik ve hidro aromatik yapılı karboksil, fenolik hidroksil ve alkil grupları ihtiva eden, birbirlerine alifatik,alisiklik ve eterik bağlarla bağlanmış çok sayıda hidrofilik grup içeren büyük molekül ağırlıklı maddeler olduğu tespit edilmiştir.

Kömür oksitlendiği zaman alkaliler ile daha fazla ekstrakte edilebilir duruma gelmektedir. Genellikle alkalide çözünen kesime hümik asit, çözünmeyen kısımlara ise hümin ismi verilir (Mukher 1957).

Kömürün turba kademesi üzerinden oluşumu genellikle aşağıdaki şekilde açıklanır: Sıcaklığın yardımıyla turba önce linyite, sonra bitümlü kömüre ve son olarak da antrasite dönüştürülür. Bu dönüşüm süresince sıcaklık oldukça etkili olup, sıcaklığın bir sonucu olarak bu kademelerde fraksiyonlu distilasyon da rol alır. Kömürün oluşumunda genellikle mikroorganizmaların önemli bir rol üstlendikleri kabul edilir. Kahverengi kömürün (linyit) oluşma şekli, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından önemli farklılıklar gösterir. Bu nedenle linyitlerin hümik asit içerikleri de farklılık arz eder .

Hümik asitler, biyosferdeki değişimlerden sürekli olarak etkilenir. İyon şiddetinde veya pH değerindeki küçük değişimler; ester bağlarının ve hidrojen bağlarının kırılması gibi yapısal modifikasyonlara neden olabilir. Bu tür küçük doğal değişimler, hümik asitlerin kısmen ayrışmasına sebebiyet verebilir. Bu nedenle; doğal ortamlardan izole edilen hümik asitler ile kendi doğal ortamlarındaki hümik asitler asla aynı olmaz (Heise 1999).

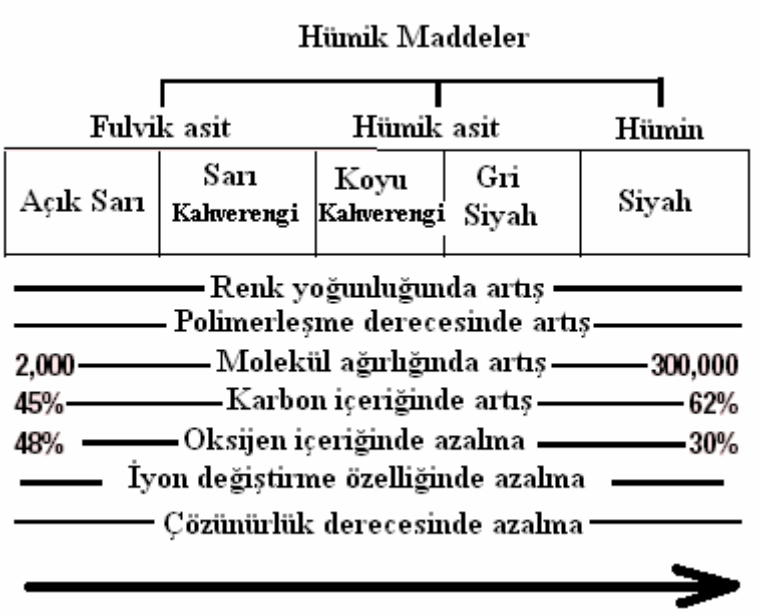
Hümik maddeleri 3 alt grupta inceleyebiliriz.

1- **Fulvik asit:** Hümik maddeler herhangi bir pH değerinde suda çözünebilen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlığı 1500`den küçük olup, hümik asitlerden daha polar karakterdedirler.

2- **Hümik asit:** Hümik maddelerin suda yüksek pH değerlerinde çözünen, fakat düşük pH değerlerinde (pH<2.0) çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları genellikle 2000`den büyük olup 5000 civarındadır. Elde edildiği kaynağa göre molekül ağırlığı birkaç yüz bin kadar olabilir.

3- **Hümin :** hümik maddelerin bütün pH değerlerinde suda çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları hümik asitlerden oldukça yüksektir. Ayrıca; polariteleri hümik asitlerden daha düşüktür.

Hümik asit, fulvik asit ve hümin birer hümik madde fraksiyonu olmasıyla beraber, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklardan bazıları aşağıda şematik olarak verilmiştir

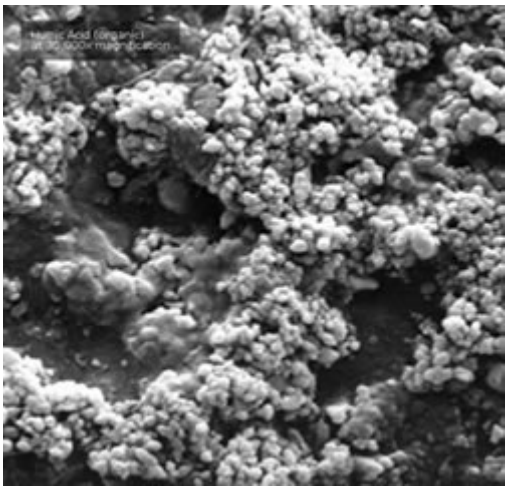


Şekil 2.1. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri (Stevenson, 1982)

Yukarıdaki 3 türden başka, hümik maddelerin Tanninler, Ligninler ve ulmik asitler gibi birçok alt birimi bilinmektedir (Gezici 2004).

Şunu belirtmek gerekir ki; yukarıda zikredilen fraksiyonlar birer saf madde olmayıp, her biri organik maddelerin çok karmaşık ve heterojen bir karışımıdır. Bugüne kadar, hümik maddeleri saf bileşenler halinde ayırmayı amaçlayan tüm girişimler başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Yanık 2004).

Alkali ile ekstraksiyon işleminde çözünme mekanizması tuz teşekkülü suretiyle gerçekleştiği bildirilmiştir ve çözünme mekanizması için karboksil gruplarının önemi açıklanmıştır. Parçacık ebadı çözünmeyi etkileyen önemli etkenlerdendir. Hümik asitlerin yapıları elde edildikleri maddenin cinsine göre farklılık gösterir (Kara 1989).



Şekil.2.2. Hümik Asidin Elektron Mikroskobundan Görüntüsü

Hümik maddeler; toprakta, havada, suda ve sedimentlerde hem çözünmüş hem de çözünmemiş halde bulunabilen maddelerdir. Bu makro moleküller; bitkilerden, su yosunlarından ve mikrobik maddelerden oluşur. Topraktaki hümik maddeler başlıca, vasküler bitkilerin artıklarının bozuşmasıyla oluşur. Sudaki hümik maddeler ise karadaki bozuşmuş bitki artıklarının nehir yataklarından suya taşınmasıyla veya su yosunları ve mikrobik biyokütlelerin suda bozuşmasıyla oluşmuştur. Hümik asitler; koloidal boyutlarda çökelen organik polielektrolitlerdir (Gezici 2004).

Hayvanlardan ve bitkilerden elde edilen birçok biyopolimerik madde, kuvvetli metal bağlayıcı olarak bilinir. Değerli metallerin geri kazanılması ve toksik metal kirliliklerinin uzaklaştırılması için biyopolimerlerin adsorban olarak kullanılması son yıllardaki derin araştırmaların konusu olmuştur (Jang 1990_a-1991_b). Ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen hümik maddeler; doğal olarak oluşan,

biyojenik ve heterojen organik maddelerdir (Schnitzer 1972). Hümik maddeler su ve toprakta geniş çapta yayılmış bir durumdadır. Bu maddelerin, suda ve karada yaşayan bitkilerin ve fotoplanktonların dış metabolizmalarının bozuk ürünlerinin rasgele birleşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir (Seki 1995).

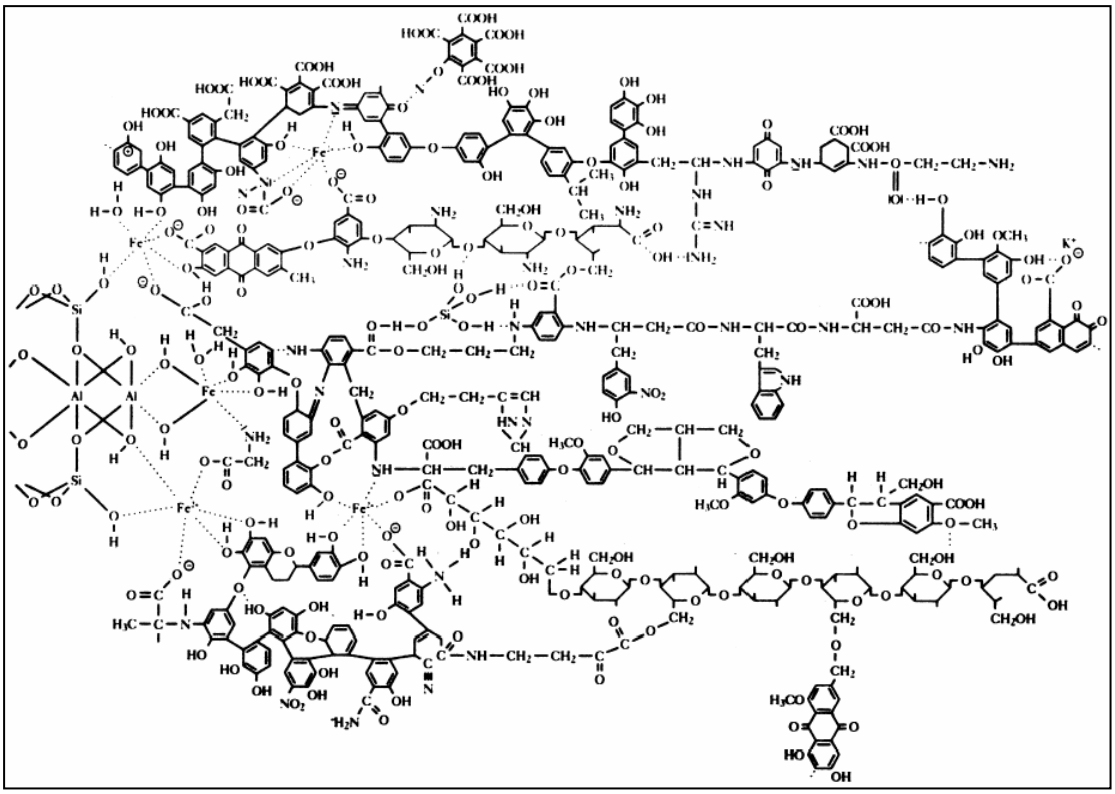
Terim olarak "humus", Romalılar zamanına kadar geriye gider ve o zamanlar toprağı bir bütün olarak belirtmek için kullanılırdı. Daha sonraları bu terim, toprağın ve çürümüş kalıntıların organik madde içerikleri veya bu organik maddelerin farklı fraksiyonları için kullanıldığı gibi, çeşitli kompleks maddeler için de kullanılmıştır.(Gezici 2004)

Hümik maddelerin çevresel kirleticiler üzerine etkileri; maddelerin fizikokimyasal reaksiyonlarını (sorpsiyon, koagülasyon, asit-baz etkileşimleri ve kompleksleşme reaksiyonları gibi) ve kimyasal değişimlerini (yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi) içerir (Hutchinson 1957). Sulu sistemlerde organik veya inorganik kirleticilerin hümik maddelere bağlanması, kirleticilerin hareketliliğini ve biyolojik kullanılabilirliğini değiştirebilir (Foissy 1983). Bir çok durumda, hümik maddeler ile birleşmiş toksik metaller düşük bir kullanıma ve daha düşük bir toksik etkiye sahiptir. Su ıslahı kimyası bağlamında hümik maddeler ile metal iyonları arasındaki etkileşme; hümik asitlerin uzaklaştırılmasını, kirlenmiş sudan toksik ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını ve hümik maddeler ile dezenfektanlar arasındaki reaksiyonun hızını ve bu reaksiyonun ürünlerini potansiyel olarak etkileyebilir. Bu da; atık su için alternatif bir işlem sunmaktadır (Yanık 2004).

Hiç şüphesiz hümin; ağır metal iyonlarının geleceğiyle ilgili dikkatli bir ilgiyi hak etmektedir. Çünkü hümin; iyon değiştirme ve metal bağlama yeteneği olan suda çözünmez bir materyaldir. Hümik maddeler ve ağır metal iyonları arasındaki bağlanmaları göz önüne alırsak, hümik maddelerin ağır metal atıklarının geleceği üzerine etkisini anlamak için daha çok araştırma gereklidir (Yanık 2004).

2.1. Hümik Asidin Yapısı ve Elde Edilmesi

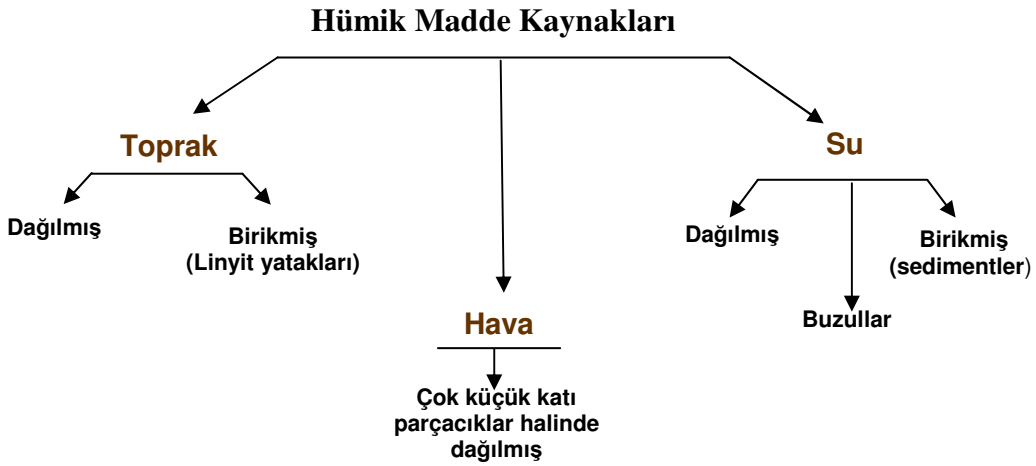
Hümik asitler kompleks bir yapıya sahip olup yapıları tam olarak aydınlatılamamış organik moleküllerdir. Yapılarında, aromatik ve hidro aromatik yapılı karboksil, fenolik hidroksil ve alkil grupları ihtiva eden, birbirlerine alifatik,alisiklik ve eterik bağlarla bağlanmış çok sayıda hidrofilik grup bulunur.



Şekil 2.3. Hümik asidin molekül yapısı.

Metal iyonlarının hümik maddeler üzerindeki koordinasyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla, yapılan kapsamlı çalışmalar bu maddelerin yapısı ve fonksiyonel grupları üzerinde odaklanmıştır.(Yanık 2004)

Hümik maddeler, bulundukları ortamın şartlarına göre moleküler yapılarını yeniden düzenleyebilme özellikleriyle, adeta bir bukalemuna benzerler (Mayhew 2004). Sulu ortamda geniş bir şekilde dağılmış olan hümik asitler, farklı şartlarda fulvik asidin ve hüminin özelliklerini sergiler. Hümik maddelerin toprağın her zerresinde ve suyun her damlasında bulunuyor olmalarına karşın, son 200 sene zarfında yapıları hiç kimse tarafından tam olarak tanımlanamamıştır.



Şekil 2.4. Hümik Madde Kaynakları

Hümik asitleri, doğada bulundukları kaynaklara göre üç alt sınıfta incelemek mümkündür:

1) Toprak kaynaklı hümik asitler

2) Su kaynaklı hümik asitler.

3) Hava kaynaklı hümik asitler.

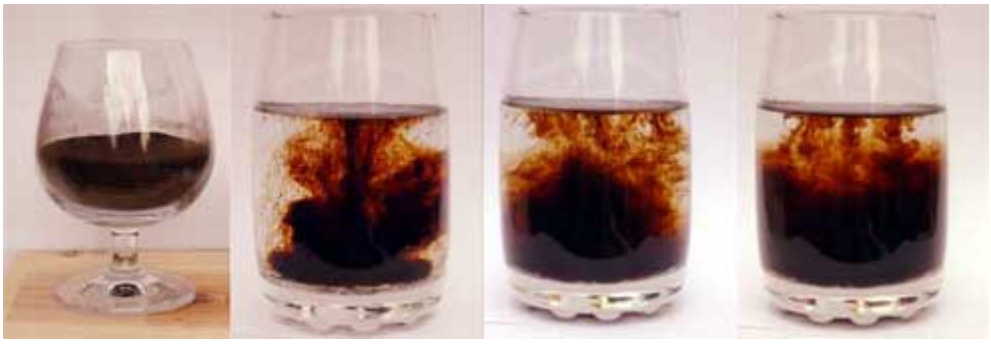
Toprak kaynaklı hümik asitler, yapı itibariyle oldukça aromatik bir yapıya sahiptir. Yani; benzen ve fenole benzeyen bir çok bileşen birbirlerine karmaşık olarak kondanse olmuştur. Su kaynaklı hümik asitlerde ise, aromatik yapılar bulunmakla birlikte, toprak kaynaklı hümik asitlerdeki kadar fazla değildir. Su kaynaklı hümik asitlerin yapılarında alifatik gruplar oldukça fazladır. Hava kaynaklı hümik asitler ilk olarak buzullarda bulunmuş ve toprak kaynaklı hümik asitlerin rüzgarlar vasıtasıyla taşınmasıyla oluştuğu ileri sürülmüştür.

Hümik asitler bir çok kaynaktan ekstraksiyon edilebilse de en fazla kömürlerden ve leonardite kaynaklarından ekstrakte edilir. Kömür ve leonardite kaynaklarından ekstrate edilen hümik asitlerde de oldukça fazla farklılık göze çarpar. Çünkü leonardite kaynaklarından elde edilen fulvik asit-hümik asit oranı ile kömürden ekstrakte edilen fulvik asit -hümik asit oranı farklıdır ve fulvik asit -hümik asit oranı leonardite daha yüksektir.

Bu kaynaklardan hümik asitlerin ekstrakte edilmesi, temelde iki basamaklı bir işlemdir:

1) Hümik asit kaynağı önce bazik bir çözeltiyle etkileştirilir; bu aşamada hümik asit alkali tuzuna dönüştürülmüş olur.

2) Sonra da; hümik asidin çözünmüş halde bulunduğu çözelti asitlendirilir; böylece siyah yumaklar halinde hümik asit elde edilmiş olur.



Şekil 2.5. Hümik asidin suda çözünmesi.

Hümik asidin yapısını aydınlatma çalışmaları üzerine oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan metotlar arasında; spektroskopik, fizikokimyasal ve bozulma esasına dayanan yöntemler yer alır (Meng 1998). Bozulma esasına dayanan metotlar başlıca; oksidatif, hidrolitik ve termal bozunmayı içerir. Hümik asitlerin yapısını ve içerdikleri fonksiyonel grupların türünü incelemek amacıyla sıvı ve katı hal NMR (nükleer manyetik rezonans) spektroskopisi, ESR (elektron spin rezonans) spektroskopisi, titreşim spektroskopisi, elektronik spektroskopisi ve yüksek enerji spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik metotlar kullanılabilir. Türev teknikler ile birleştirildiğinde, spektroskopik metotlardan elde edilen yapısal bilgilerin hem kalitesinde, hem de miktarında büyük artış sağlanabilir. Fizikokimyasal incelemeler; molekül ağırlığı, boyutu, şekli ve yükü gibi özellikler üzerinde odaklanır. Hümik asitler üzerine yapılan fizikokimyasal çalışmalarda kullanılan yaygın teknikler; jel kromotografisi, elektroforez, elektron mikroskopisi, saçılma teknikleri, ultrasantrifüj ve viskozite ölçümleridir.(Yanık 2004)

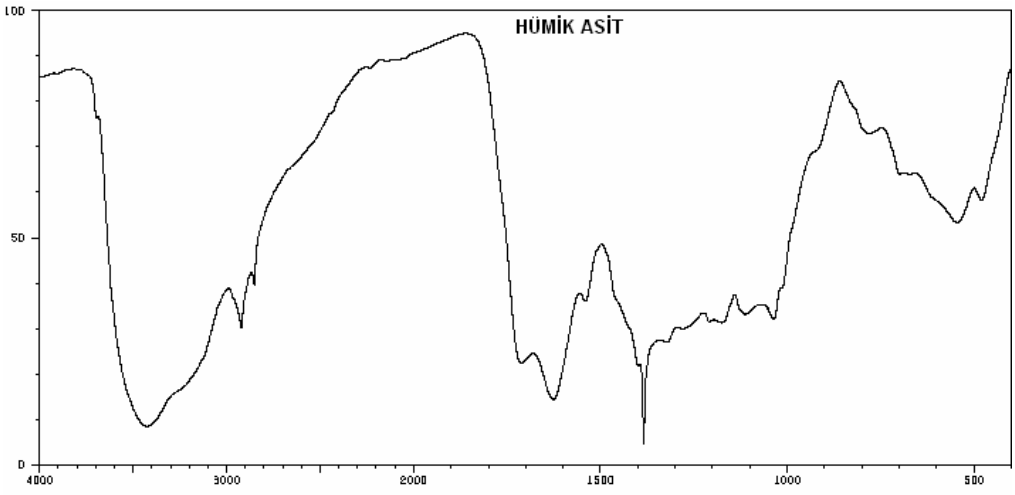
Alifatik ve aromatik birimlere bağlı fonksiyonel gruplar üniform bir dağılım sergilemediklerinden, molekül ağırlıklarını daha detaylı bir şekilde belirtmek mümkün değildir.

Tablo.2.1. Hümik ve Fulvik Asit İçin Ortalama Elementel Analiz Sonuçları

%	Hümik asit	Fulvik asit
Karbon	54-59	41-51
Hidrojen	3-6	4-7
Oksijen	33-38	40-50
Azot	0.8-4	0.9-3
Kükürt	0.1-1	0.1-4

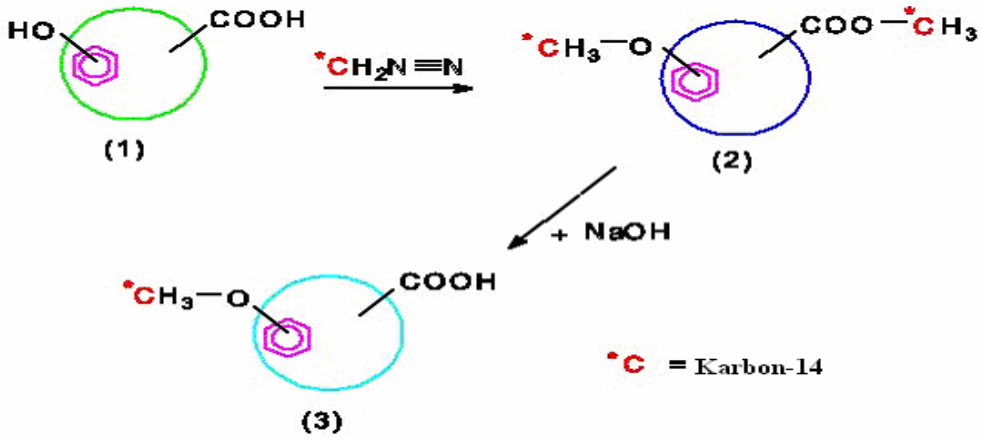
Bu elementler; çok sayıda alifatik ve aromatik halkadan meydana gelen yapıda bir arada bulunurlar. Söz konusu alifatik ve aromatik halkalar birbirlerine karbonil, alkolik ve fenolik hidroksiller, karboksilatlar, aminler, amidler ve diğer fonksiyonel gruplarla bağlanmıştır. Bütün bu fonksiyonel gruplar, hümik asidi hem hidrofilik ve hem de hidrofobik bölgelere sahip bir molekül haline getirir (Chopin 1999), (Chopin 1997). Hümik asitlerin yapısında, kaynağına bağlı olarak, çok düşük oranlarda fosforun da bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca; doğal hümik asitler Ca, Mg, Cu ve Zn gibi metal iyonlarını da ihtiva etmektedir. Bu iyonlar, doğal ortamda hümik asit ile şelatlaşmış olarak bulunurlar.

Hümik asitlerdeki fonksiyonel gruplar, maddenin reaktifliği hakkında önemli bilgiler verir. Bu gruplar; ağırlıklı olarak oksijen içeren karboksil ve fenolik hidroksil gibi gruplar olup, IR spektroskopisiyle kolayca tayin edilebilirler.



Şekil 2.6. Hümik Asidin IR-Spektrumu

Hümik asitlerdeki bu grupların belirlenmesi, hümik asit ile metal iyonları arasındaki etkileşimlerin anlaşılması açısından son derece önemlidir ve bu işlem çoğu zaman potansiyometrik metotlar ile yapılır. Potansiyometrik metotlara bir alternatif; radyometrik metottur. Bu metotta; asidik hidrojenler ^{14}C-diazometan ile türevlendirilir. Böylece; karboksilik asit grupları esterleştirilmiş ve fenolik gruplar eterleştirilmiş olur. Korunmuş fenolik –OH grupları daha sonraki hidroliz işlemlerinden etkilenmez. Per-metillenmiş hümik asit ile fenolik hidroksil grupları korunmuş hümik asidin radyoaktifliklerindeki farklılıktan, reaktif gruplar kolayca hesaplanabilir (Heise1999).



(1) Orijinal hümik asit

(2) ^{14}C-permetillenmiş hümik asit

Fenolik –OH grupları korunmuş ^{14}C-hümik asit (Heise1999).

2.1. Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri

2.1.1.Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları

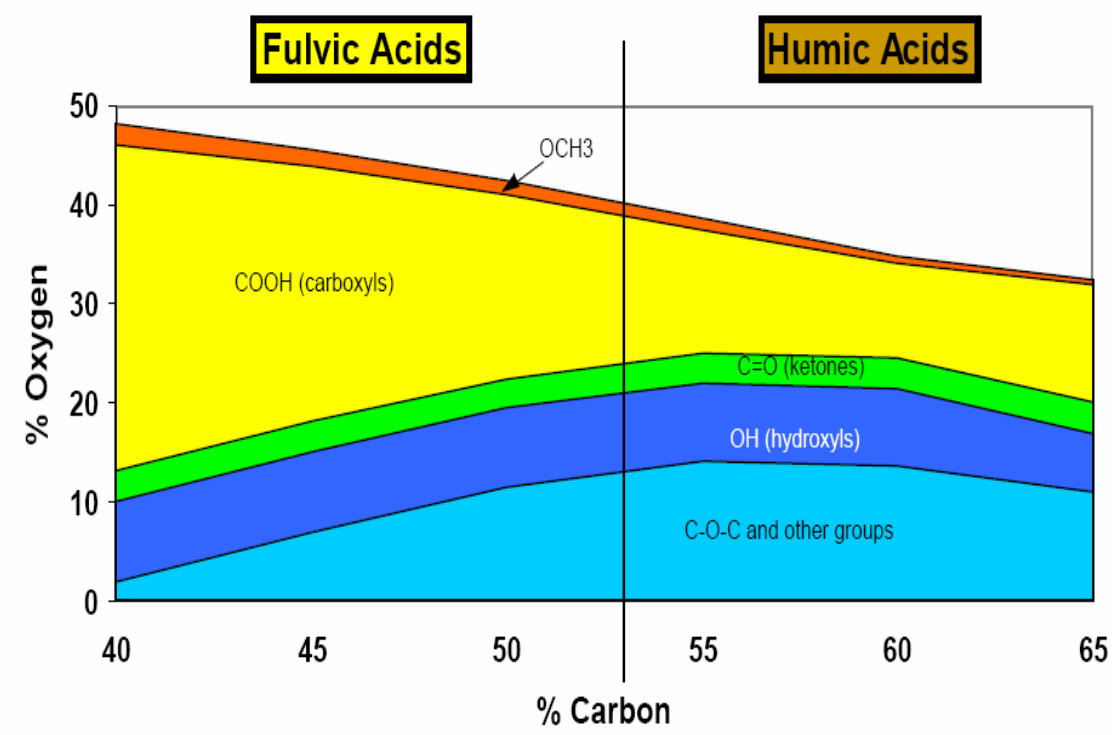
Hümik asit, geniş bir aralıkta değişebilen pK_a değerlerine sahip olduğundan, hümik maddelerin en önemli sınıfını teşkil etmektedir. pK_a değerlerinin geniş bir aralıkta olması, hümik asitlerin zayıf ve kuvvetli iyon değiştirici olarak davranabilmesine imkan tanır. Ayrıca; doğal polielektrolitik yapısı da, yüklü parçacıklar etrafında çift katmanlı bir difüzyon tabakasının büyümesini sağlar. Hümik asitteki kuvvetli asidik gruplar, aromatik halkaya fenolik –OH grubuna göre "orto" pozisyonunda bağlı olan karboksilatlardır. Bu karboksilatların kümelenmesi, elektrostatik alan etkisini doğurur ve bu etkinin sonucu olarak da, metal iyonlarının çok dişli mekanizmaya göre kuvvetle bağlanabileceği bölgeler oluşur.

Kümelenmemiş karboksilatlar ile fenolik –OH grupları ise daha zayıf asidik gruplar olarak davranır. O halde; hümik asitlerde metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilecek 3 gruptan söz edilebilir:

1) Kümelenmiş karboksilat grupları (kuvvetli asidik bölgeler)

2) Kümelenmemiş karboksilat grupları (zayıf asidik bölgeler)

3) Fenolik ve alifatik –OH grupları (daha zayıf asidik bölgeler), (Davies 1997), (Filella 1990).



Şekil.2.7. Hümik ve Fulvik Asitlerdeki Fonksiyonel Gruplar

Hümik maddeler sadece geniş bir pK_a aralığında sergiledikleri asit-baz özellikleri bakımından değil, yapılarında bulunan molekül ağırlığı ve yük yoğunluğu farklı olan çapraz bağlı polimer karışımlarını içermesi bakımından da incelenmelidir. Çünkü; bu yapılar, hem organik ve hem de inorganik yüzeyler ile etlkileşmeye girebilirler (Buffle 1990).

Hümik asidin maddeler ile etkileşme mekanizmaları:

1- İyon Değişimi ⟶ COOH ve kısmen –OH grupları

2- Kompleks Oluşumu ⟶ COOH, -OH, -NR2, -SH, hetereosiklik yapılar

3- Adsorpsiyon ⟶ Polar ve apolar yapılar

4- Redoks Tepkimeleri ⟶ Kinon ve hidrokinon yapıları

ile gerçekleşir.

Hümik asitler organik ligandlar olup, metal iyonlarından lipofilik maddelere kadar birçok türün taşınmasında ve birikmesinde önemli bir rol oynar. Hümik asidin toprak katmanları arasında metal iyonlarının taşınmasında etkili olduğu ve bu iyonların bitkiler tarafından kullanımını kontrol ettiği tespit edilmiştir.(Gezici 2004)

Hümik maddelerin metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yetisi, birçok deneysel çalışma ile yeterince kanıtlanmıştır. Hümik maddelerin metal iyonlarıyla etkileşmesi, son zamanlardaki birçok yayının konusu olmuştur. Bu maddelerin, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davrandığı bilinmektedir.(Yanık 2004).

Şelat halkaları içeren kompleksler, içermeyen benzer komplekslere göre daha dayanıklıdır. (Gündüz 1998). Hümik maddeler, şelatlama ile indirgenmiş katyonları kararlı hale getirebilir. (Yanık 2004)

Hümik asidin yapısında bulunan en önemli fonksiyonel gruplar, hiç şüphesiz –COOH gruplarıdır. Bu gruplar moleküle, metal iyonları ile şelatlaşabilme özelliği verir. Hümik asidin bu şelatlaşabilme özelliği, canlılar için son derece önemlidir. Çünkü; şelatlaşma ile;

a) Metal iyonlarının çökelmesi önlenmiş olur.

b) Metal iyonlarının canlılar tarafından biyolojik kullanımı kolaylaşır.

c) Ağır metallerin zehirleyici etkileri azaltılmış veya bertaraf edilmiş olur (Gezici 2004)

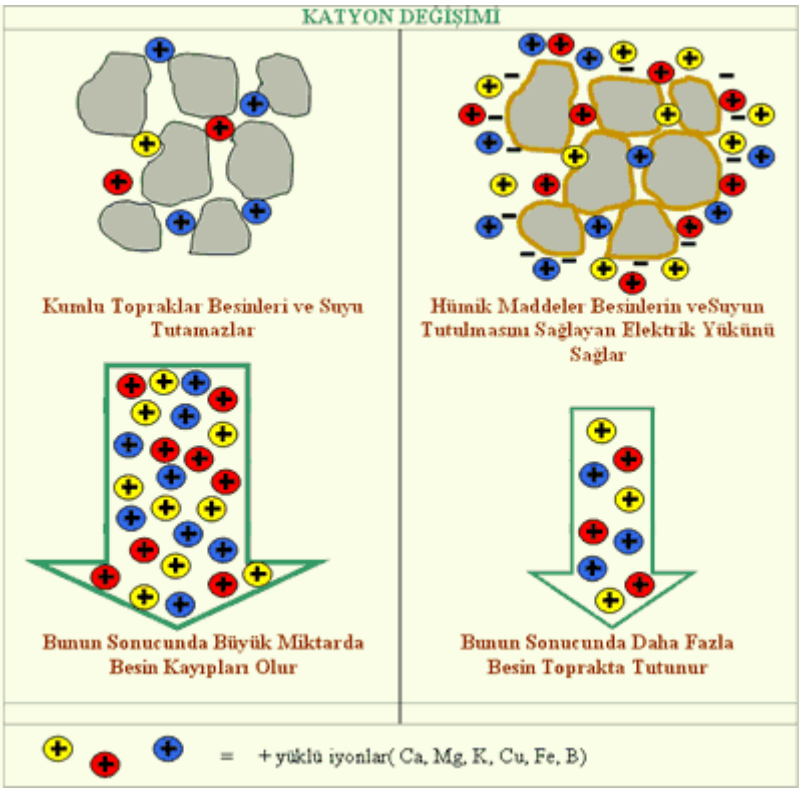
Metal iyonlarının hümik asit ile kompleks oluşturması, zararlı metal iyonlarının topraktaki ve sudaki tutulmasını ve hareketliliğini etkilediği için son derece önemlidir. 1994'te Tan, hümik maddelerin toplam asitliğinin karboksilik ve fenolik –OH içeriklerinin toplamıyla ilgili olduğunu bildirmiş ve hümik maddenin katyon değiştirme ve kompleksleşme kapasitelerini göstermiştir. Yüksek bir toplam asitlik değeri, hem katyon değiştirme kapasitesinin ve hem de kompleksleşme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir. Şelatlaşma kapasitesinin çok yüksek olmasından dolayı hümik asitler, metal kirliliklerine maruz kalmış göllerin ıslahında kullanılabilir (Tan 1994).

Ashok K. Pandey ve arkadaşları farklı hümik asit-metal iyonu komplekslerinin oluşum sabitlerini incelemişler ve kompleks kararlılıkları için şu sırayı vermişlerdir:

Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd> Zn > Mn > Mg (Fritz 1999).

Hümik asitin kullanım alanları oldukça gelişmiş olup en yaygın kullanım alanı; toprakta bulunan mikro ve makro elementleri kompleks olarak tutmasından dolayı bitki gelişim düzenleyici şeklinde tarım sektöründe kullanılmasıdır.

Tüm kumlu toprakların çok aralıklı bir yapısı vardır. Aralıklı yapı ve kolay drenaj besinlerin toprak içinde aşağı doğru ilerlemesini sağlar Verimli topraklar organik madde miktarı bakımından zengindir. Organik maddeler yani humatlar toprağın besin maddelerini tutmasını ve bitkinin bunlardan daha rahat faydalanmasını sağlar. Humat moleküllerinin etrafı negatif yüklüdür ve uygulanan gübrelerdeki besin maddelerini tutar. Toprak organik maddesi, olan humik maddeler aynı zamanda su tutumunu da sağlar.



Şekil 2.8. Hümik Maddelerin Katyon Değişim Kapasitesi İle Besin Maddelerini Tutması

Hümik madde; aktif bir indirgenme-yükseltgenme sistemi olup, hümik asit için E^0 değeri 0,70 V olarak hesaplanmıştır (1). Genel olarak, indirgeyen madde olarak davranır. Ayrıca hümik maddeler, şelatlama ile indirgenmiş katyonları kararlı hale getirebilir. Örneğin; şelatlaşmamış bir oksoanyon olan $Cr_2O_7^{2-}$ hümik asit tarafından şelatlaşabilen katyonik Cr^{3+} türüne indirgenir. $Cr_2O_7^{2-}$ türünün Cr^{3+}türüne indirgenmesine ilişkin yarı-reaksiyon, hümik maddenin varlığında sağa doğru meyillidir. Hümik maddeler aynı zamanda çözünebilen VO_3^- ve MnO_4^{2-}

türlerinin indirgenmesinden de sorumludur (1). Bu türler, çözünebilen formdan şelatlaşabilen katyonik forma dönüşürler. Böylece; hümik madelerin tehlikeli atıklarda bulunan şelatlaşabilen katyonlar üzerine olan özel etkisi; metalin türüne, hümik maddelerin doğasına ve asitlik-bazlık, yükseltgenme-indirgenme ve yarışan türler gibi kavramları kapsayan kimyasal ortama bağlıdır(Yanık 2004).

2.1.2. Çözünme Özelliklerinin İncelenmesi

Hümik asitlerin sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonların düşük pH'larda bırakılabilmesi, hem değerli metallerin geri kazanımı hem de rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır. Fakat bütün hümik madde kaynaklarından alkali ekstraksiyon yoluyla elde edilen humik ve fluvik asitler, pH>3 olan bütün sulu çözeltilerde az veya çok çözünürler ve bu özelliklerinden dolayı doğrudan adsorban olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu da; hümik asitlerin sulu çözeltilerde iyon değiştirici/adsorban madde olarak kullanımına önemli bir kısıtlama getirmektedir.

Sularda kirliliği oluşturan metal iyonlarının uzaklaştırılması bazı değerli metal iyonlarının geri kazanılması ve düşük konsantrasyondaki metal iyonlarının deriştirilmesi işlemlerinde kullanılabilecek olan hümik asitlerin istenilen çözünmez bir forma getirilmesiyle, sulu çözeltilerde adsorban olarak kolayca kullanılabilme imkanları sağlanmış olur.

Hümik asidin sulu ortamda çözünme özelliğinin azaltılması;

1- Hümik asidin "çözünürsüzleştirilmesi"

2- Hümik asidin katı bir destek maddesine immobilize edilmesi

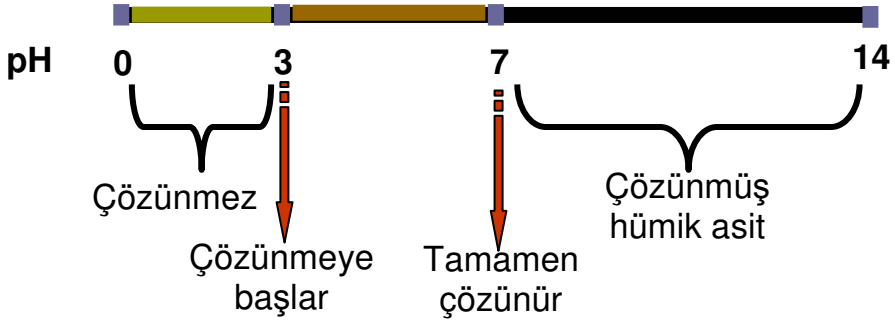
3- Hümik asidin çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile modifiye edilmesi

ile gerçekleştirilebilir.

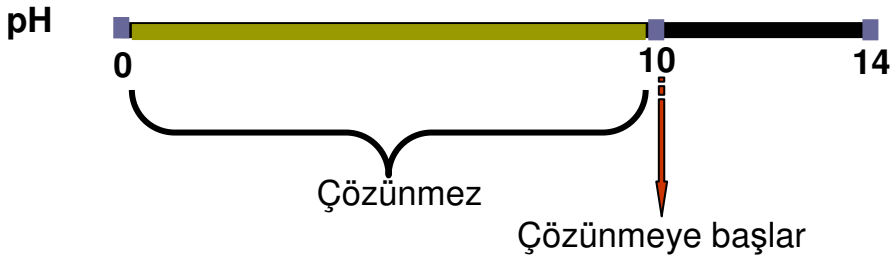
Seki ve Suzuki hümik asitleri 330 ^{0}C'ta 1,0 saat ısıtarak, molekülde bulunan karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında bir kondensasyon reaksiyonu meydana getirmişlerdir. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra ürünün geniş bir pH aralığında kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Bu işlem, aktif – COOH gruplarının sayısını hiç şüphesiz azaltmaktadır. HA ve IHA'nın 0,1 F HNO_3 ve 0,1 F NaOH ile yapılan titrasyon eğrilerinden, HA ve IHA üzerindeki toplam asidik grup sayısının sırasıyla $3{,}40.10^{-3}$ ve $2{,}60.10^{-3}$ olduğu tayin edilmiş ve kondensasyon reaksiyonundan sonra HA üzerindeki asidik grupların %25'inin kaybolduğu

belirtilmiştir. Yapılan analizler sonucunda; HA üzerinde iki tip asidik grubun bulunduğu (-COOH ve fenolik –OH) ve çözünürsüzleştirme işlemi sonucunda asidik grupların metalle olan kompleksleşme sabitinin hemen hemen hiç değişmediği tespit edilmiştir (Seki 1995).

Hümik asidin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği



İmmobilize edilmiş hümik asidin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği

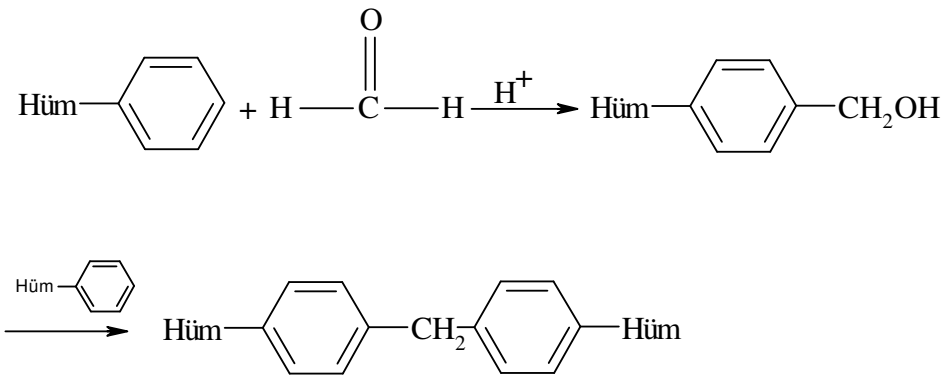


Katı tanacikler üzerinde tutturulmuş hümik asitler, çözeltiden metal iyonlarını ve/veya ksenobiyotik organiklerin eser miktarlarını geri kazanmak için yüksek kapasiteli ve seçimli tutucu olarak da kullanılabilmektedirler. Ağır metal iyonlarını geri kazanmak için hümik asitler sırasıyla; hematit taneciklere, anyon değiştirici reçinelere ve alginate jellere tutturulmuşlardır [Ho ve Miller(1985), Heitkamp, Wagener, (1982), Seki ve ark., (1990)].

Birçok araştırmacı tarafından hümik asitlerin silika tanecikleri üzerinde tutturulması incelenmiştir[Bulman, Szabo, (1991), Guczi ve ark.(1992)]. Mükemmel mekanik dayanımları, yapısal parametrelerinin iyi kontrolü (yüzey alanı, gözenik boyutu, tanecik şekli ve tanecik boyutu) ve kimyasal karalılığı nedeniyle silika ve türevleri kromatografide yaygın olarak kullanılmaktadır. Eğer hümik asitler silika üzerinde başarılı bir şekilde tutturulabilinirse, uygulamaların geniş bir dağılımı

ortaya çıkabilir. Yapılan incelemelerin çoğunda hümik asitlerin aminopropil silika üzerinde adsorplandığı bildirilmiştir [Bulman, Szabo, [1991], Szabo ve ark. (1992)]. Koopel ve çalışma arkadaşları; silika üzerine hümik asitleri tutturmanın bazı yollarını incelemişler ve yeni metotlar geliştirmişlerdir (Kopal 1996).

Hümik asitlerin modifikasyonu; çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile hümik asidin yapısında değişikliklerin meydana getirilmesiyle, çözünme özelliğinin azaltılmasını kapsar. Hümik Asitin Formaldehit İle Modifikasyonu;



şeklindedir.

Hümik asitler metal iyonlarını başlıca 3 mekanizmaya göre tutar:

1) İyon değişimi
2) Kompleks oluşumu (şelatlaşma)
3) Adsorpsiyon

İyon değiştirici maddeler; pozitif veya negatif yüklü türleri, çevredeki sulu ortamda bulunan aynı işaretli yüklü türler ile değiştirebilen çözünmez katılardır (Yanık 2004). Hümik asitlerdeki asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği bölgelerdir. Karboksil grupları, hümik asit molekülünde zayıf, orta kuvette ve kuvvetli katyon iyon değiştirici bölgeler teşkil eder(Gezici 2004).

Metal iyonlarının hümik asit ile kompleksleşmesi 4 şekilde gerçekleşebilir:

1) Karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında metal iyonunun şelatlaşması
2) İki karboksil grubu arasında metal iyonunun şelatlaşması
3) Bir karboksil grubuyla metal iyonunun kompleksleşmesi
4) Fenolik hidroksil ve fenolik eter grupları ile metal iyonunun kompleksleşmesi (Pandey, 1999), (Sahu, 1996).

Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} ve Zn^{2+} gibi inorganik bileşenlerin doğal sulardaki yaygın dağılımı, bu iyonların insan sağlığı üzerine olası fizyolojik etkilerine ilgi duyulmasına yol açmıştır. Cu^{2+} ; GI rahatsızlığı, karaciğerin hasar görmesi ve anemi gibi akut etkilere neden olur. Ayrıca; Cu^{2+} içme suyunun tadını da etkiler. Demirin oksidatif ürünleri, suya bulanıklık verip, giysilerin yıkama ve ütüleme işlemleri ile lekelenmesine yol açar. İnsanlar üzerine potansiyel etkilerinden dolayı bu metal iyonlarının içeriği, Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü tarafından belirlenen "maksimum kirlilik seviyesinden" daha düşük olmalıdır(Yanık 2004).

Metal iyonlarının hümik aside tutulmasını etkileyen unsurlar şunlardır:

1) Metal iyonunun sertliği/yumuşaklığı
2) Oluşan kompleksin termodinamik kararlılığı
3) Ligand Alan Kararlılık Enerjisi
4) Sistemdeki bağların oluşum ve kırılma hızı
5) Stereokimyasal etkiler
6) Yerdeğiştirme reaksiyonunun mekanizması (Rodrigues, 1986).

2.2. Hümik Asitlerin İmmobilizasyonu

İstenen fizikokimyasal işlemi gerçekleştirebilmeye elverişli fonksiyonel gruplara sahip bir maddenin, bazı fiziksel özellikler açısından kendisinden daha üstün katı bir destek maddesine, uygun bir yöntem ile tutturulmasıdır.

İmmobilizasyon iki şekilde gerçekleştirilebilir:

1- Fiziksel adsorpsiyon ile

2- Kimyasal reaksiyonlar ile

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle İmmobilizasyon*:*

Hümik asit katı destek maddesinin yüzeyine zayıf Van der Waals etkileşmeleri ile bağlanır. Zayıf etkileşmeler nedeniyle, hümik asidin çözünürlüğü kısmen azaltılabilir

2.2.2. Kimyasal Reaksiyonlar İle İmmobilizasyon:

Hümik asitteki fonksiyonel gruplar ile katı destek maddesindeki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilir ve sonuçta katı destek maddesi ile hümik asit arasında kimyasal bir bağ oluşur. Etkileşmelerin kuvvetli olması nedeniyle, hümik asidin çözünürlüğü önemli oranda düşürülebilir

Toprak ve sudaki ağır metaller, belirli konsantrasyon seviyelerinden sonra canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakır. Bu iyonları tayin edebilmek için ıyonların deriştirilmesi gereklidir. Ağır metal iyonlarının iyon değişimi, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon mekanizmaları ile tutabilme özelliğine sahip immobilize hümik asitlerin kullanılması ile metal iyonlarının geri kazanılması, uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi gibi işlemler yürütülebilir.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Bu ara yüzey bir sıvı ile gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir.

Sıvı yada gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye **adsorplayan**, katı yüzeyinde tutunan maddeye **adsorplanan** denir.

Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Herhangi bir fazda bulunan atom veya moleküller, diğer fazdaki atom veya moleküller arasında homoje şekilde bu olaya "absorpsiyon" denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyorsa buna da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon sdadece adsorbanın yüzey alanına değil bunun kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınlama v.b.) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve ark., 1994).

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda başlıca iki tip adsorpsiyon varlığı saptanmıştır; bunlar fiziksel adsorpsiyon ve aktive edilmiş adsorpsiyonda denilen kimyasal adsorpsiyondur (Berkem 1986).

Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma kuvvetleri London dağılma kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri gibi van der Waals kuvvetleri şeklindedir. Bu etkileşimler uzaktan etkilidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsoplanabilir ve tekmik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedercek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır.(Ünlü 2004)

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ve adsorbe olan madde arsında elektron alışverişinin sebep olduğu kovalent bağları içerir. Kimyasal adsopsiyonda moleküller ve atomlar yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar.

Fiziksel adsorpsiyon daima tersinirdir, kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük

kimyasal kuvvetlerle bağlıdırlar ve adsorbanın yüzeyinde hareket edemezler. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engeli aşmaları gerekir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun belirgin bir özelliği düşük sıcaklıklarda (2-5 kcal/mol) gerçekleşmesidir. Kimyasal adsorpsiyonda yüksek adsorpsiyon ısısı (20-50 kcal/mol) mevcuttur (Öztüre 1999).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir (Gezici 2004).

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerinde adsorpsiyonunda durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir (Yanık 2004).

Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kıssadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir. Kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Atkinson 1990). Örneğin hidrojen platin üzerinde parçalandığı zaman hidrojen atomlarına ayrışır. Platin bu sebeple hidrojenlenme tepkimeleri için bir katalizördür (Mortimer 2004).

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur (Gezici 2004).

3.2. Adsorban Maddeler

Mealler ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metel filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikro-gözenek, 2nm ile 50nm arasında olanlara mezo-gözenek, 50nm den büyük olanlara ise makro-gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama

gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Yanık 2004).

3.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltide çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir:

A. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon,

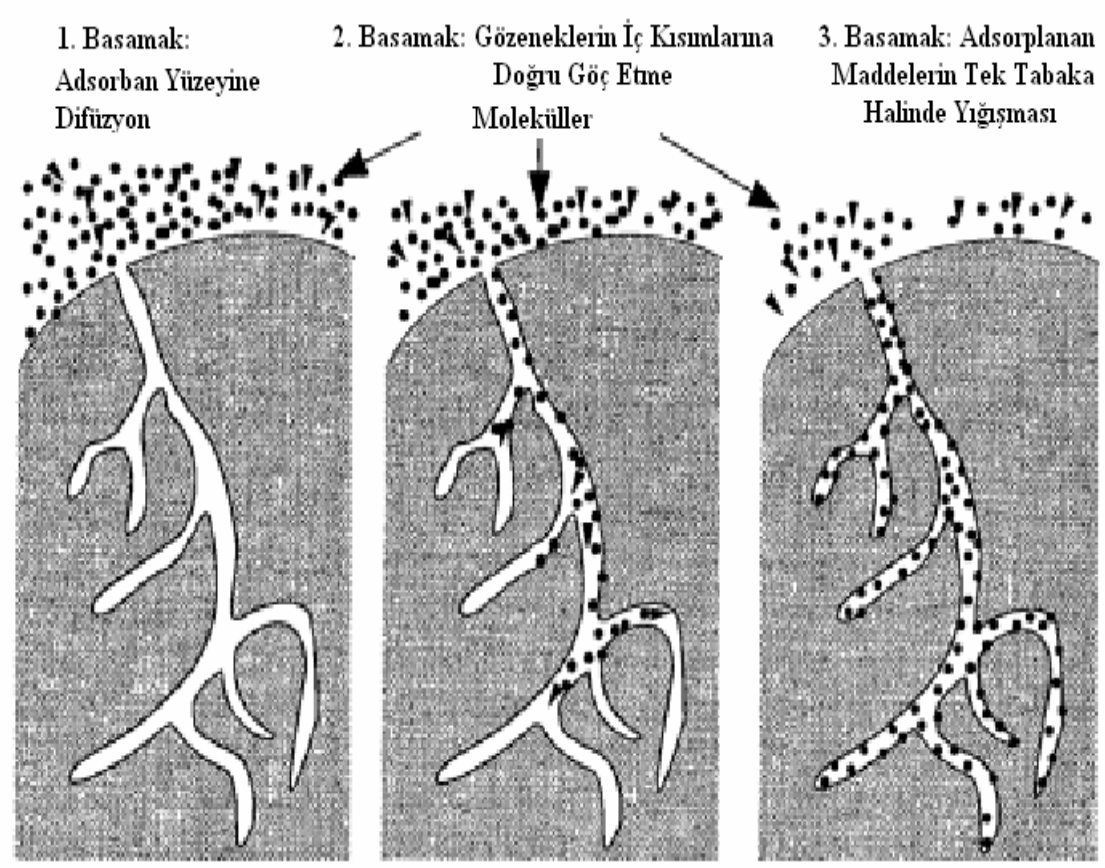
B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

A. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım gösterebilir. W. Gibbs tarafından şu sonuç bulunmuştur: yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu ifade etmiştir.

B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem 1986, Ünlü 2004).



Şekil 3. 1. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi

2.4. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

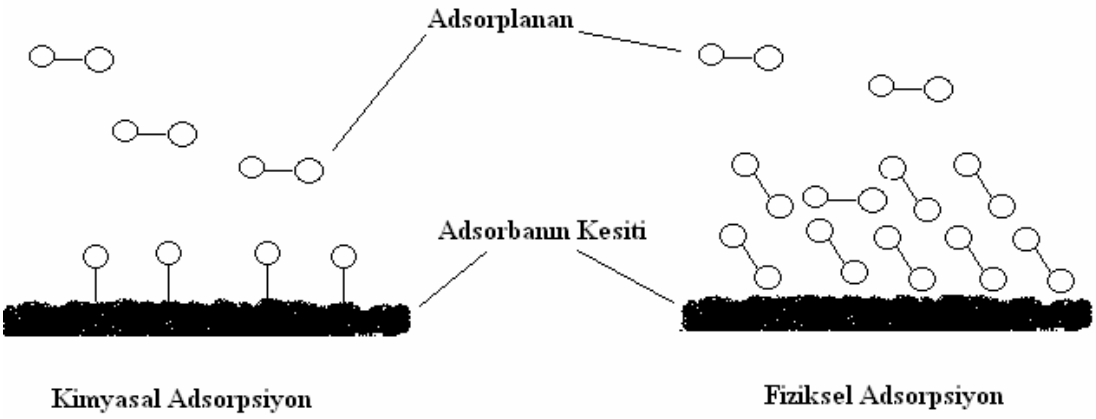
Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması
- Deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel özel organik maddelerin uzaklaştırılması
- TOK ne klor ihtiyacının azaltılması
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1997, Kılınç 2005).

3.5. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1. Fiziksel adsorpsiyon: Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri etkisiyle gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsdorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).



Şekil 3. 2. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon

Bir adsorbanın adsorplama kapasitesini etkileyen parametreler şunlardır:

- Yüzey alanı
- Gözenek Boyutu
- Polaritesi

2. Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu adsorpsiyon türünde bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ve sıvılar da adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Ayrıca rejenerasyonu

da oldukça zordur. Çevre mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).

3. İyonik Adsorpsiyon: iyonik adsorpsiyon, Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle,, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbanların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ve adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir (Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilirler.

3.6. Adsorpsiyon İzotermleri

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorlanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir. Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen modelleridir (Ünlü 2004).

3.6.1. Freundlich izotermi:

Freundlich eşitliği izotermal adsorpsiyon için uygulanır. Bu eşitliği heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumudur. Langmuir eşitliğinde enerji terimi olan b Freuntlich eşitliğinde (adsorpsiyon ısısındaki ani değişimler dolayısıyla) adsorplanmış yüzeyin (q_e), bir fonksiyonu olarak değişir. Freundlich izotermi orijinalinde temel bir eşitlik olarak türetilmiştir. Ancak daha sonra Freundlich eşitliğinin, adsorpsiyon enerji değeri ΔG ile $\Delta G+d\ \Delta G$ arasında değişen bir bağın

oluşma ihtimali varsayımından hareketle de türetilebileceği gösterilmiştir. Bu ihtimal exp(-ΔG/RT) ile doğru orantılıdır.

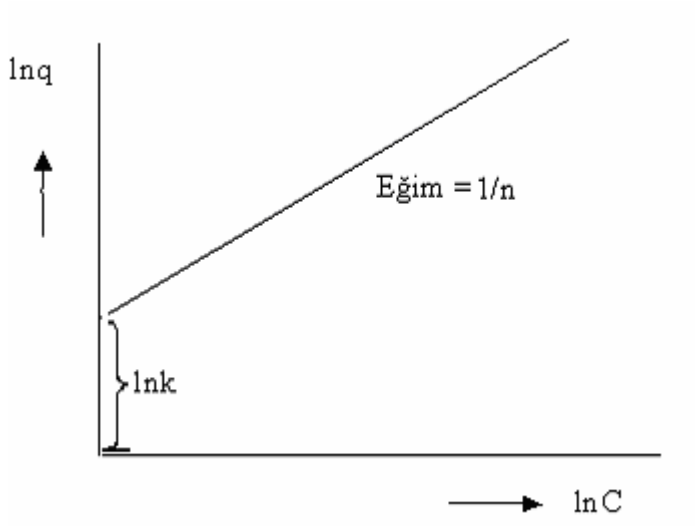
Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

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

Burada q, 1g katının adsorbe ettiği madde miktarı; C, adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu; k ve n de ampirik parametreleri göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln q = \ln k + 1/n . \ln C$$

şeklinde gösterilebilir ve ln q ile ln C arasında bir grafik çizilirse, şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan ln k (dolaylı olarak k), doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir (Pekin1996).



Şekil 3. 3. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluk halini değil sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder (Reed ve atsumato1993).

Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban düzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin bir göstergesidir (Reed ve matsumato 1993; Jain ve Sharma 2002).

Freundlich izotermi sıklıkla deneysel verilerin belirli bir kısmını modellemek için kullanılır. Değişik pH ve iyonik şiddetlerdeki

K_F ve n değerlerine genellikle karmaşık bir sistemin açıklanmasında ihtiyaç duyulur (Reed 1993).

3.6.2. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881 – 1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir, teorik düşüncelerinden hareket ederek ve

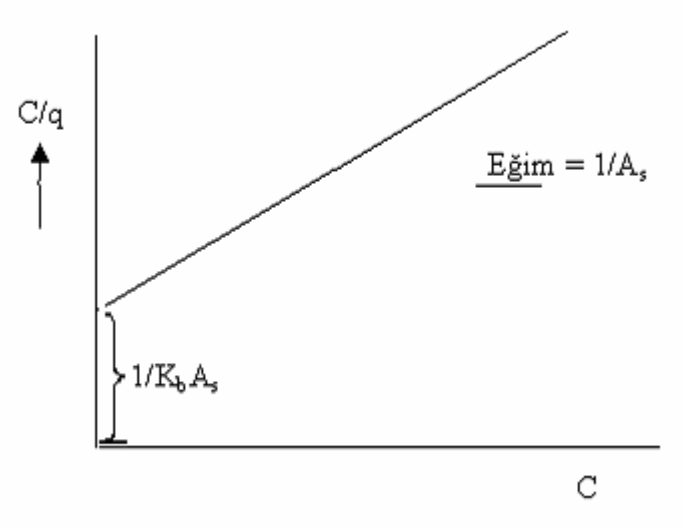
- Adsorpsiyon tek moleküllüdür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır,

kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir (Berkem, A. R., 1984).

$$C/q = 1/K_bA_s + C/A_s$$

Burada; K_b ve A_s sırasıyla adsorpsiyon bağlanma sabiti (L/mmol) ve doygunluk kapasitesidir (mmol/g adsorban). C/q ile C arasında grafik çizilirse aşağıdaki şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun ekseni kestiği noktadan $1/K_bA_s$, doğrunun eğiminden de $1/A_s$ değerleri bulunarak K_b veA_s değerleri hesaplanır.

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda olanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle oarntılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır (Baran 2004).



Şekil 3. 4. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır:

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon yüzeyi içerir. Denge durumunda herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, 1-θ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri 1-θ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine (θ) bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir (Yıldız 2000).

3.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho 2002). D-R adsorpsiyon izotermleri Dubinin- Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir .

Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro gözenekler olarak tanımlanırlar. 2-50 veya bazen de 2-100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süper mikro gözenekler olarak nitelenirler.

Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsoplananın yakın olması daha büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar (Ünlü 2004).

D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

$$\mathbf{lnq = lnq_m - k\varepsilon^2}$$

denklemi ile tanımlanır. Bu denklemde;

ε : polanyi potansiyeli : RTln(1+1/C)

q:adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (molİyon/gAdsorban)

q_m: adsorbanın maksimum kapasitesi (molİyon/gAdsorban)

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8{,}314.10^{-3}$ kJ/(mol.K)

T: sıcaklık (K)

$lnq\text{-}\varepsilon^2$ grafiğinin eğiminden k ve q_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen "k" değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$\mathbf{E = (2k)^{-1/2}}$$

formülünden hesaplanabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Bu noktada adsorpsiyon tipini anlamak üzere D-R izotermleri çizilir (Ünlü 2004). Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden

daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan 2001). E değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJ/mol'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir.(Gezici 2004, Ünlü 2004)

3.7. Scatchard Analizi

Scatchard analizi adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen doğrusal bir grafiktir. Scatchard grafiğinde gözlenen doğrusallıktan önemli derecedeki sapmalar, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyan bir özelliğe sahip olduğunu gösterir. Başka bir deyişle, bir adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerlinin uygunluluğu hakkında yorum yapılabilir.
Denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilen bir ligand değişimi işlemini göz önüne alalım;

$$ML_{m-1} + L \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_m \qquad (m = 1, 2, 3, ..., n$$

şeklindedir. Burada *M* katı bir destek katısı üzerinde immobilize edilmiş metal iyonu, *L* çözelti fazında çözünmüş halde bulunan ligand, *m* metal iyonunun koordinasyon sayısı, k_1 ileri ve k_2' de geriye doğru olan reaksiyonun hız sabitidir. Reaksiyon ileriye doğru 2. derece, geriye doğru 1. dereceden yürümektedir.

$$dq / dt = k_1 C (q_m - q) - k_2 q^*$$

Burada, *C* mobil fazdaki ligand konsantrasyonu, *q* matriks üzerinde adsorbe olmuş ligand miktarı q_m matriksin maksimum kapasitesini göstermektedir. Denge oluştuğunda ileriye ve geriye doğru olan reaksiyon hızları birbirine eşit hale geleceğinden, dq / dt = 0 olur (zaman içinde q değişimi olmaz). Bu durumda ikinci eşitlik;

$$0 = k_1 C (q_m - q) - k_2 q$$

$$k_2 q / k_1 = C (q_m - q)$$

$k_2 / k_1 = K_D$ K_D : Ayrışma sabiti

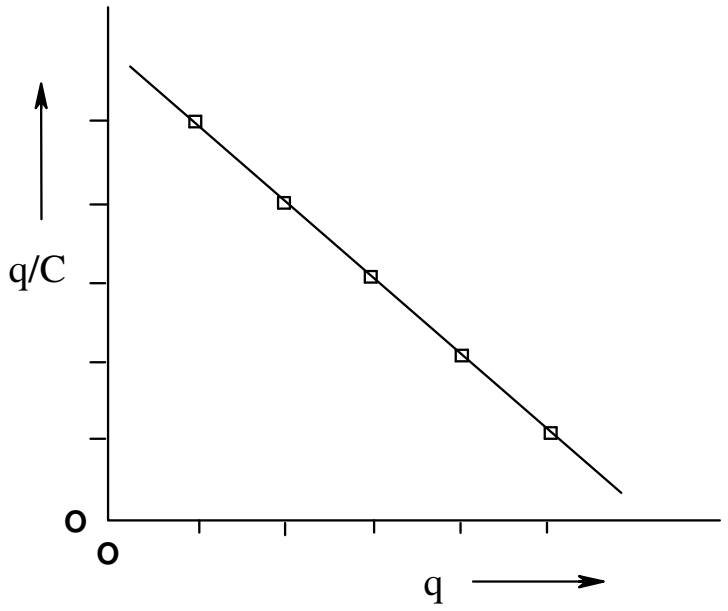
$K_D\, q = Cq_m - Cq$

$q / C = (q_m / K_D) - (q / K_D)$

Eğer K_D, ayrışma sabiti, yerine K_B (bağlanma sabiti) yazılacak olursa, eşitlik aşağıdaki şekle dönüşür;

$q / C = q_m K_B - q K_B$

Bu denklemi kullanarak q / C' nin q' ya karşı grafiğinden hesaplanacak eğim ; – 1 / K_D' yi (veya $-K_B$'yi), x eksenini kesme noktası da q_m (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) değerini verecektir.



Şekil 3.5. Scatchard eğrisi

Sonuç olarak; günümüzün en etkili modellerinden biri olan Scatchard eğri analizi, Langmuir'in klasik denkleminin farklı bir dönüşümü olup, Scatchard eğrisindeki doğrusallıktan sapmalar, söz konusu adsorpsiyon işleminde rol alan bağlanma tipleri ve bağlanma merkezleri hakkında önemli bilgiler verir (Uçan 2002).

3.8. Adsorpsiyonun uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizlenmesinde vb. yararlanılır. Bir çok çözeltinin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir.sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Bazı maddelerin ilavesinde kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl elde edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür.bu maddeler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar(Berkem,1984, Ayar 1997).

3.8.1. Kromatografik Analiz:

Adsorpsiyonun en önemli uygulama alanlarından biri kromatografik analizdir. Bu yöntem, botanikçi Tswett tarafından 1903'te keşfedilmiştir, fakat ancak otuz yıl sonra önem kazanmış olup bugün en etkin ayırma yöntemlerinin başında gelir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı kuvvetlerle adsorplanmalarına dayanır. Uygun bir adsorban kolonundan, bir karışım geçirilmek suretiyle karışım bileşenlerine ayrılır. Önceleri yöntem renkli maddelere uygulanmış olduğundan kromatografi ismini almıştır. Bileşenlerine ayırmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve bir adsorbanı içeren kolondan geçirilir. Karışımdaki bileşenlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde bileşenlerin kısmi bir selektif adsorpsiyonu meydana gelir. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir madde az miktarda çözünür ve kolonun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır. Böylece, saf bileşenleri birbirinden tamamıyla ayırmak mümkün olur (Berkem,1984).

Eğer bileşenler renkli ise her birinin adsorplanma bölgeleri kolayca tayin edilebilir. Renksiz iseler başka yöntemler kullanılır. Bu,kolon kromatografisi yöntemidir. Kağıt kromatografisinde çözücü ile ıslatılmış bir süzgeç kağıdı sabit faz görevini görür. Kromatogram su ile karışmayan örneğin bütanol, v.b. gibi bir sıvı ile develope edilir. Bu yöntemle bir çok kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır (Berkem, 1984).

Son yıllarda bir çok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit bir tekniğe dayanan gaz kromatografisi yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemle analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda bulunan sabit faz arasından hareket eden inert bir gaz akımı yardımı ile geçirilir. Sabit faz katı adsorban ise, gaz-katı kromatografisini; katı madde oturtulmuş bir sıvı adsorban ise gaz-sıvı kromatografisini oluşturur. Mobil faz olarak kullanılan inert gaz belli bir basınçta kolona devamlı olarak gönderilir. Analiz edilecek madde özel bir tertibatla kolonun bir ucundan içeriye gaz veya sıvı olarak gönderilir. Burada ayrılma olur. Bu, maddenin sabit fazla mobil faz arasında tekrarlanabilen bir dağılımı ile olur. Buharın kolonda kalma süresi dağılma katsayısı ile ilgilidir. Stasyoner fazın birim hacminde bulunan madde miktarının mobil fazın birim hacminde bulunan madde miktarına oranına dağılma kat sayısı denir. Kolonda değişik zamanlarda kalarak buradan çıkan buhar detektöre gelir. İyonlaşan buhar özel aletler yardımı ile çizilen diyagramlardan karakterize edilir. Bu yöntem, hem kalitatif, hem de kantitatif analiz yöntemidir (Berkem,1984, Yanık 2004).

4. İYON DEĞİŞTİRME

4.1. İyon Değiştirici Maddeler ve Özellikleri

İyon değiştirme bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değişmesi temeline dayanır.

İyon-değiştirme tekniğinin gelişmesine neden olan temel kaynaklardan birisi de su dur. Susuz hayat düşünülemez. Suyun temizlemesi çok önemli olup, saf su bir ihtiyaçtır. İyon-değiştirme teknolojisine giriş, Arap yarımadasındaki suların temizlenmesi ihtiyacıyla doğmuştur. Endüstrileşme ile birlikte buhar istasyonları için kullanılan kazan besleme sularının temiz olması, nükleer teknolojideki suların arıtılması işlemi, uzay teknolojisi ile birlikte minyatür elektrik güç istasyonları için, suyun temizlenmesi çok önemli hale gelmiş olup iyon-değiştirme olayının önemi artmıştır. Günümüzde yeni kıymetli kaynakların keşfine ve çevreyi korumaya ihtiyaç duyulmaktadır (Yanık 2004).

İyon-değiştirme; katı ve sıvı faz arasındaki iyonların tersinir bir şekilde yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Bir iyon değiştirici reçinenin çalışma prensibi; hareketli faz olan zıt iyonlar taşıyan faz ile, sabit yüklü gruplar ihtiva eden çözünmeyen maddeler arasındaki elektrik yüklerinin dengelenmesi şeklindedir (Gezici 2004).

İyon değiştiricinin iyonları tutma gücü, birçok değişken parametrenin fonksiyonudur. Bunlar pH, iyon yükü, iyon yarıçapı, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır.

İyon değiştiriciler, kapasitelerine göre de sınıflandırılırlar. Burada kapasite iyon değiştirici üzerinde, iyon değişmesi yapabilecek fonksiyonlu grupların sayısıdır ve 1 g kuru iyon değiştiricinin H^+ (katyon) veya Cl^- (anyon) cinsinden tutabileceği maddenin milieşdeğer miktarı olarak ifade edilir. Zayıf asidik veya bazik iyon değiştiricilerin kapasiteleri ortamın pH'sına göre değişir ve iyon değiştiriciye bağlı fonksiyonlu grubun pKa'sına göre dar bir pH aralığında kapasiteleri maksimum olur. Kuvvetli asidik ve bazik iyon değiştiricilerde bu aralık çok daha geniştir.

İyon değiştirici reçineler, son yıllarda kimyanın hemen her alanında başarıyla kullanılmıştır. Bugün, özel amaçlar için laboratuarlarda, rafinerilerde, katalizlerden organik sentezlere kadar, biyomedikal uygulamalarda, kimyasal analizlerde ve buna benzer birçok önemli sahada kullanılabilen, geliştirilmiş özel organik ve inorganik

reçineler yapılmış ve hala yapılmasına devam edilmektedir. Reçineler konusunda; kolon elüsyon hızının, kolona verilen numune miktarının, iyon-değiştirici iskeletinin, elüant içerisindeki kompleksleşmenin tabiatındaki değişiklikler üzerinde çalışmalara devam edilmektedir.

Birçok farklı tabii ve sentetik reçine iyon-değiştirme özelliği gösterir. Mineral iyon değiştiriciler, iyon değiştirici kömürler, sentetik inorganik iyon değiştiriciler örnek olarak gösterilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılan organik iyon değiştirici reçinelerdir. Bu tip reçinelerin iskeleti üç boyutlu hidrokarbon zincirlerinden oluşan matrikslerdir. Bu matriksler aşağıdaki iyonik grupları taşırlar:

$$-SO_3^-,\ -COO^-,\ -PO_3^{-2},\ -AsO_3^{-2},$$

$$-NH_3^+,\ -NH_2^+,\ -N^+,\ -S^+$$

İyon değiştirici reçineler katyon değiştirici reçineler ve anyon değiştirici reçineler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bunlar da kendi aralarında; katyon değiştirici reçineler, kuvvetli asidik katyonlar ve zayıf asidik katyonlar, anyon değiştirici reçineler ise, kuvvetli bazik anyonlar ve zayıf bazik anyonlar olmak üzere gruplandırılırlar (Yanık 2004).

İyonik bileşikler, zeolitler veya sentetik reçineler üzerinde iyonik durumlarına göre değişik kuvvetlerle tutunurlar ve birbirlerinden ayrılırken genellikle gerçek iyon değişmesi olmadığından zamanla iyon değiştirici reçineyi rejenere etmek gerekmez. Hareketli faza adsorban görevi yapan iyon değiştiricinin üzerindeki iyonun tersi yükte bir iyon ilave edilir ve bu adsorban üzerindeki iyonla bir iyon çifti oluşturarak dengeye ulaşır. Ayrılacak iyonik bileşik adsorbanın üzerindeki iyon çiftinden ilave edilen iyonun yerine geçerek tutulur. O halde reçinenin ucu anyon ise katyonları, katyon ise anyonları tutar.

İyon değiştirme bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değişmesi temeline dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal veya yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar (Skoog and West,1999).

4.1.1. İnorganik İyon Değiştiriciler:

İnorganik iyon değiştiricilerden en çok bilinenler zeolitlerdir. Genel olarak $Na_2Al_2SiO_2$, formülünde gösterilirler. Zeolitler yapılarında bulunan sodyum iyonlarını Fe^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Bir zeolit kısaca Na_2P şeklinde gösterilir ve sulu ortamda;

$$Na_2P + Ca^{+2} \rightleftharpoons CaP + 2Na^+$$

$$Na_2P + Mn^{+2} \rightleftharpoons MnP + 2Na^+$$

dengelerini meydana getirir. Bu dengelere ortamın pH'sının oldukça büyük etkisi vardır. Zeolit kullanarak endüstride yumuşak su elde edilir.bu reaksiyonlar tersinir olduğundan kullanılan zeoliti tekrar aktifleştirerek kullanmak mümkündür (rejenerasyon).

4.1.2. Organik İyon Değiştiriciler:

Organik iyon değiştiriciler (reçineler) suda ve birçok organik çözücülerde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon ve katyon taşıyan büyük moleküllü polimer maddelerdir. Bunlar hem anyon, hem de katyon değiştirmede ve hatta selektif iyon değiştirmede kullanılırlar. Daha önce de söylendiği gibi böyle maddelerin formül birimlerinde sayısız denecek kadar değiştirilebilen katyon taşıyan gruplar vardır. Bu gruplar genel olarak R-COOH ve $R\text{-}SO_3H$ dır. R tek bir iyon değiştirici molekülün veya reçinenin değiştirilebilen katyon taşıyan sayısız gruplarından bir tanesidir. Bu gruptaki katyonlar arasında;

$$n\ R\text{-}COOH + K^{+n} \longrightarrow (RCOO)_nK + nH^+$$

$$n\ R\text{-}SO_3H + K^{+n} \longrightarrow (R\text{-}SO3)_nK + nH^+$$

şeklinde dengeler meydana gelir. Sözü edilen iyon değiştiricideki protonlar aşağıda gösterildiği gibi sodyum iyonlarıyla değiştirilerek de kullanılabilirler.

$$R\text{-}COONa,\ R\text{-}SO_3Na$$

Anyon değiştirici birim moleküllerinde pek çok sayıda kuaterner amonyum hidroksit grubu taşıyan maddeler veya reçinelerdir. Bu gruptan bir tanesi $R\text{-}N(R_1)_3OH$ şeklinde gösterilirse, (R_1 hidrojen de olabilir) temasta bulunduğu anyonlarla reçine arasında; $n\ R\text{-}N(R_1)_3 + A^{-n} \rightleftharpoons (R\text{-}N(R_1)_3)_nA + nOH^-$

dengesi meydana gelir. Böyle reçinelerin yerine çoğu kez klorürleri de ($nR\text{-}N(R_1)_3Cl$) kullanılabilir.

5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak,hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Çözünen maddelerin sulu bir numuneden organik bir çözücü ile ekstrakte edilmesi, yaklaşık 100 yıldır kullanılmakta olan bir tekniktir. Yıllardan beri sıvı-sıvı ekstraksiyon ve bunu takiben çözücülerin çeşitli şekillerde uzaklaştırılması, numune hazırlamada en çok kullanılan yöntem olmuştur. Fakat geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda organik çözücü harcanması, çok zaman alması, yüksek maliyetli olması, çözücülerin suyu ve havayı kirletmeleri bir tarafa, bu çözücüler ile çalışmak oldukça zor ve riskli bir iştir. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılamaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu dışında santrifüj etme, süzme, distilasyon, liyofilizasyon gibi diğer önemli ekstraksiyon metotları da benzer sakıncalara sahiptir.

Bu metotlara alternatif olarak, 1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyon (solid phase extraction, SPE) metodu kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihlerde, XAD reçineleri ile doldurulmuş kolonlar kullanılarak çok düşük konsantrasyonlardaki organik kirleticiler konsantre edilmiştir. 1970'li yıllardan önce, organik çözünenleri analizden önce konsantre etmek için aktif karbon kullanılmaktaydı. 1980'li yılların sonunda ve 1990'lı yıllarda, analitik katı-faz ekstraksiyonu oldukça yaygınlaşmıştır. SPE ile ilgili onlarca makale yazılmış ve sempozyumlar düzenlenmiştir. Günümüzde SPE, hiç şüphesiz vazgeçilmez bir ayırma ve saflaştırma metodudur (Fritz, 1999).

SPE yöntemi, temel olarak yüzeyine organik grupların bağlı olduğu silika türevleri veya organik polimerik tutucu maddelerin (adsorban) ekstraksiyon kolon veya disklerine doldurulması ve sıvı numunelerin istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır.

5.1. SPE Metodunun Üstünlükleri

1) Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir (Gezici 2004).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılacak çözücü miktarı en az;

200 mL iken,

SPE' de bu miktar;

1-20 mL 'dir.

2) SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısalmasını sağlar (Zief 2005, Yavuz 2006).

3) Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Zief 2005, Yavuz 2006, Gezici 2004):

Peristaltik pompa, bağlantı elemanları ve UV Spektrofotometresi gibi bir dedektör ile işlemler kesintisiz bir şekilde yürütülebilir.

4) İstenen türün ayrılması sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemlerine göre daha spesifiktir:

Katı faz olarak kullanılacak materyalin çeşitliliği ve rejenere edici çözücülerin çeşitliliği polar, apolar ve iyonik türlerin ayrılması/saflaştırılması işlemleri için tekniği daha spesifik bir hale getirmektedir (Gezici 2004).

5) SPE ile analit, minimum veya hiç buharlaşma kaybı olmadan ekstrakte edilebilir.

6) Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir. SPE ile elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği daha yüksektir.

7) SPE'de kullanılan katı materyaller rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirler.

8) Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür (Beney 1996, LeBlanc 2001,Yavuz 20062)

9) Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıkça karşılaşılan emülsiyonun ayrılmaması problemi SPE'de yoktur.

10). SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir (Zief 2005, Yavuz 20062, Beney 1996).

11) SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur (Zief 2005, Yavuz 20062, Beney 1996).

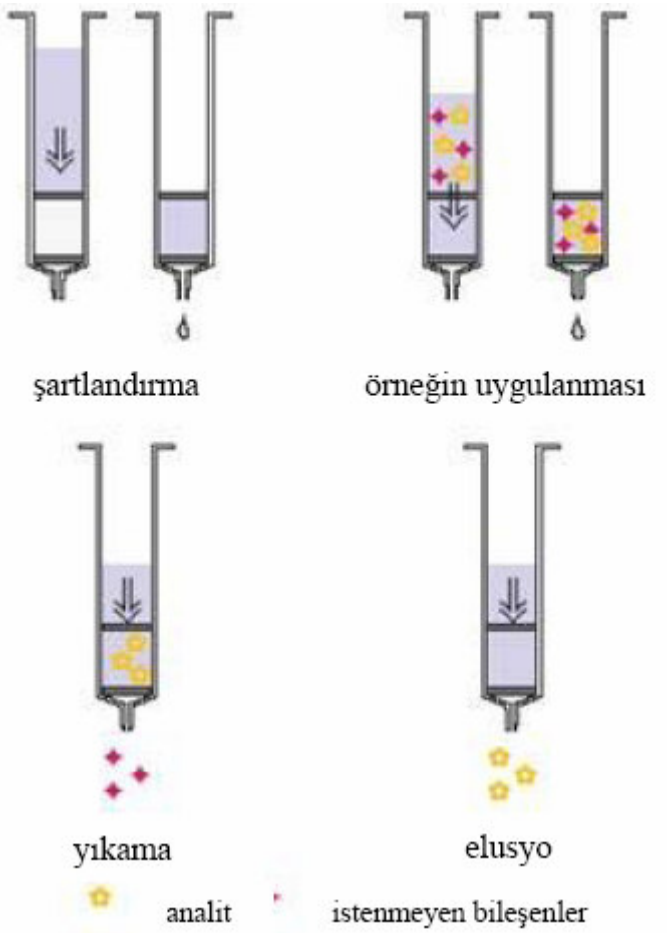
12) Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir

13) Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir (Zief 2005, Yavuz 20062, Beney 1996).

5.1. SPE' nin Kullanım Amacı

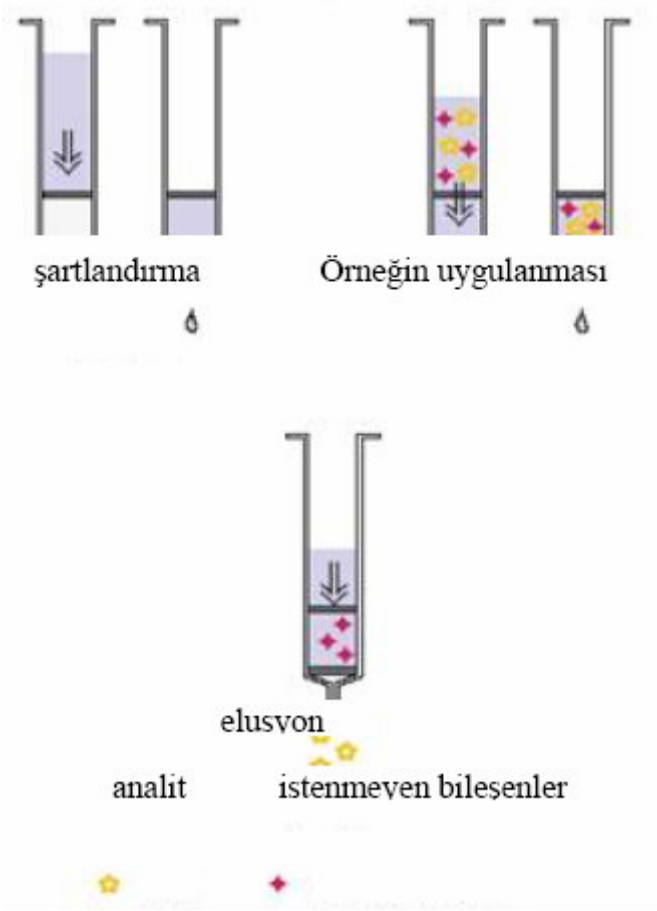
Katı faz ekstraksiyonu, günümüzde etkili bir numune hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuarda kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir. Bunun yanında katı faz ekstraksiyonu ile daha temiz ekstrakt ve yüksek geri kazanım (recovery) oranları elde edilebilmektedir.

SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca üç yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır (Şekil 3.1).



Şekil 5. 1. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri(Macherey-Nagel 2004).

Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir (Şekil5.2) (Macherey-Nagel 2004, Shulamit 2005, Zief 2005, Haginaka 2005, Yavuz 2006). Üçüncü yöntemde ise; numune, SPE kolonuna beslenir ve numunedeki tüm türler kolonda tutulur. Daha sonra uygun bir sıyırma reaktifinin kolona beslenmesi ile sadece hedef madde sıyrılır (Gezici 2004).



Şekil 5.2. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri (Macherey-Nagel 2004).

Şekilde de görüldüğü üzere, her üç ayırma yönteminde de SPE kolondaki tutucu maddenin önce şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözelti geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır.Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, isopropanol gibi polar çözücüler ile; polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır (Macherey-Nagel 2004, Zief 2005, Yavuz 2006).

SPE ile herhangi bir türün derişimini birkaç bin kat arttırmak mümkündür. Bu, genellikle enstrümantal analizlerde başvurulan bir tekniktir. Çünkü; özellikle doğal kaynaklardan elde edilen numunelerdeki madde miktarı çoğu zaman, kullanılan spektrofotometrelerin tayin sınırının altındadır. Bu amaç için uygun boy ve çapta bir kolon seçilir, bu da birkaç denemeyle tayin edilebilir. Şunu da belirtmek gerekir ki; bu tür işlemlerde numuneden katı faza geçen tür, uygun bir sıyırma

reaktifi ile katı fazdan elue edilir. Deriştirme işlemlerinde çoğu zaman numune matriksi değişir.

Doğal numunelerin bulundukları matriks, enstrümantal analiz için çoğu zaman elverişli değildir. Çünkü; bu numunelerde bir dizi girişim kaynağı söz konusudur. Enstrümantal analizlerde sıkça başvurulan yöntemlerden biri de ilgilenilen türün bulunduğu matriksin değiştirilmesidir. Sulu bir numunede bulunan uçucu bileşiklerin gaz kromatografik analizlerinden önce SPE kolonunda tutturulması ve sonra sıcak inert bir gaz ile kolondan sıyırtılarak analiz için gaz kromatografisinin kolonuna gönderilmesi buna örnek olarak verilebilir (Gezici 2004).

Katı maddelerin sorpsiyon özellikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve hâlâ yapılmaktadır. Bu tür işlemler genellikle kesikli yöntemlerle yapılmakta ve oldukça zor bir dizi basamaktan oluşmaktadır. Aşağıdaki sürekli SPE yöntemlerinden yararlanarak katıların sorpsiyon özellikleri kolayca incelenebilir:

1) Numune kolona beslenir ve çeşitli zaman dilimlerinde kolonun çıkışından örnekler alınarak analize tabi tutulur.

2) Numune kolona beslenir ve kolondan akan kısım kesiksiz bir şekilde uygun bir detektörden geçirilir. Bu işlemlerin sonucunda "Breakthrough Eğrileri" denilen eğriler elde edilir ve sorpsiyonun mekanizmasında bu eğrilerden elde edilen veriler kullanılır. İleride "Breakthrough Eğrileri" ile ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

Katı faz ile sıvı fazın birbiriyle etkileştirilme tarzına göre 2 tür SPE yönteminden söz edilebilir:

1) Kesikli Yöntem

2) Sürekli Yöntem

5.2. Kesikli Yöntem

Bu yöntemde; katı faz sıvı numune ile aynı kap içerisinde iyice karıştırılır. Numunede bulunan maddelerin her iki faza karşı gösterdiği ilginin farklı olması, fazlar arasında madde transferini sağlayan temel etmendir. Maddelerin iki faz arasında dağılmasına (daha doğru bir ifadeyle "bulunmasına") ilişkin denge oluşuncaya kadar sıvı fazdan katı faza madde geçişi devam eder. Denge kurulunca, birim zamanda fazlar arasında aktarılan madde miktarları eşitlenir.

5.3. Sürekli Yöntem

Bu yöntemde; sıvı numune katı bir madde ile doldurulmuş bir kolondan akıtılır ve bu esnada sıvı fazdan katı faza doğru madde geçişi olur. Kolondaki katı faz ile etkileşen sıvı numune kolondan hareket ettikçe içerdiği madde miktarı giderek azalır. Bu yöntemde; sıvı fazın katı faz ile etkileşmesi genelde kısa sürdüğünden, katı faza madde transfer etmiş çözelti kısmı ile katı faz arasında madde geçişine ilişkin dengenin oluşması için yeterli süre yoktur. Sürekli yöntemdeki denge kesikli yöntemdekinden farklıdır. Çünkü kesikli yöntemde tekli bir denge söz konusu iken, sürekli yöntemdeki denge, çoklu bir dengedir. Bunun sebebi, çözünenlerin kolonda ilerlerken sürekli olarak yeni katı parçacıklar ile ve aynı şekilde katı parçacıkların da sürekli olarak yeni çözelti kısımları ile etkileşmesidir

SPE sadece sıvı bir numuneden çözünenlerin katı bir faza ekstrakte edildiği sistemlerle sınırlandırılmamalıdır. Hava veya diğer gaz numunelerinin kolondan geçirilmesiyle organik buharlar veya numunede bulunan diğer bileşikler de ekstrakte edilebilir (Fritz 1999,Gezici 2004).

5.4. SPE Metodunda Maddelerin Ayrılma Prensipleri

SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Zief 2005, Yavuz 2006).

SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak:

1. Normal faz,
2. Ters faz,
3. İyon değişim (katyonik ve anyonik değişim)
4. Moleküler eleme (size exclusion)

sayılabilir. (Macherey-Nagel 2004, Zief 2005, Yavuz 2006).

5.4.1. Normal Faz SPE

Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Şartlandırma aşaması polar olmayan çözücüler, toplama aşaması ise daha polar çözücüler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ise pestisitler için en uygun tutucu maddedir. Karbonhidratça zengin bazı aşırı polar örnekler için ise silika, alumina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir. Bu maddelerdeki polar gruplar, polar olmayan organik çözücüler (hekzan/dietileter gibi) içerisindeki orta derecede polar olan örnek moleküllerini tutarlar (Zief 2005, Yavuz 2006).

Hekzanda çözünmüş yağ asitlerinin ekstraksiyonu buna örnek olarak verilebilir. Yağ asidi numunesi, polar gruplar içeren katı bir madde ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve sonra kolonda tutulmuş yağ asitleri uygun bir polar çözücü ile kolondan sıyrılır ve istenen konsantrasyona getirilir. Yani; normal faz SPE'de sabit faz polar, numune matriksi ise görece daha düşük polariteye sahiptir (Gezici 2006).

5.4.2. Ters Faz SPE

Ters faz SPE'de amaç; polar olmayan türleri görece daha polar numune matriksinden ayırmaktır (Gezici 2006). Oktadesil (C18) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C8), siklohekzil, bütil, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ters faz, klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde çok yaygın şekilde kullanılan bir ayrım tekniğidir (Zief 2005, Yavuz 2006). Buna örnek olarak, fenollerin sulu bir numuneden hidrofobik karakterli katı bir faz yardımıyla ekstrakte edilmesi verilebilir. Bu teknikte sabit faz apolar ve numune matriksi ise görece daha polar özelliktedir.

Normal faz SPE numune hazırlama için ilk kullanılan SPE tekniğidir. Apolar numune matrikslerinden görece daha polar türlerin SPE ile ekstraksiyonu çok eskilere dayanmaktadır ve o zamanlar "katı-sıvı ekstraksiyonu" olarak isimlendirilmekteydi. Özellikle, hidrofobik gruplar içeren silika türevlerinin sentezlenmesiyle, polar numune matrikslerinden görece düşük polariteye sahip türler de ekstrakte edilebilmiştir (Gezici 2004).

5.4.3. İyon Değişimi SPE

Bu teknikte amaç, iyonik ya da iyonlaşabilme özelliğine sahip hedef türü veya türleri numune matriksinden ayırmaktır. Bu amaçla kullanılan katı faz, iyon değiştirici gruplar içerir. Bu teknik ile anyonlar veya katyonlar uygun bir sabit faz ile numune matriksinden ayrılabilir (Fritz 1999, Gezici 2004).

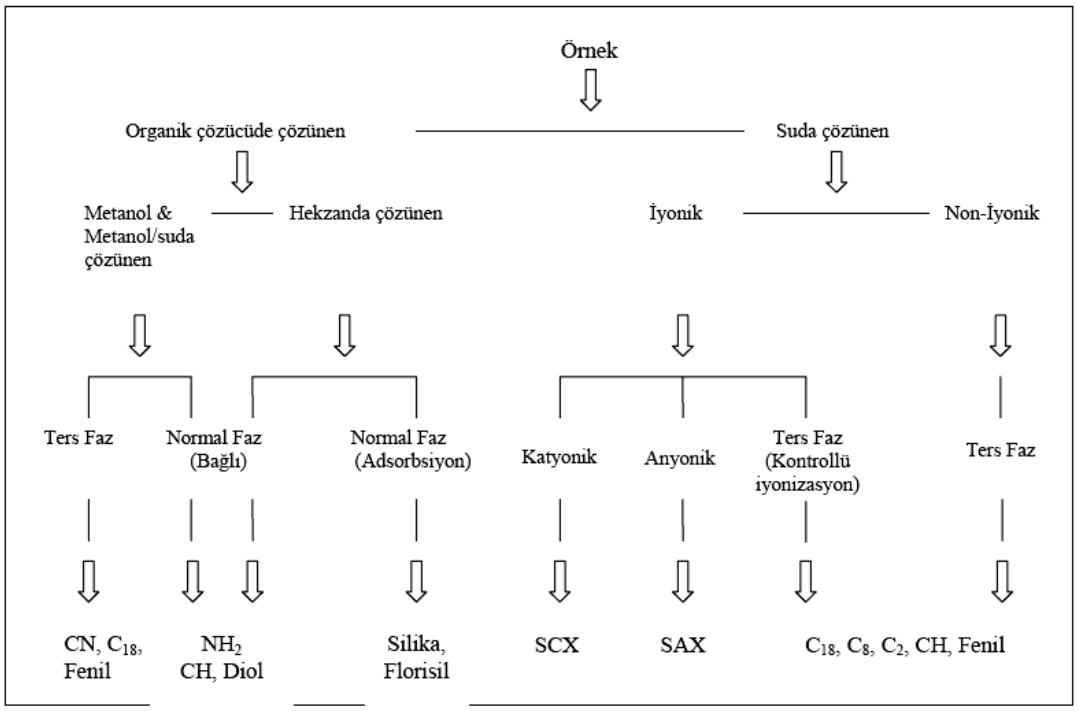
İyon değişim, özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir. SO3- ve N+(CH3)3 gibi etkin gruplar bağlanmış aşırı polar silika benzeri tutucu maddeler iyon değişim için uygundur. SO3- grubu, örnek çözeltisinden aranan temel maddelerin ayrılması için kuvvetli katyonik değişimi (SCX, strong cation exchanger), N+(CH3)3 grubu ise asitlerin bağlanması için kuvvetli anyonik değişimi (SAX, strong anion exchanger) sağlamaktadır. İyon değişim tekniğinde pH, zıt yüklü olma, iyonik kuvvet, organik çözücünün özelliği ve örneğin kolondan geçiş hızı gibi faktörler önem taşımaktadır. Başarılı bir iyon değişiminin sağlanabilmesi için, tutucu madde ile analiz edilecek maddenin zıt yüklerde olması ve örnek çözeltisindeki zıt iyon yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir (Zief 2005, Yavuz 2006).

5.4.4. Moleküler Eleme (Size Exclusion) SPE

Moleküler eleme tekniğinde ise dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler (porlar) sayesinde örnek çözeltisi içerisindeki maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Örnek çözeltisi içerisindeki molekül ağırlığı 10 000'den düşük maddeler bu gözeneklere girebilirken, daha büyük maddeler direkt kolondan geçer. Böylece büyük maddeler ayrılırken, küçük molekül ağırlıklı maddeler kolonda kalmakta ve bu şekilde ayrım gerçekleşmektedir. Bu teknikte, ideal olarak maddelerin tutulması ya da diğer moleküler etkileşimlerin olmaması istenir. Moleküler eleme, genellikle bağlı olmayan radyoizotopların ve protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir tekniktir (Zief 2005, Yavuz 2006).

Karışık matrikslerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir örnek hazırlama basamağının gerçekleştirilmesi için doğru ayrım tekniğinin kullanılması çok önemlidir. Şekil 5.3.'de örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayrım tekniği gösterilmiştir (Yavuz 2006).

.



Şekil 5.3. Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayrım tekniği. (SCX: strong cation exchanger, kuvvetli katyon değişimi yapan; SAX: strong anion exchanger, kuvvetli anyon değişimi yapan).

I.1.1 5.4.5. SPE de Sabit Faz Seçimi

Numunenin ve hedef maddenin özellikleri belirlendikten sonra uygun bir SPE sabit fazının seçilmesi oldukça kolaylaşır. Örneğin; numune matriksi apolar ve hedef madde görece polar karakterde ise polar özellikte bir SPE sabit fazı seçilir ve numune bu faz ile etkileştirilerek hedef tür ayrılır, sonra polaritesi yüksek bir çözücü ile sıyrılarak istenen konsantrasyon aralığına getirilebilir. SPE metodunda ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. Tablo 5.1.'de SPE için tutucu kimyasal maddeler (adsorbanlar), Tablo 5.2.'de ise SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler görülmektedir.

Tablo 5.1. SPE katı fazları

Adsorban	*Formülü*
Silika jel	SiOH
Alumina	Al_2O_3
Florisil	$MgSiO_3$
Oktadesil (C_{18})	$-(CH_2)_{17}CH_3$
Oktil (C_8)	$-(CH_2)_7CH_3$
Etil (C_2)	$-CH_2CH_3$
— Siyano	$-CN$
— Fenil	$-C_6H_5$
Siklohekzil	$-C_6H_{11}$
— Amino	$-NH_2$
— Diol	— COHCOH
Kuarterner amin	$-N^-$
Aromatik sülfonik asit	$-C_6HSO_3H$
Karboksilik asit	— COOH

Tablo 5.2. SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler

Polarite	*Çözücü*	*Suyla karışabilme*
nonpolar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Siklohekzan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetrafudran	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
polar	Asetik asit	Evet

5.5. SPE VE HPLC

Sürekli SPE, kolon sistemlerinde yürütülen bir teknik olduğundan, "yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)" ile benzerlikler gösterir. SPE ile HPLC aynı fizikokimyasal esaslara dayanır. Fakat; bu benzerlik her iki tekniğin ayrı bir mantığının olduğu gerçeğini örtmez. SPE çoğu zaman HPLC ile karıştırıldığından, her iki tekniğin benzer yönlerini ve farklı yönlerini bu bölümde vermeyi uygun gördük:

1) Hem SPE'de hem de HPLC'de katı bir madde ile doldurulmuş kolonlar (dolgulu kolonlar) kullanılır ve katı madde sabit faz olarak isimlendirilir.

2) Her iki teknikte de hareketli faz çoğu zaman sıvıdır. HPLC'de hareketli faz her zaman sıvıdır fakat, SPE'de bazen sıcak inert gazlar da hareketli faz olarak kullanılır.

3) Her iki teknikte de hareketli faz ile sabit faz arasında bileşenlerin aktarılmasına ilişkin çoklu bir dengeden söz edilir. Kolon işlemlerinde denge sayısı "teorik tabaka sayısı" olarak adlandırılır. Fakat HPLC'de teorik tabak sayısı SPE sistemlerindekinden çok daha fazladır.

4) HPLC'de amaç, bir numunedeki bileşenleri birbirinden, kolondaki göç hızlarının farklı olması esasına göre ayırmaktır. Bu nedenle; bileşenlerin kapasite faktörleri yaklaşık olarak 1 ile 10 arasında ayarlanır. Numunenin küçük bir miktarı kolonun girişindeki lupa enjekte edilir. Hareketli faz ise pompa vasıtasıyla sürekli olarak kolona beslenir ve bileşenlerin kolon boyunca yürütülmesini sağlar.

SPE'de ise numune, aynı zamanda hareketli fazdır. Bileşenler için kapasite faktörleri genellikle yüksek olup; 100, 1000 veya daha fazladır. Bu şartlarda bileşenler kolonda dar bantlar şeklinde tutulur. Yani; SPE'de bileşenler katı faza olan ilgilerine göre katı fazda tutulurlar ve sonra da uygun bir çözücü ile elue edilirler. Aynı zamanda çözücü bileşimi ile katı fazı uygun bir yaklaşım ile seçerek birkaç bileşeni birbirinden ayırmak mümkündür (Fritz 1999, Gezici 2004).

$$\text{Kapasite Faktörü} = \frac{\text{Analitin Kati Fazdaki Miktari}}{\text{Analitin Hareketli Fazdaki Miktari}}$$

Tablo 5.3. HPLC, SPE ve Sıvı – sıvı ekstraksiyonunun karşılaştırılması

	HPLC	**SPE**	**Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu**
Ekstrakte Edici Faz	Gözenekli Katı	Gözenekli Katı	Sıvı Emülsiyon
Numune Miktarı	1-50 µL	10-100 mL	10-100 mL
Otomasyona Elverişli midir?	HPLC sistemleri tam otomatiktir	Evet	Hayır
Analit Derişimindeki Artış	Bu amaçla Kullanılmaz	Yüksek	Orta

5.6. Genel Olarak SPE İşlemlerinin Basamakları

Bir SPE işlemi genel olarak 4 basamaktan oluşur:

1. Katı Fazın Şartlandırılması (Conditioning)

2. Analitin Katı Fazda Tutulması (Sorption)

3. Katı Fazda Tutulmayan Türlerin Giderilmesi (Rinsing)

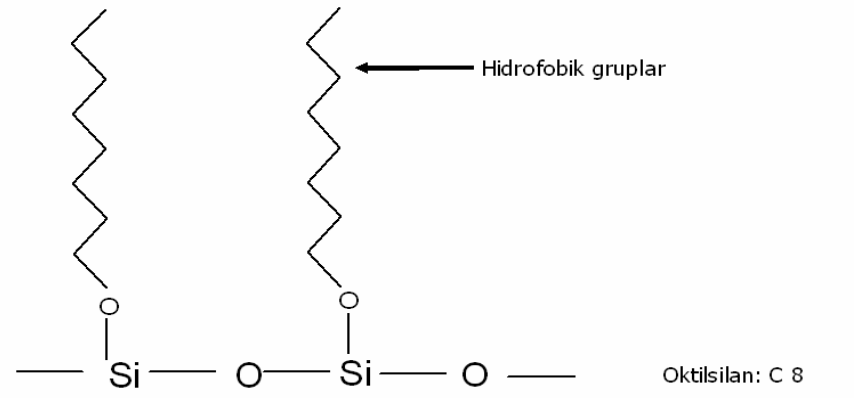
4. Analitin Katı Fazdan Sıyrılması (Elution)

5.6.1. Katı Fazın Şartlandırılması

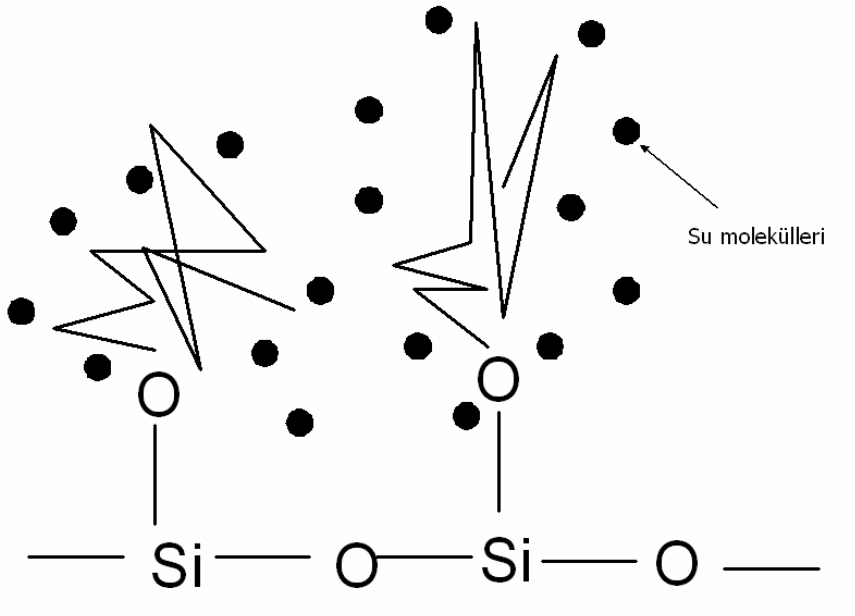
Katı faz ile numune matriksi arasında tekrarlanabilir etkileşmeler sağlamak için katı fazın hazırlanmasıdır. Bu, uygun bir çözücü veya çözücü karışımının SPE kolonundan geçirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Fakat son zamanlarda üretilen bazı katı fazlar ile bu basamağa gerek kalmadan bu tür SPE işlemleri yapılabilmektedir ve bu "şartlandırmasız katı faz ekstraksiyonu (NC-SPE)" olarak bilinir.

Katı fazı şartlandırmanın önemi aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Burada model sabit faz olarak C8 (oktilsilan) seçilmiştir. Oktil grupları, polaritesi düşük fonksiyonel gruplardan bir tanesidir ve sulu numunelerden hidrofobik etkileşmeler ile polaritesi görece düşük olan türlerin ekstrakte edilmesinde kullanılabilir. Fakat hidrofobik karakterdeki oktil grupları su ile karşılaşınca büzüşür ve uygun etkileşme yüzeyi oluşturamadığından verimli bir ekstraksiyon elde edilemez. Bu nedenle numune, sabit faz ile etkileştirilmeden önce, sabit fazı metanol veya asetonitril gibi

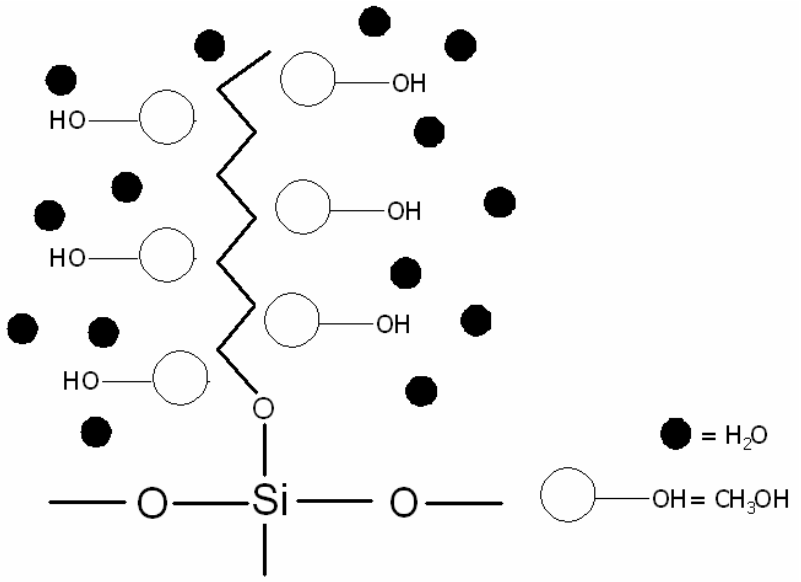
bir çözücü ile etkileştirmek gerekir. Böylece; bu çözücü molekülleri su moleküllerine karşı oktil grupları etrafında adeta bir kalkan oluşturur ve büzüşmelerini önler. Etkileşme yüzey alanı artar ve bu da beraberinde daha verimli bir ekstraksiyonu getirir. Şunu da belirtmek gerekir ki; sabit fazı başlangıçta metanol ile etkileştirmek yeterli değildir. Çünkü; oktil gruplarına hidrofobik etkileşmeler ile tutunmuş metanol molekülleri, sulu numune kolona beslendiğinde suyun etkisiyle yıkanıp kolondan uzaklaştırılacaktır. Bunu önlemek için numuneye de yaklaşık % 5-10 (w/w) oranında metanol ilave edilmelir ve böylece daha verimli sonuçlar alınabilir (Gezici 2004).



Şekil 5.4. Su molekülleri ile etkileşmemiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 5.5. Su molekülleri ile etkileşmiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 5.6. Ortama metanol ilave edildiğinde oktilsilan sabit fazının görünümü

5.6.2. Analitin Katı Fazda Tutulması (Besleme)

Analiti içeren numune matriksinin kolona beslenmesi ve başta analit olmak üzere diğer matriks bileşenlerinin de fiziksel ve kimyasal etkileşmeler ile katı faz tarafından tutulmasıdır. SPE işlemlerinde sadece hedef maddenin katı fazda tutulduğu, diğer türlerin hiç tutulmadığı ideal koşulları yakalamak genellikle zordur.

Besleme işlemi çeşitli şekillerde yapılabilir:

1) Çözeltinin yerçekiminin etkisiyle kolonda ilerlemesi

2) Çözeltinin vakum ile kolonda ilerlemesi

3) Çözeltinin basınç ile kolonda ilerlemesi

Besleme basamağı, bazen "adsorpsiyon basamağı" olarak da anılır. Özellikle besleme basamağında olmak üzere, SPE işlemlerinin tüm basamaklarında çözeltinin akış hızı son derece önemlidir. Çünkü; akış hızı ile teorik tabaka sayısı arasında önemli bir ilişki vardır. Bu nedenle SPE işlemlerinde uygun bir akış hızının belirlenmesi gereklidir. Bunun için sadece akış hızının değiştiği ve diğer parametrelerin sabit kaldığı ardıl denemeler yürüterek, hedef türün en fazla tutulduğu dolayısıyla, teorik tabaka sayısının en fazla olduğu akış hızı belirlenebilir. Daha basit bir yöntem, renkli bir maddeyi kolona beslemektir. Renkli madde kolonda bant olarak belirecektir. Bu bandın yayvan veya dar olması akış hızının uygun olup/olmadığı ile ilgili bilgiler verir. Şöyle ki; akış hızını düşürerek yayvan bir bant, dar bir banda dönüştürülebilir. Ayrıca; sabit faz olarak kullanılan katının

parçacık boyutu daha da küçültülürse, bantlar daha da sıkı bir görünüm arz edecektir. Bu da, parçacık boyutunun SPE'de ne kadar önemli olduğunun göstergesidir (Gezici 2004).

5.6.3. Katı Fazda Tutulmayan Türlerin Giderilmesi (Yıkama)

Katı fazda tutunmuş hedef maddeyi (analitin) etkilemeden, girişim yaparak tutunmuş diğer türlerin uygun çözücü veya çözücü karışımları ile katı fazdan uzaklaştırılmasını kapsar. Örneğin; ters faz SPE işlemlerinde bu amaç için yaygın olarak kullanılan çözücülerden biri sudur. Su, zayıf olarak tutulmuş inorganik türleri kolondan yıkayabilir fakat, organik karakterdeki türleri yıkamak için genelde yeterli değildir. Bu durumda, su içerisine % 5, 10 veya 20 oranında (w/w) organik bir çözücü ilave edilerek yıkama işlemi başarılı bir şekilde yürütülebilir. Organik çözücünün fazla ilave edilmesi, hedef türün kolondan yıkanmasına da yol açacağından, fazla miktarda organik çözücü kullanımından kaçınılmalıdır (Gezici 2004).

5.6.4. Analitin Katı Fazdan Sıyrılması (Sıyırma)

Analit ile katı faz arasındaki etkileşmeleri kırmak için özel olarak seçilmiş bir çözücü ile analitin seçimli olarak katı fazdan uzaklaştırılmasını kapsar. Bu amaç için kullanılan çözücünün enstrümantal analiz için uygun koşulları sağlaması gerekmektedir. Bazı durumlarda, sulu bir numuneden katı faza ekstrakte edilen maddeyi sıyırmak için, su ile karışmayan organik bir çözücü kullanmak gerekebilir. Bu durumda sıyırma işleminden sonra iki fazlı bir karışım elde edilecektir ki, bu da istenmeyen bir durumdur. Bu olumsuzluğu gidermek için, besleme basamağından sonra kolonda kalan suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu da, ya vakum ile ya da kolonu santrifüj ederek gerçekleştirilebilir. Fakat bu sefer de kolondaki katı faz kurumuş olacağından, organik sıyırma çözücüsünün çok yavaş bir akış hızında kolona beslenmesi gerekir. Aksi taktirde, katı fazda kanallaşmalar meydana gelir ve bu da hiç istenmeyen bir durumdur. Sıyırma basamağında kullanılacak çözücü, hedef türü mümkün olan en az miktarla ve tamamen sıyırabilmelidir. Yani; hedef maddenin kapasite faktörü mümkün olduğunca sıfıra yakın olmalıdır. Ayrıca; sıyırma reaktifinin enstrümantal analizin seyrini bozabilecek safsızlıklar içermemesi

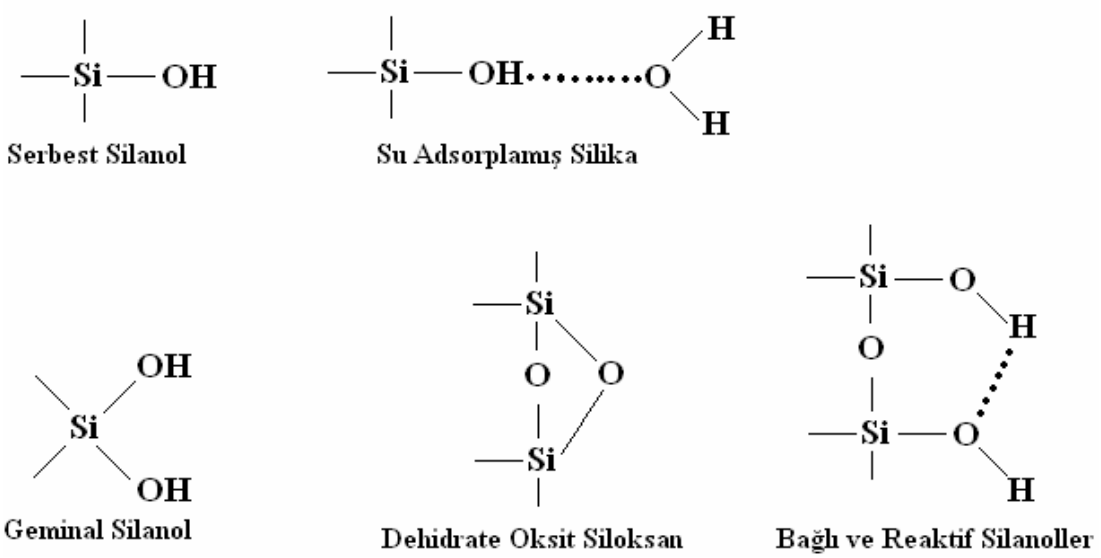
de son derece önemlidir. Ters faz SPE işlemlerinde metanol, yaygın olarak kullanılan bir sıyırma reaktifidir. Bir SPE işleminin verimini etkileyen en önemli basamaklardan biri, sıyırma basamağıdır. Bu nedenle etkili bir sıyırma reaktifi ile yürütülen SPE işlemleri tercih edilir. Sıyırma reaktifi katı fazı çözmemeli ve yapısını bozmamalıdır (Gezici 2004).

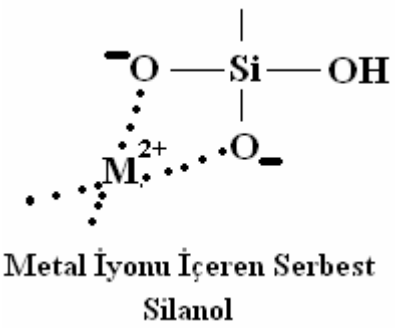
Sıyırma işlemleri sıcak inert bir gaz ve elektrik akımı ile de yapılabilir. Örneğin katyon iyon değişimi SPE işlemlerinde aktif bölgelere elektrostatik etkileşmeler ile tutulmuş metal iyonlarını sıyırmak için HCl yaygın olarak kullanılır. HCl'ye alternatif olarak, metal iyonları ile kompleks oluşturabilen EDTA'da kullanılabilir (katı fazın ve metal iyonlarının özelliğine göre). Daha önce de belirtildiği gibi bu tür basamaklarda fikir yürütebilmek için kolektif bir kimya bilgisine gereksinim vardır (Fritz 1999).

5.7. SPE'de Yaygın Olarak Kullanılan Silika ve Silika Destekli Sabit Fazlar (Silika Türevleri)

Silika, tanecik boyutu 15 ile 100 µm arasına değişebilen gözenekli yapıda bir maddedir. SPE'de kullanılan silika taneciklerinin yüksek derecede gözenekli olması, taneciklerin etkin yüzey alanını arttırır (400-550 m^2/g) (Fritz 1999).

Silika, yüzeyinde çok sayıda – OH grubunun bulunduğu bir madde olup, bu gruplarının birbirlerine göre konumu farklı olabilmekte ve dolayısıyla yüzeyin asido-bazik özellikleri de farklılaşmaktadır. Aşağıda – OH gruplarının silika yüzeyinde bulunabildikleri formlar gösterilmiştir (Gezici 2004).





Şekil 5.7. Silika türleri

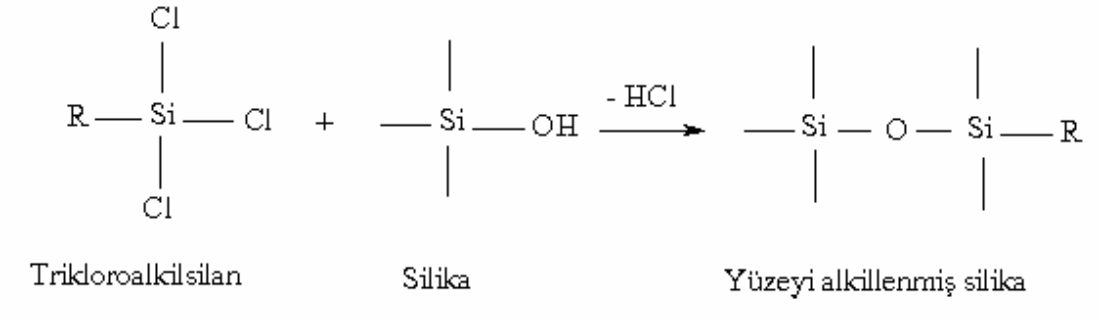
Yukarıdaki silika türlerinden asitliği en yüksek olan, bünyesinde metal iyonu bulunduran serbest silanol'dür. Asitlik aşağıdaki sıraya göre azalır:



Şekil 5.8. Silika türleri için asitliğin değişimi

Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde Silika parçalanır (Gezici 2004).

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun SPE sabit fazları elde edilebilir. Örneğin; "R" ile temsil edilen bir alifatik grup, aşağıdaki reaksiyona göre silika yüzeyine tutturularak silika yüzeyinin polaritesi kademeli olarak düşürülebilir ve böylece ters faz SPE için uygun bir sabit faz elde edilebilir. Şunu belirtmek gerekir ki; silika türevleri belli bir pH aralığından sonra bozunurlar. Bu bozunmanın temel sebebi, silika yüzeyinin asidik ve bazik şartlara göre hidrolize uğramasıdır. Silika türevleri için genellikle pH 2 – 8 aralığı kullanılma aralığı olarak verilir (Fritz 1999).



Şekil 5.9. Silika yüzeyinin modifiye edilmesi

Bu şekilde onlarca silika türevi elde etmek mümkündür. Bunlardan bazıları şunlardır:

Sabit Faz	Sembolü
Oktadesilsilan	C18
Oktilsilan	C8
Etilsilan	C2
Fenilsilan	PH
Sikloheksilsilan	CH
Siyanopropilsilan	CN
Aminopropilsilan	NH2

Şekil 5.10. Silika yüzeyinin modifiye edilmesi ile elde edilmiş bazı silika türevleri

Silika yüzeyi sadece fonksiyonel gruplar ile değil, aynı zamanda amaca uygun moleküller ile de modifiye edilebilir. Katı bir destek maddesinin yüzeyine enzim, biyopolimer vb. maddelerin kimyasal bir reaksiyon ile tutturulması işlemine "immobilizasyon" adı verilir. Son yıllarda hümik ve fulvik asitlerin immobilizasyonu ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış vardır. Silika yüzeyinin modifiye edilmesinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri, silika yüzeyinde reaksiyona girmemiş – OH gruplarının özellikle kromatografik ayırmalarda sergilediği ikincil etkileşmelerdir. Bu nedenle, yüzeyde serbest halde bulunan – OH

grupları uygun bir kimyasal reaksiyon ile modifiye edilir. Bu işleme "sonlandırma" ya da "end-caping" denir (Gezici 2004).

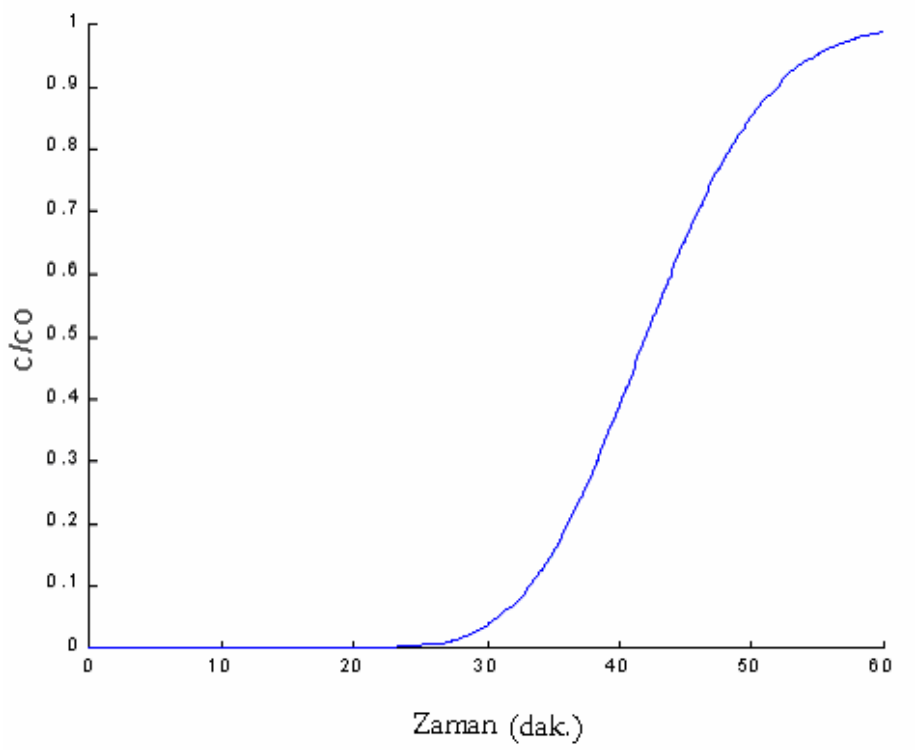
5.8. Breakthrough Eğrileri

Kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonunu zamanın, çözelti hacminin veya hedef maddenin mol sayısının bir fonksiyonu olarak veren eğrilere "breakthrough eğrileri" denir. Breakthrough eğrileri, dolgulu bir kolonda meydana gelen işlemleri, kolonun çıkışında görüntüleyebilme imkanı veren eğrilerdir. Bu nedenle, kolondaki konsantrasyon dağılımını görselleştirmesi açısından büyük bir öneme sahiptirler (Rodrigues, 1986).

Breakthrough eğrilerini SPE'deki besleme, yıkama ve sıyırma basamaklarındaki profillerine göre aşağıda açıklamaya çalıştık:

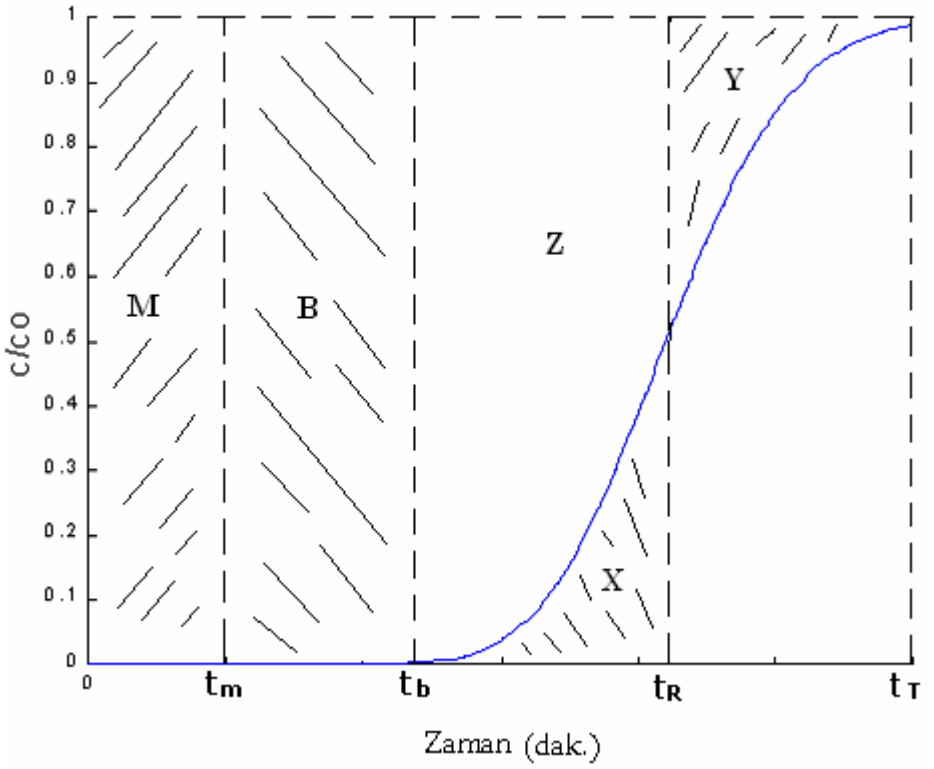
5.8.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi

Hedef maddeyi içeren çözeltiyi kolona beslemek için peristaltik pompa ile çözelti kolona beslenir beslenmez, kolondan çıkan çözeltinin bileşimindeki değişim detektör ile sürekli olarak takip edilir ve işlem sonunda aşağıdakine benzer bir eğri elde edilir:



Şekil 5. 11. Besleme basamağında detektörden gözlenen eğrinin genel profili

Bu eğrinin x–ekseni çözeltinin kolona beslenmesinden itibaren geçen süreyi, y–ekseni ise normalize edilmiş konsantrasyonu temsil eder. Normalize edilmiş konsantrasyon, herhangi bir "t" anında kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonunun (C) ana çözeltinin konsantrasyonuna (C_0) oranıdır ve maksimum değeri "1" dir. Bazen yüzde olarak da ifade edilir ve o zaman maksimum değeri "100" dür. Besleme eğrisi ile ilgili parametreler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Gezici 2004).



Şekil 5. 12. Besleme eğrisinde analitik amaçlar için kullanılan terimler

Şimdi, sırasıyla harfler ile temsil edilen terimleri kısaca açıklayalım:

Ölü Zaman (t_m)

Ölü zaman, kolondaki dolgu maddesinin tanecikleri arasındaki boşlukların bir fonksiyonudur. Yani; boşluklar ne kadar fazla ise ölü zaman da o kadar fazla olacaktır. Bazı kaynaklar ölü zamanı, kolon dolgu maddesi ile hiç etkileşmeyen bir türün, kolona girmesi ile kolonu terk etmesi arasında geçen zaman dilimi olarak tarif etmişlerdir. Fakat, evrende bulunan maddeler arasında az çok mutlaka bir etkileşmenin bulunacağını da belirtmek gerekir. Bununla birlikte, katyon iyon değiştirici bir dolgu maddesi içeren kolonun ölü zamanını, kolona uygun bir

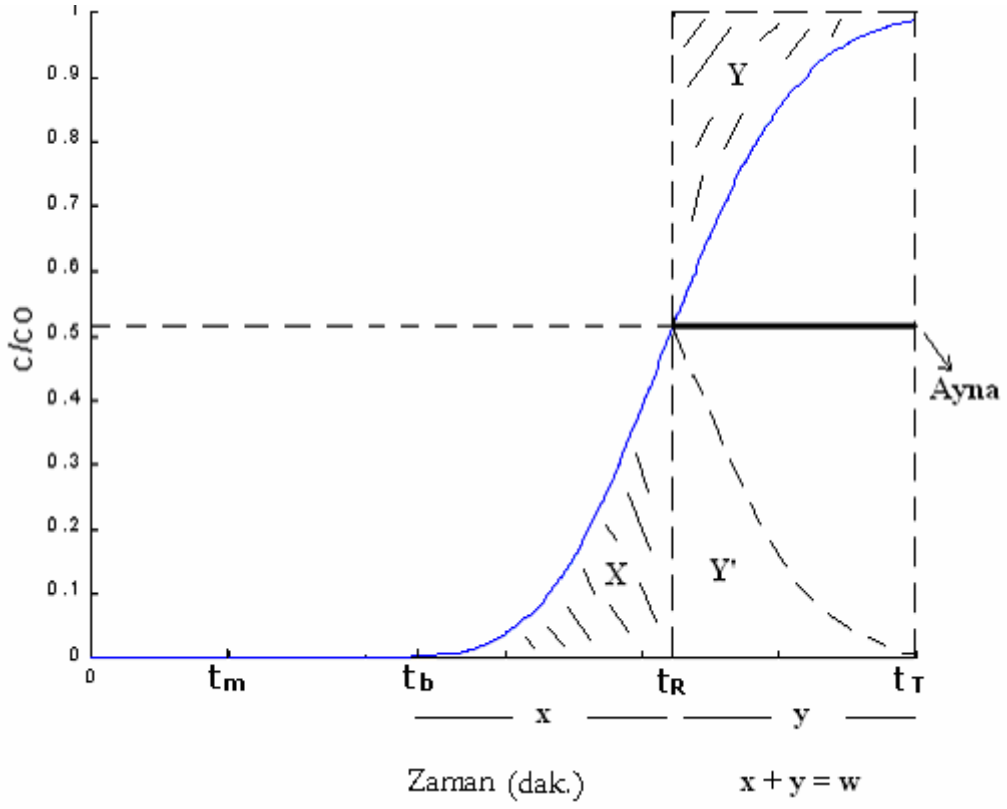
anyonun çözeltisini besleyerek tayin etmek pratikte mümkündür. Bizim yürüttüğümüz deneylerde ölü zaman, yıkama ve sıyırma eğrilerinin ortak bir şekilde değerlendirilmesiyle tespit edilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ölü zaman, analizin toplam süresinden çıkarılır. Yukarıdaki grafikte ölü zaman düzeltmesi yapıldığı zaman t_m "0" olarak alınır. Ölü zaman bazen de "ölü hacim" diye isimlendirilir. Ölü zaman hakkında şöyle bir yorum yapmak da mümkündür: Bir metal iyonu çözeltisi, katyon iyon değiştirici bir sabit faz ile doldurulmuş kolona beslensin. Çözelti kolona girer girmez kolonun üst kısımlarından itibaren teorik tabaka sayısına bağlı olarak metal iyonları sulu fazdan katı faza geçer. Sulu fazda su molekülleri ile hidratlaşmış halde bulunan metal iyonları katı faza geçince, önceden koordine ettiği su molekülleri ayrılır ve yoluna devam eder. İşte ayrılan bu ilk su molekülleri detektöre girinceye kadar geçen süreye ölü zaman denir. "M" alanı hariç besleme eğrisinin yukarısında kalan bölgenin alanı tutulan madde miktarı ile orantılıdır (Gezici 2004).

Breakthrough Süresi (t_b)

Breakthrough süresi, kolondan çıkan çözeltideki hedef madde konsantrasyonunun birden artmaya başladığı andır. "B" ile temsil edilen alana da "breakthrough kapasitesi" adı verilir. Bazı kaynaklar breakthrough süresi olarak, kolondan çıkan çözeltideki hedef madde konsantrasyonunun, ana çözeltinin konsantrasyonunun % 1'i kadar olduğu süre olarak tanımlamaktadırlar. Bazı kaynaklarda ise, yukarıdaki tanımda verilen oran % 5 olarak verilmektedir. Fakat, analizi yapılan maddenin özelliklerine (toksikliği vb.) ve kullanılan detektörün tayin sınırlarına göre breakthrough süresini belirlemek daha doğru bir yaklaşımdır. "B" ile gösterilen bölgede, sıvı fazdan katı faza kütle transferi gerçekleşir. Yani, t_b süresine kadar kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonu "0" dır. Breakthrough kapasitesi ve breakthrough zamanı kromatografik işlemlerde önemli parametrelerdir. (Gezici 2004).

Alıkonma Süresi (t_R)

"Stokiyometrik nokta" olarak da bilinen t_R, kolonun teorik tabaka sayısının hesaplanmasında son derece önemli olan bir değerdir. t_R noktasında (Y) ve (X) ile temsil edilen alanlar birbirine eşittir. Kolon verimliliğinin bir ölçüsü olarak teorik tabaka sayısı kullanılır. Teorik tabaka sayısı besleme eğrisinden hesaplanır ve bunun için aşağıdaki yöntem izlenir:



Şekil 5. 13. Alıkonma zamanından teorik tabaka sayısının hesaplanması için kullanılan yöntem

Yukarıdaki grafikte, t_R noktasında maksimum değerine ulaşan bir Gauss eğrisinin yarısı görülmektedir. Bu maksimum noktada x – eksenine paralel bir doğru çizip bu doğruyu bir ayna gibi düşünürsek, pikin diğer yarısının besleme eğrisinin t_R noktasından sonraki bölümünün ayna görüntüsü olduğunu fark edebiliriz. Aşağıdaki formülden teorik tabaka sayısı kolayca bulunabilir (Gezici 2004).

$$N = 16 \bullet \left(\frac{t_R^{'}}{w} \right)^2$$

$$\text{Düzeltilmiş Alıkonma Süresi} = t_R^{'} = t_R - t_m$$

Toplam Süre (t_T)

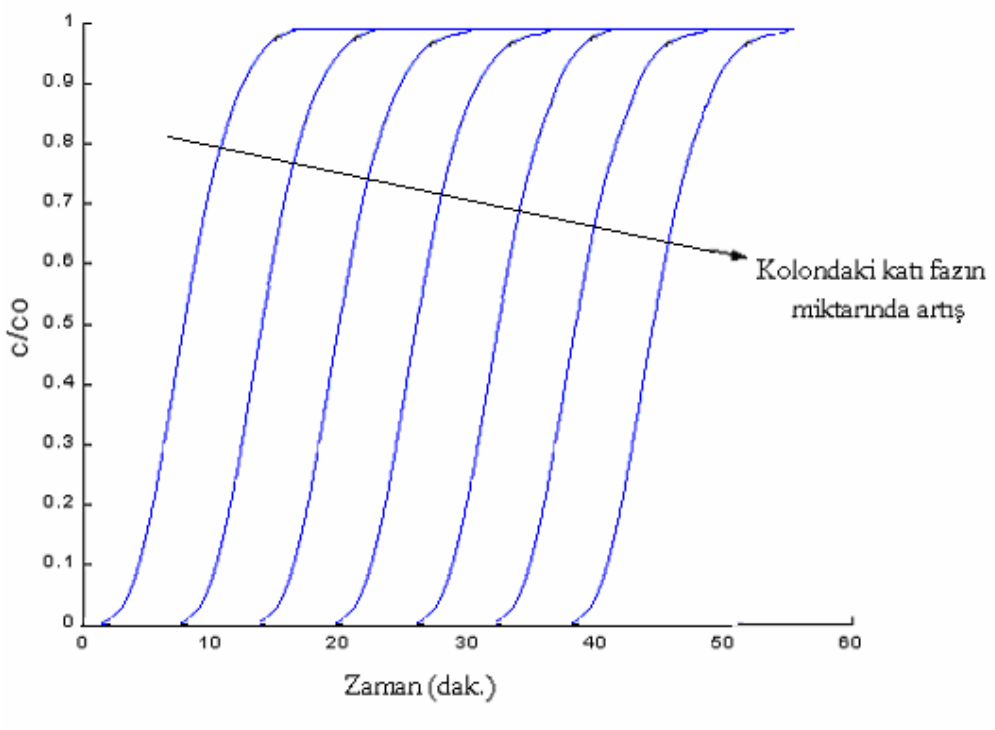
SPE işleminin tamamlandığı yani, hedef maddenin besleme çözeltisindeki konsantrasyonu (C_0) ile kolondan çıkan çözeltideki konsantrasyonunun (C) eşit olduğu andır. Bu noktada C/C_0 oranı "1" e eşittir ve denge oluşmuştur. Ayrıca; t_m ile

t_T arasındaki zaman diliminde elde edilen besleme eğrisinin yukarısında kalan alan, katı fazın toplam kapasitesi ile orantılıdır. Bu nedenle,

Toplam Kapasite = B + Z + Y dir (Gezici 2004).

Bazı deneysel parametrelerin besleme basamağına etkisini aşağıda açıklamaya çalıştık:

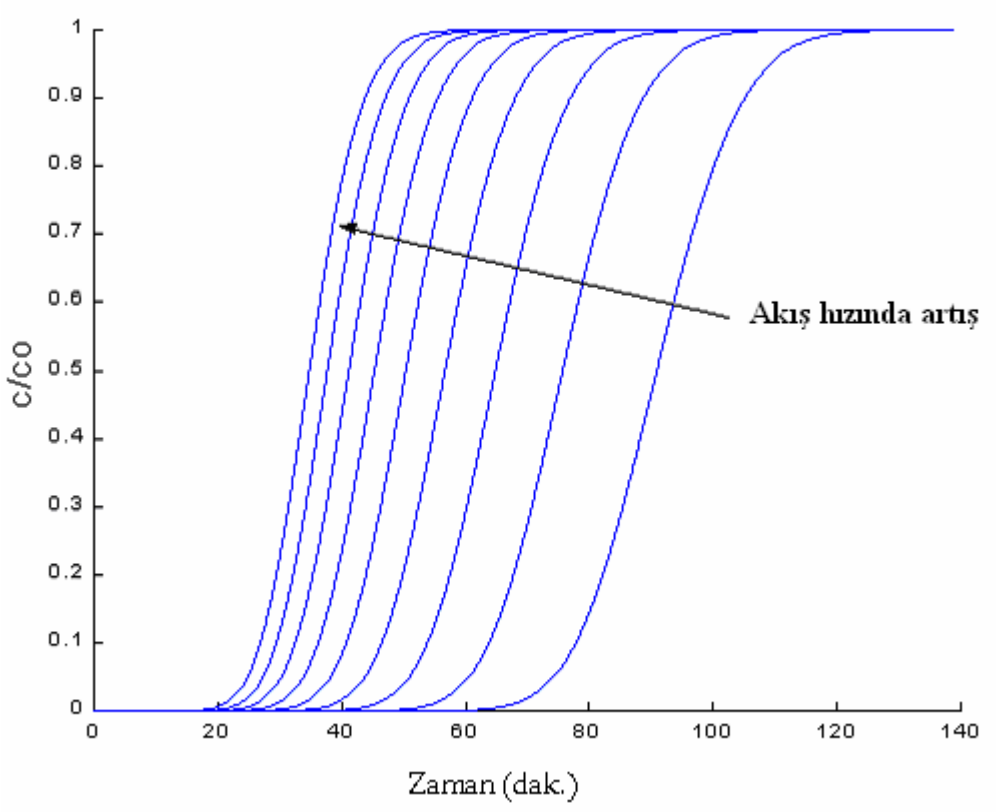
a) Kolondaki katı maddenin miktarı



Şekil 5.14. Kolondaki katı faz miktarındaki değişim ile besleme eğrilerinin profilinde meydana gelen değişim

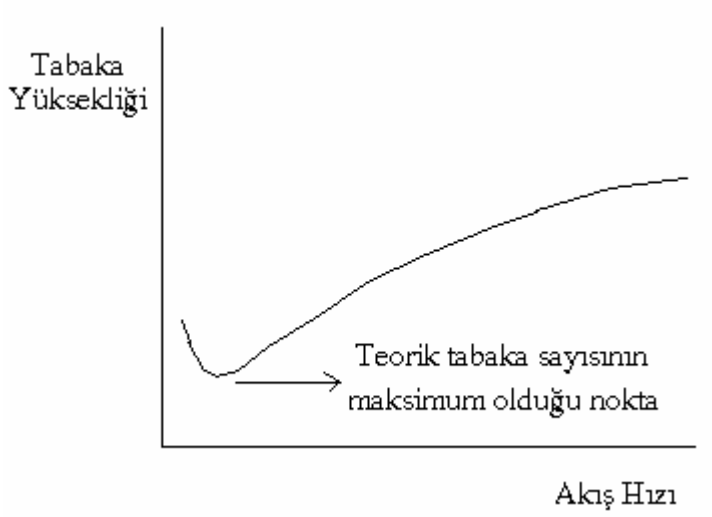
Kolondaki dolgu maddesinin miktarı artınca, breakthrough süresi ve toplam süre artar. Çünkü; katı madde miktarının artması ile teorik tabaka sayısı ve dolayısıyla kolonun kapasitesi de artar ve SPE işlemi daha uzun bir sürede tamamlanır.

b) Çözeltinin kolona beslenme hızı



Şekil 5. 15. Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

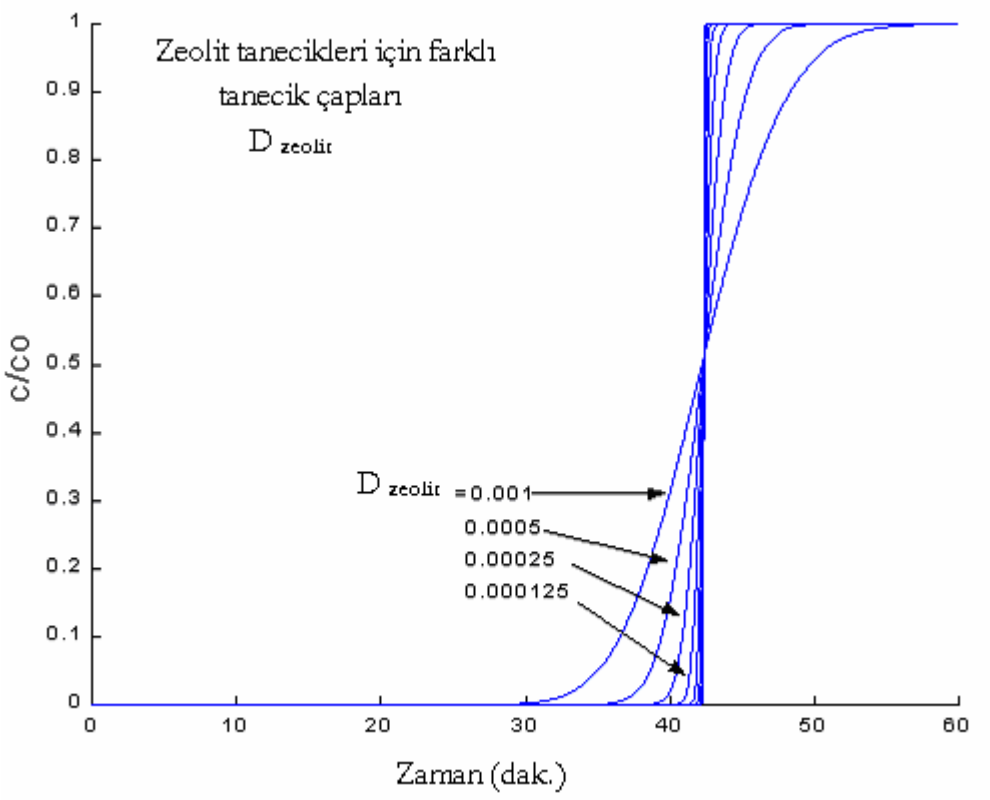
Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızının azalması ile breakthrough süresi ve işlemin toplam süresi artar. Bunun nedeni, akış hızı ile teorik tabaka sayısının değişebilmesidir. Yukarıdaki grafikte, en sağdaki profil, teorik tabaka sayısının en yüksek olduğu bir işlem ile elde edilmiştir. Aşağıdaki şekilde, teorik tabaka yüksekliği ile besleme çözeltisinin akış hızı arasındaki ilişki verilmiştir. Tabaka yüksekliğinin en az olduğu noktada tabaka sayısı en fazla olacaktır ve dolayısıyla en yüksek ekstraksiyon verimi de bu noktada elde edilecektir. Teorik tabaka sayısı, kullanılan kolonun verimliliğinin bir ölçüsüdür (Gezici 2004).



Şekil 5.16. Teorik tabak yüksekliği ile numunenin kolona beslenme hızı arasındaki ilişki (Skoog, 1999)

c) Kolondaki katı fazın tanecik boyutu

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, kolondaki katı fazın tanecik boyutu düşürüldükçe breakthrough süresi artmakta ve elde edilen eğriler daha dik bir profil sergilemektedir. Bunun nedeni, tanecik boyutunun azalması ile kolonda enine difüzyonun azalması ve böylece işlemin daha kısa sürede tamamlanmasıdır. Küçük tanecik boyutları ile elde edilen breakthrough eğrileri daha dik bir profil sergiler çünkü, kolonda enine ve boyuna difüzyon azalır. Ayrıca; tanecik boyutu küçüldükçe, hedef maddeler katı fazdaki aktif bölgelere daha kolay ulaşabilir ve bu da analiz süresinin kısalması, dik bir eğri profilinin elde edilmesi ve breakthrough kapasitesinin artması ile sonuçlanır. Tanecik boyutunun küçülmesi ile kolondaki teorik tabaka sayısı artar ve bu da ekstraksiyon verimini arttırır (Gezici 2004).



Şekil 5.17. Katı fazın parçacık ebadı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

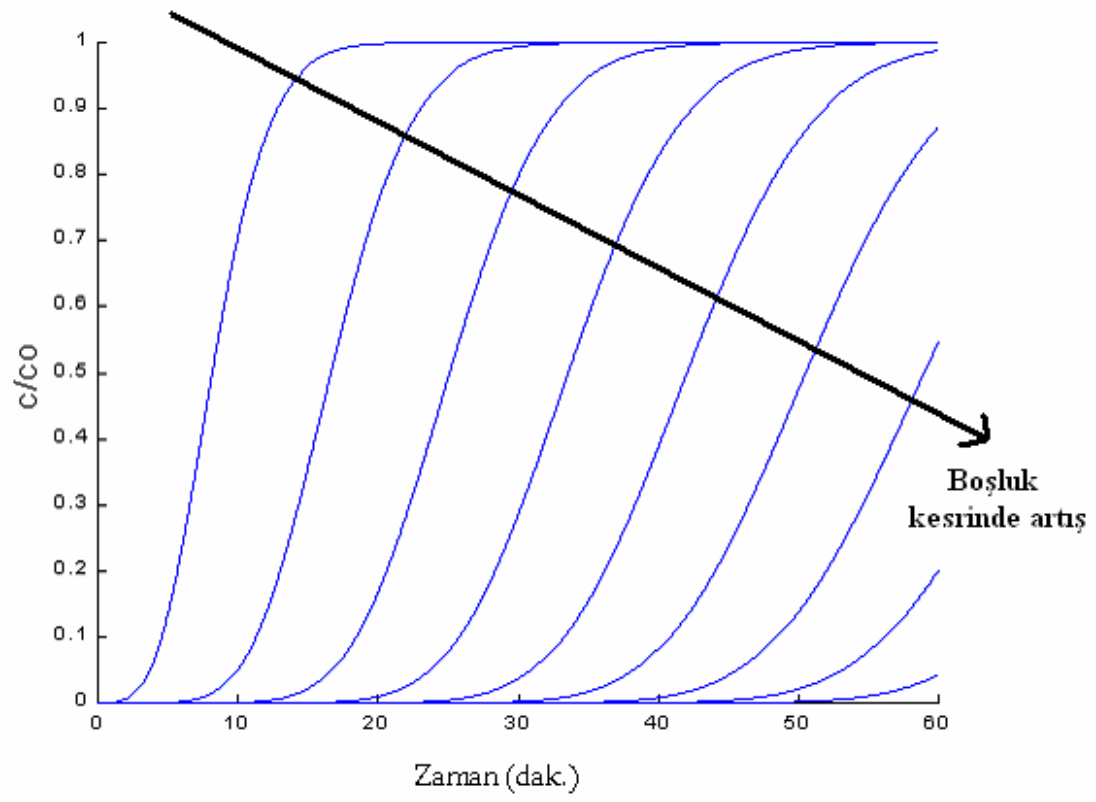
d) Kolondaki boş alan

Kolondaki boşluklar, bir kolonun dolgu maddesi ile ne kadar iyi doldurulduğunun göstergesidir. Boşluklar en az olacak şekilde doldurulmuş bir kolon ile yürütülen işlemler daha kısa sürede tamamlanır ve elde edilen eğrinin profili daha dik olur. Çünkü, boşlukların kesri azaldıkça enine ve boyuna difüzyon ve ölü zaman da azalır. Boşluk kesri; dolu bir kolondaki boş hacmin boş kolonun hacmine oranıdır (Gezici 2004).

Kolondaki boşluklar, SPE işlemlerinin verimliliğini önemli ölçüde düşüren "kanallaşma" ya da neden olur. Kanallaşma (Eddy Akımları); kolondaki boşluklar nedeni ile hedef maddenin katı faz ile uygun bir şekilde etkileşememesidir. Çoğu zaman, kolonun kuruması sonucu bu durum ile karşılaşılır ve kanallaşma nedeni ile kolondaki katı faz ekstraksiyon işleminde maksimum kapasitesini kullanamaz.

Çözeltinin kolona beslenme hızı düşük olduğunda, madde kolonda ilerlerken kolondaki farklı yolardan kısa sürelerle de olsa geçer ve her molekül için akış hızı ortalama bir değere yaklaşır. Böylece, düşük hızlarda moleküller dolgu maddesi içerisinde farklı yollarda ilerleme nedeniyle önemli ölçüde dağılmazlar. Bununla

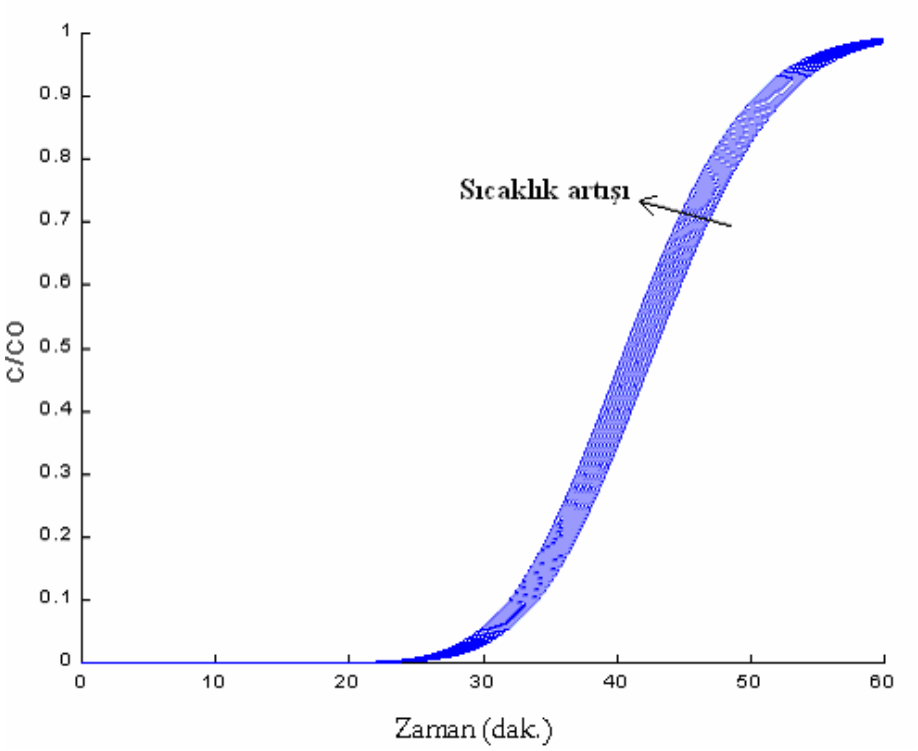
birlikte, orta ve yüksek hızlarda ise difüzyonun ortalama hıza erişebilmesi için yeterli süre yoktur ve değişik yolların izlenmesinden dolayı bant genişlemesi meydana gelir. Bu da, Eddy akımı olarak bilinir. Ayrıca, parçacık ebadı büyük olan dolgu maddelerinin gözeneklerinde hareketli fazın birikmesi sonucu, bant genişlemesi meydana gelir. Bu durum, tabaka yüksekliğini arttırır (Skoog, 1999).



Şekil 5.18. Katı faz parçacıkları arasındaki boşluklar ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

e) Sıcaklık

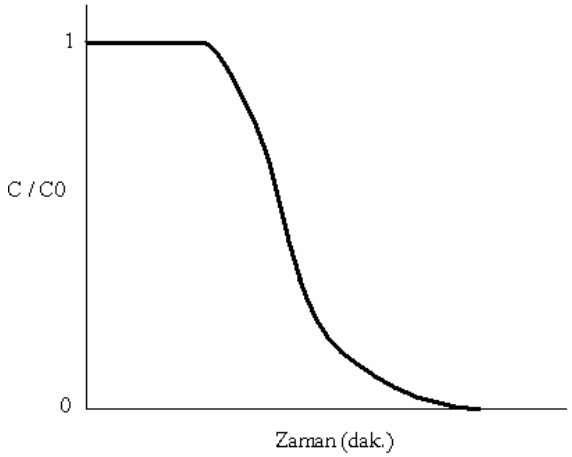
Difüzyon katsayısı ile kütle transfer katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Aşağıdaki şekil öncekiler ile karşılaştırıldığında, sıcaklıktaki küçük değişikliklerin breakthrough süresini önemli oranda etkilemediği görülmektedir. Fakat, sıcaklık düştükçe, breakthrough kapasitesinin arttığı ve eğrilerin daha dik bir profil sergiledikleri görülmektedir (Gezici 2004).



Şekil 5.19. Sıcaklık ile belseme eğrisinin profili arasındaki ilişki

5.8.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi

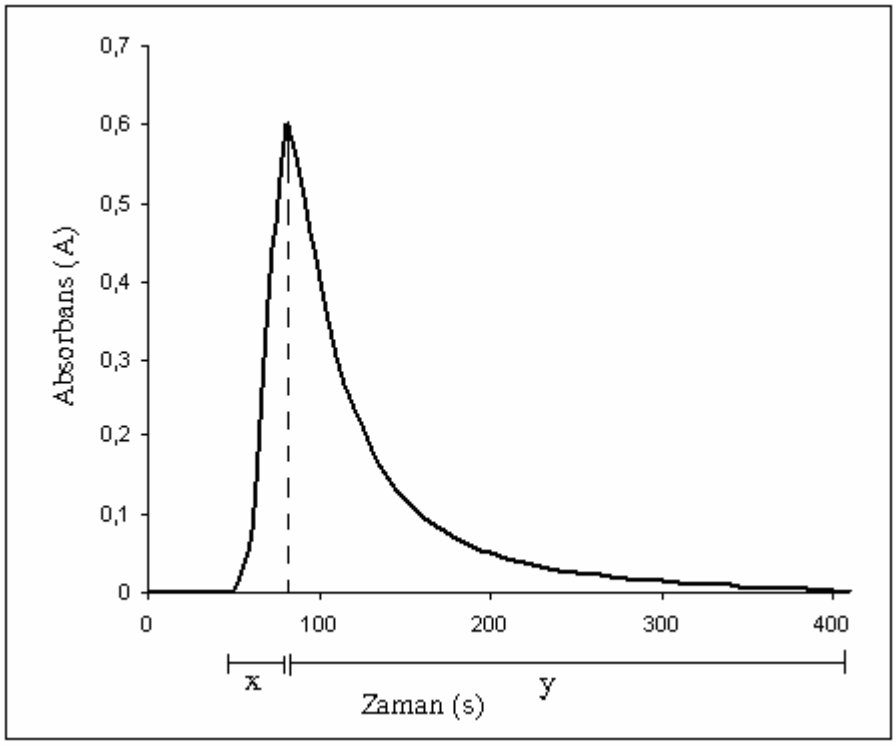
Yıkama basamağında zayıfça tutulmuş ve hiç tutulmamış türler uygun bir çözücü ile kolondan uzaklaştırılır. Bu esnada detektörde önce düz bir şekilde ilerleyen ve sonra inişe geçerek minimum değerine inen bir eğri elde edilir (Gezici 2004).



Şekil 5. 10. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili

5.8.3. Sıyırma basamağındaki breakthrough eğrisi

Sıyırma basamağında, kolonda tutulmuş türler uygun bir sıyırma reaktifi ile sıvı faza geçirilir. Bu basamakta, kolonda tutulmuş maddelerin katı faza olan ilgisi son derece düşük olmalı ve bu şartı sağlayan sıyırma reaktifleri kullanılmalıdır. Sıyırma işleminin sonucunda detektörde, elde edilen pikin simetrisi aşağıdaki şekilde x ve y ile temsil edilen sayısal değerlerin oranıdır ve bu değer "1" e ne kadar yaklaşırsa, simetri o kadar iyidir denir (Gezici 2004).



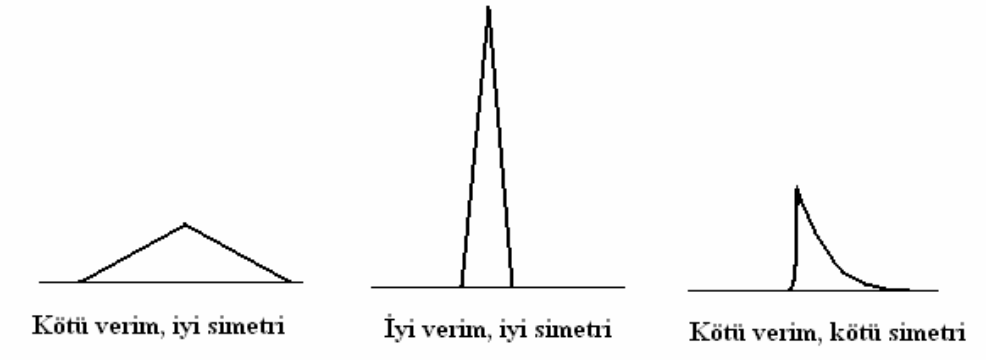
Şekil 5. 11. Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ve simetrisi

$$\text{Simetri } (s) = y / x$$

"s" 1'den büyük ise bu, pikte kuyruklanma olduğu anlamına gelir. Kuyruklanma, pikin öne doğru yayılmasıdır ve bu çoğu zaman sıyırma reaktifinin etkin olmadığı durumlarda gözlenir (Gezici 2004).

Aşağıda, sıyırma piklerinin simetrisini ve verimliliğini açıklayan şekiller verilmiştir. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi, bir sıyırma işleminde simetri tek başına yeterli bir unsur değildir. Nitekim, kolonda tutunmuş eşit miktarlardaki madde, 2. durumda tamamen sıyrılabilmişken, 1. durumda tamamen sıyrılamamış fakat pik, iyi bir simetri sergilemiştir. 3. durumda ise pikin kötü simetri sergilemesi

ile birlikte, kolondaki madde tamamen sıyrılamamıştır. Bu da, kötü verimle sonuçlanmıştır (Gezici 2004).



Şekil 5. 12. Sıyırma basamağında elde edilen piklerin verimliliği ve simetrisi

SPE işlemlerinde besleme, yıkama ve sıyırma basamaklarında gözlenen breakthrough eğrileri hakkında kısaca bilgi verdik. Şunu da belirtmek gerekir ki, bu işlemlerdeki eğrilerin elde edilebilmesi için her şeyden önce, hedef maddeye uygun bir detektörün seçilmesi ya da hedef maddeyi detektörde algılanabilecek bir forma dönüştürmek gerekir. Bu işleme türevlendirme denir. İki tür türevlendirme vardır:

1) Kolon girişinde türevlendirme (pre – column derivatization)

2) Kolon çıkışında türevlendirme (post – column deerivatization)

1) Kolon girişinde türevlendirme

Çözelti kolona girmeden önce uygun reaktifler ile karıştırılarak kolona gönderilir. Bu amaç için çoğu zaman ikinci bir pompa kullanılır ve karışma işlemi ile madde, detektörde algılanabilecek bir forma getirilmiş olur. Fakat, bu türevlendirme türü pek tercih edilmemektedir. Çünkü, hedef madde türevlendirme reaktifi ile kimyasal bir reaksiyona girerek özgün özelliklerini kaybetmiş olacaktır ve kolonda ekstrakte edilen madde hedef madde değil, hedef maddenin türevlendirme reaktifi ile oluşturduğu yeni bileşik olacaktır.

2) Kolon çıkışında türevlendirme

En çok kullanılan türevlendirme yöntemidir. Hedef maddeyi içeren çözelti kolona beslenir ve kolondan çıkan çözeli uygun bir türevlendirme reaktifi ile etkileştirildikten sonra detektöre gönderilir. Bu yöntemdeki en önemli dezanataj, türevlendirme işleminin tamamlanması için kolon çıkışına takılan reaksiyon bölmesinin uzunluğu nedeniyle piklerin yayılması ve kuyruklanmasıdır.

Metal iyonlarının UV – VIS. Spektrofotometresi ile tayin edilmesinde pikrat, EDTA vb. şelatlaştırıcılar yaygın olarak kullanılır (Gezici 2004).

6. MATERYAL VE METOD

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler ve markaları aşağıda verilmiştir:

- Hümik asit (Delta Kimya)
- Aminopropil silika (Merck)
- Katı Faz "İmmobilize Hümik Asit (ImNaA)" (Sentezlenmiştir)
- $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Merck)
- $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (Merck)
- $CuNa_2Y$ (Merck)
- $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck)
- $CoCl_2 . 6H_2O$ (Merck)
- $NaNO_3$ (Merck)
- EDTA (Merck)
- Cu(II), Co(II) ve Ni(II) standart çözeltileri (Merck)
- Deiyonize su
- HCl (Merck)
- NaOH (Merck)

6.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve bu cihazların markaları aşağıda verilmiştir:

- pH - metre (Jenway)
- Analitik Terazi (± 0,1 mg hassasiyette)
- Manyetik Karıştırıcı
- Sıcaklık Ayarlı Fırın ve Etüv
- Vakum Pompası
- Kolon (paslanmaz çelikten)
- HPLC (Agilent 1100 Series) Cihazı
- UV Dedektör
- AAS (UNICAM)
- Cam Malzemeler
- Grafik Programları (Origin 6.0 ve Microsoft Excel)

6.3. Metot

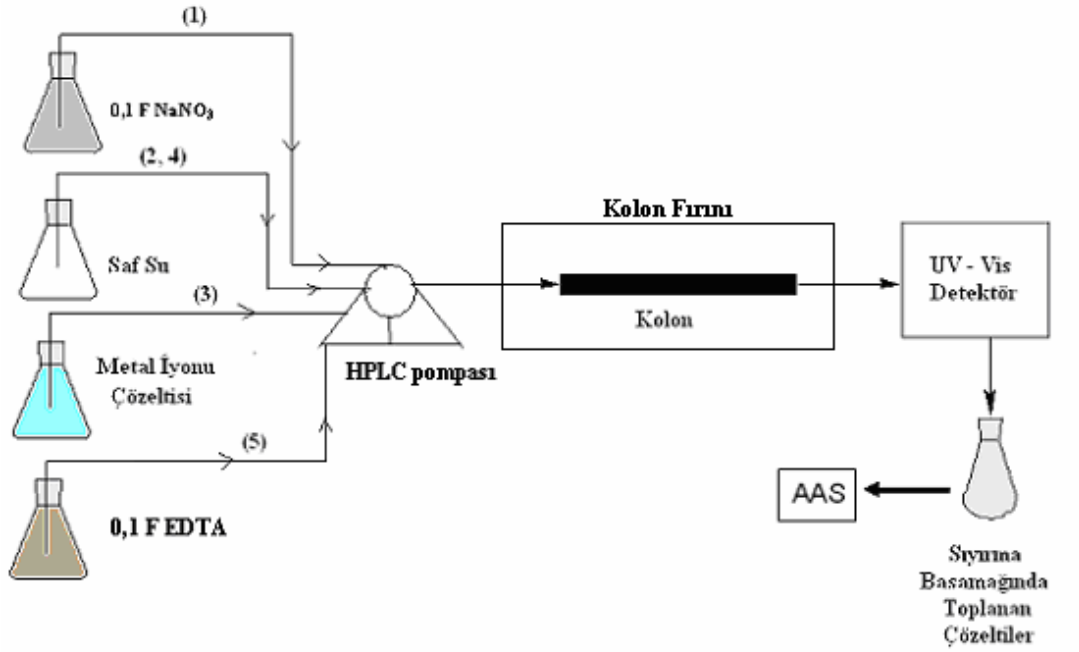
Ticari olarak satılan hümik asit (HA) işleme tabi tutuldu ve "immobilize hümik asit (ImNaA) " elde edilmiştir. Metal iyonlarının sulu çözeltileri ImNaA ile değişik şartlarda (pH, besleme çözeltinin konsantrasyonu) muamele edilmiş ve her bir metal iyonunun sorpsiyonu için optimum parametreler tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.

6.3.1. SPE Sistemi

SPE işlemlerinde, uzunluğu 100 mm ve iç çapı 46 mm olan paslanmaz çelikten yapılmış bir kolon kullanılmıştır. Kolon, kolon fırını bölmesine yerleştirilmiş ve HPLC detektörüne ve pompasına uygun bir şekilde adapte edilebilmesi için paslanmaz çelik bağlantı elemanları kullanılmıştır. Kolon ImNaA ile doldurulmadan önce iç yüzeyine adsorbe olmuş olabilecek safsızlıkları uzaklaştırmak için kimyasal maddeler ile temizlenmiştir. Bunun için pompa yardımı ile kolondan sırasıyla deiyonize saf su – 1 mol/L NaOH çözeltisi – deiyonize saf su – 1 mol/L HCl – deiyonize saf su – etil alkol – deiyonize saf su belirli bir akış hızında geçirilmiştir. ImHA'yı kolona doldurmak için yaş doldurma tekniği tercih edilmiştir. Çünkü, bu tekniğin kuru doldurma tekniğine karşı bir dizi üstünlüğü bulunmaktadır. Bunun için ImNaA'nın deiyonize saf su ile pH 5'te bir süspansiyonu hazırlanmış ve bir şırınga aracılığıyla hümik asit boş kolona doldurulmuştur. Daha sonra 24 saat boyunca pH'sı 5 olan deiyonize saf su kolondan 1 mL/dak'lık akış hızında geçirilmiştir. Böylece ImHA şartlandırılmıştır. Metal iyonu çözeltileri HPLC pompası ile 0,25 mL/dak`lık akış hızında kolona beslenmiş ve ImNaA ile etkileşip kolondan çıkan kısım sürekli olarak HPLC UV dedektörüyle izlenmiştir. SPE işlemleri her bir metal iyonunun maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda yürütülmeye çalışılmıştır. Ancak HPLC dedektörünün maksimum dalga boyu 600nm olduğu için Cu(II) ve Ni(II) iyonları için maksimum dalga boyu olarak 595 nm ve Co için 507 nm seçilmiştir. Sıyırma basamağında, detektörün verdiği sinyaller doğrultusunda detektörden çıkan çözeltiler toplanmış ve belirli bir hacme seyreltildikten sonra AAS cihazında okutulmak üzere saklanmıştır. Yapılan

hesaplamalarda bu çözeltilerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Deneyler metal iyonlarının herhangi bir çökelek ve bulanıklık vermediği şartlarda yürütülmüştür.

SPE basamaklarının yürütüldüğü HPLC sistemi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir:



Şekil 6. 1. SPE basamaklarının yürütüldüğü sürekli SPE sisteminin şematik olarak gösterimi

SPE işlemlerinde takip edilen basamaklar aşağıda işlem sırasına göre verilmiştir:

1. Şartlandırma:

Sabit fazı tamamen Na^+ formuna dönüştürmek için 0,1 mol/L'lik $NaNO_3$ çözeltisi kolondan geçirilmiş ve bu işlem her sıyırma basamağından sonra tekrarlanmıştır. Sodyumun maksimum absorbans verdiği 302 nm dalga boyunda ImHA'nın ImNaA'ya dönüşümü izlenmiştir. Detektörde gözlenen eğri maksimum ve sabit olunca işlem durdurulmuş ve bir sonraki basamağa geçilmiştir.

2. Yıkama

Pompanın durdurulmasıyla birlikte kolonda ImNaA tanecikleri arasındaki boşluklarda katı fazla etkileşmemiş Na^+ iyonları kalır. Ayrıca; Na^+ yanında, analizin seyrini bozabilecek türler de bulunabilir. Bunları uzaklaştırmak için kolondan deiyonize saf su geçirilmiş ve detektörden işlemin gidişatı izlenmiştir. Detektörde

gözlenen eğri minimum absorbans değerine ulaşınca ve bu değerde sabitlenince işlem durdurulmuş ve sonraki basamağa geçilmiştir.

3. Besleme

Metal iyonu çözeltisi kolona beslenmiş ve işlem metalin spesifik dalga boyunda detektörden takip edilmiştir. 1. basamaktakine benzer bir eğri elde edilince işlem durdurulmuştur.

4. Yıkama

Pompanın durdurulmasıyla birlikte kolonda katı faz tanecikleri arasında kalan ve katı fazla etkileşmemiş metal iyonları ve safsızlıklar uzaklaştırılmazsa bir dizi hataya neden olur. Çünkü, eğer bu türler uzaklaştırılmazsa sıyırma basamağında kuvvetli olarak tutunmuş metal iyonları ile beraber kolonu terk edecekler ve katı fazın kuvvetli bir şekilde tuttuğu türler hakkında sağlıklı bir bilgi elde edilemeyecektir. Bu nedenle kolondan deiyonize saf su geçirilmiş ve 2. basamaktaki eğriye benzer bir eğri elde edilince işlem durdurulmuştur.

5. Sıyırma

Katı faz tarafından tutunmuş metal iyonlarını sıyırmak için 0,1 mol/L lik EDTA çözeltisi kolondan geçirilmiştir ve işlemin gidişatı detektörden sürekli olarak takip edilmiştir. Ayrıca; sıyırma işlemine başlar başlamaz detektörden çıkan çözeltiler, detektörde gözlenen pik minimum değerine ininceye kadar bir balon jojede toplandı ve bilinen bir hacme seyreltilerek AAS analizleri için saklanmıştır. Her sıyırma işleminden sonra kolondan deiyonize su geçirilmiştir.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. İmmobilize Hümik Asidin (ImHA) Elde Edilmesi

Hümik asit sulu çözeltilerde 3'ten yüksek pH'larda çözünmeye başlamaktadır. Bu şekliyle hümik asidin yüksek pH`daki sulu çözeltilerde iyon değiştirici/adsorban olarak kullanımı oldukça zordur. Fakat hümik asitteki fonksiyonel gruplar ile katı destek maddesi olan aminopropil silikadaki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilir ve sonuçta katı destek maddesi ile hümik asit arasında kimyasal bir bağ oluşur. Etkileşmelerin kuvvetli olması nedeniyle, hümik asidin çözünürlüğü önemli oranda düşürülebilir.

Katı haldeki hümik asit önce NaOH ile çözülmüş ve santrifüjlenerek çözünmeyen hümin kısmı alınmıştır. Sıvı haldeki çözünmüş hümik asit kısmının üzerine 1 mol/L lik HCl ilavesi yapılarak hümik asit çöktürülür ve santrifüjlenerek fulvik asit kısmı uzaklaştırılmış olur. Katı haldeki hümik asit üzerine 0,01 mol/L lik HCl ilavesi yapılarak yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş haldeki hümik asit üzerine, aminopropil silika ve dimetil formamit ilave edilerek 120^{o}C de 20 saat geri soğutucu da bekletilmiştir (Bulman, Szabo, 1991). Bekletilen numune santrifüjlenmiş ve dimetil formamit ile son kez yıkanarak kurutulmuştur. Hümik asitin APS üzerine immobilizasyonunun ardından elde edilen ürün dimetil formamit ve asetik anhidrit ile 8 saat karıştırılmıştır. Karıştırılan İmHA DMF ve aseton ile yıkanmıştır. Yıkanan ImHa pH sı 10 olan su ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

7.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın direk olarak kullanılmıştır. Çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır. Cu(II) metalinin NO_3^-, Ac^- ve Y^- tuzları , Ni(II) metalinin NO_3^- ve Co(II) metalinin Cl^- tuzları hazırlanmış ve pH'ları ayarlanmıştır. Metal iyonları ile yürütülen denemeler, bu iyonların hidroksitleri halinde çökelmedikleri pH aralıklarında yürütülmüştür. Metal iyonları için konsantrasyon değerleri 1.10^{-1}–1.10^{-3} mol/L aralığında hazırlanmıştır. pH değerleri Cu(II) çözeltisi için 2– 4, Ni(II) ve Co(II) için 3–6 aralıklarında hazırlanmıştır. Sıyırma işlemleri 0,1 mol/L EDTA ile gerçekleştirilmiş ve ardından 0,1 mol/L lik $NaNO_3$ çözeltisi ile

ImHA, ImNaA'ya dönüştürülmüştür. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilen analizler, kullanılan standart çözeltiler için cihazın sinyali – konsantrasyon ilişkisinin lineer olduğu (R^2 = 0,9990) şartlarda yürütülmüştür.

7.3. SPE Denemeleri

7.3.1. pH etkisi

SPE işlemlerinde pH son derece önemli bir etmendir. Katı faz tarafından tutulan metal iyonlarının miktarı ile metal iyonlarının çözelti pH'ları arasındaki ilişkiyi incelemek için her bir metal iyonu ile aynı konsantrasyonda fakat farklı pH'lardaki metal iyonu çözeltileri ile denemeler yürütülmüştür. Bu denemeler neticesinde metal iyonunun en fazla tutulduğu pH değeri tespit edilmiş ve konsantrasyon denemeleri bu pH değerinde yürütülmüştür.

Denemelerin yürütüldüğü şartlar:

Besleme Çözeltileri: 0,05 mol/L $Cu(NO_3)_2$, $Cu(Ac)_2$, $Cu(Y)Na_2$, 0,001-0,1 mol/L $Ni(NO_3)_2$, 0,001-0,1 mol/L $CoCl_2$

Pompa akış hızı: 0,25 mL/dak.

Analizlerin gözlendiği dalga boyları: Cu(II) için 595 nm,
Ni(II) için 595 nm
Co(II) için 507nm

Denemelerin yürütüldüğü pH'lar: Cu(II) için : 2, 3, 4
Ni(II) ve Co(II) için : 3, 4, 5, 6

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

Katı faz: ImNaA

7.3.2. Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek için her bir metal iyonu için daha önce belirlenen optimum pH değerlerinde, konsantrasyonları farklı metal iyonu çözeltileri ile denemeler yürütülmüştür.

Denemelerin yürütüldüğü şartlar:

Besleme Çözeltileri : Cu(II) için : 1.10^{-3}, 1.10^{-2}, 5.10^{-2}, 1.10^{-1} mol/L (pH 4)
Ni(II) için : 1.10^{-3}, 1.10^{-2}, 5.10^{-2}, 1.10^{-1} mol/L (pH:3-6)
Co(II) için : 1.10^{-3}, 1.10^{-2}, 5.10^{-2}, 1.10^{-1} mol/L (pH:3-6)

Pompa akış hızı: 0,25 mL/dak.

Analizlerin gözlendiği dalga boyları: Cu(II) için 595 nm,
Ni(II) için 595 nm
Co(II) için 507nm

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

Katı faz: ImNaA

7.3.3. Farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi

Farlı Cu(II) bileşiklerinin tutulan Cu(II) miktarına etkisini incelemek için denemeler $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ ile yürütülmüştür. Her bir bileşik için metal iyonunun çözeltideki konsantrasyonu 0,05 mol/L ve pH'sı 4 olarak alınmıştır.

Denemelerin yürütüldüğü şartlar:

Besleme çözeltileri: 0,05 mol/L $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ (pH: 4)

Pompa akış hızı: 0,25 mL/dak.

Analizlerin gözlendiği dalga boyu: 595 nm

Sıyırma Reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

Katı faz: ImNaA

7.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Her bir metal iyonu için Freundlich, Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmış ve Scatchard eğri analizleri yapılmıştır. Böylece sorpsiyonun mekanizması ile ilgili yorumlar yapılabilmiştir.

8. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMELERİ

Bu bölümde deneylerden elde ettiğimiz sonuçları verip, bunlarla ilgili yorumlar yapılmıştır. Tüm denemelere ait sonuçlar ayrı başlıklar altında incelendi ve farklı metal iyonları için benzer denemeler bir arada verilmiştir. Böylece bunların karşılaştırmasının kolay olacağı düşünülmüştür.

8.1. pH Etkisi

İyon değişimi esasına dayanan işlemlerde pH, son derece önemli bir etkendir. Çözeltideki metal iyonlarının iyon değiştiricinin aktif bölgelerine tutunması, çözeltide farklı iyonların bulunmadığı durumlarda daha kolaydır. Daha önce de belirtildiği gibi hümik asitlerde çok sayıda – COOH grubu bulunmaktadır. Bu gruplar metal iyonlarının iyon değişim mekanizmasına göre tutulacağı bölgelerdir. Karboksil gruplarına bağlı olan katyonun "yük/çap" oranı, bu grupların iyon değişim işlemlerindeki aktifliğini etkiler. H^+ iyonu yarıçapı çok küçük bir tür olduğundan, yük/çap oranı oldukça yüksektir. Bu nedenle çözelti ortamında H^+ şeklinde bir tür görmek mümkün değildir; bir veya birkaç su molekülü ile etkileşerek H_3O^+, $H_5O_2^+$ ve $H_9O_4^+$ gibi türlere dönüşür. Bunlar hidratlaşmış protonlar olup, en fazla bulunanı $H_9O_4^+$ dır (Skoog 1999). Bu nedenle daha düşük pH'larda metal iyonlarının daha az tutulmasını beklemek, iyi bir yaklaşımdır. Çünkü; pH düştükçe, ortamdaki H_3O^+ konsantrasyonu artar ve metal iyonlarıyla daha fazla rekabete girer. Fakat; ne kadar yüksek bir pH'da çalışacağımızı belirlemek zorundayız. İki olguyu dikkate almak durumundayız:

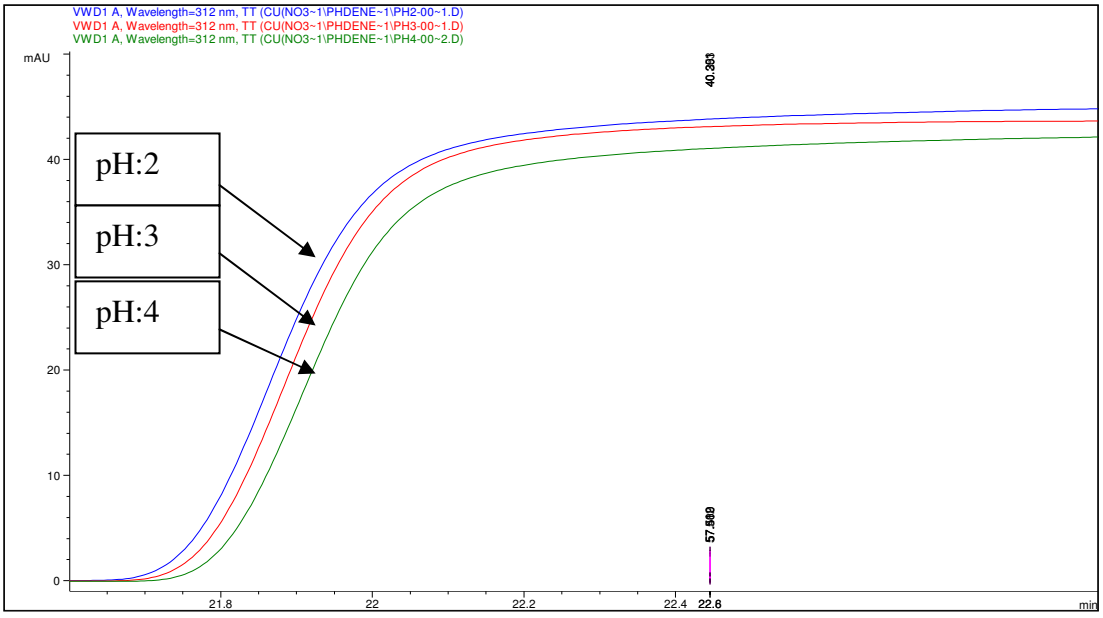
1. Metal hidroksitlerinin çökmeye başladığı pH
2. İyon değiştiricinin (ImNaA) çözündüğü pH

Metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökme pH'sını da dikkate alarak optimum bir pH belirlemek, bütün deneysel sürece yön verecek en önemli basamaklardan biridir. Bu nedenle "optimum pH" olarak; metal iyonlarının çökmediği, ImNaA'nın çözünmediği ve tutulmanın en fazla gerçekleştiği pH seçilmelidir (Yanık 2004, Gezici 2004).

8.1.1. Bakır İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi

8.1.1.1. $Cu(NO_3)_2$ tutulması

$Cu(NO_3)_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Cu(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür: Besleme çözeltisinin düşük pH değerlerinde katı faz tarafından tercih edilen başlıca tür H_3O^+ dır. Bu nedenle aktif grupların büyük bir bölümü asit formuna dönüşmektedir. Yüksek pH'larda ise hidronyum konsantrasyonu Cu(II)'nin konsantrasyonuna göre düşmekte ve görece konsantrasyonu daha fazla olan Cu(II) iyonları Na^+ iyonlarının yerine geçmektedir. Bu nedenle; yüksek pH'larda besleme eğrileri daha yayvanlaşmakta ve katı fazın toplam kapasitesi artmaktadır. Aşağıda, Cu(II) için yürütülen pH denemelerine ait besleme eğrileri verilmiştir.



Şekil 8.1. $Cu(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerine ait besleme eğrileri

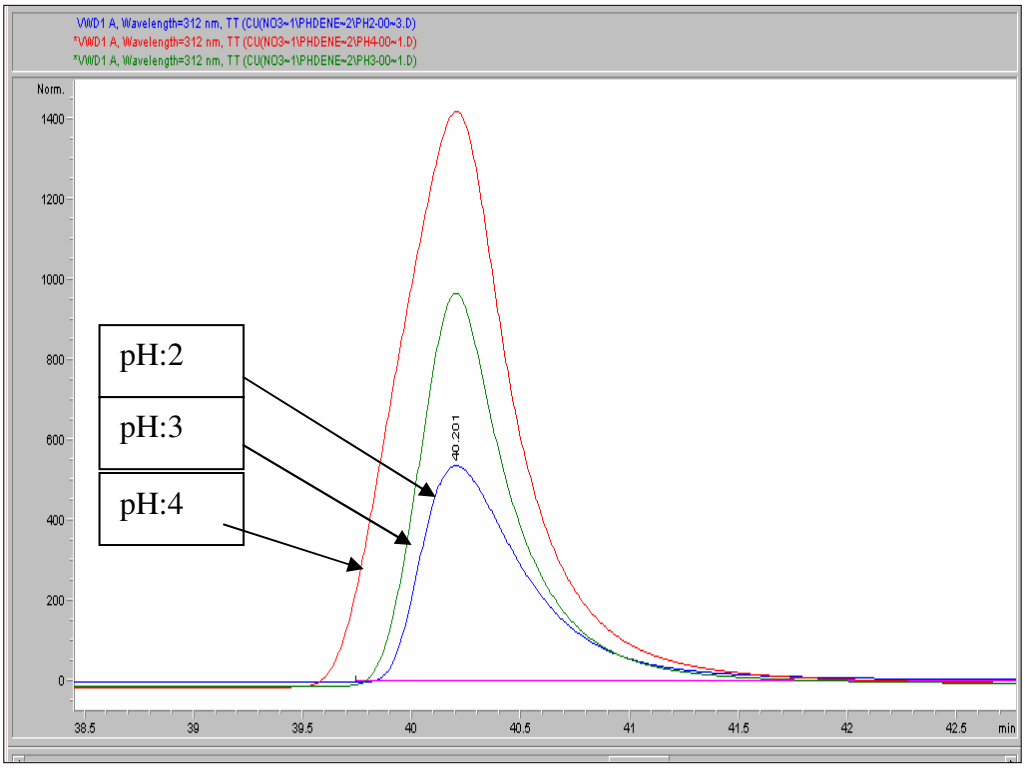
pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

Tablo 8.1. $Cu(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerleri	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,05 mol/L $Cu(NO_3)_2$	2 3 4	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA

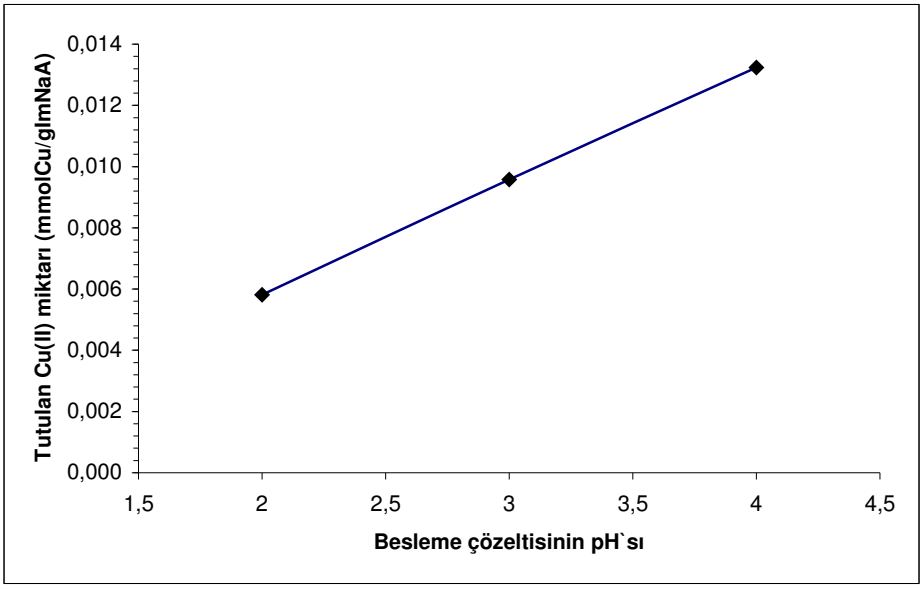
Tablo 8.2. $Cu(NO_3)_2$ için yürütülen pH etkisi denemelerinden elde edilen besleme eğrilerinin Breaktrough kapasiteleri

Beslemenin pH'sı	Breakthrough Kapasitesi mmolCu/gNaA
2	0,0236
3	0,0240
4	0,0243



Şekil 8.2. $Cu(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerine ait sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir. Sıyırma basamağında, kolonun çıkışından toplanan çözeltilerden elde edilen AAS verilerinin grafiğe geçirilmesiyle, pH ilişkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu veriler "mmolCu/gImNaA olarak verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum Cu(II) tutulması pH 4'te gerçekleşmiştir



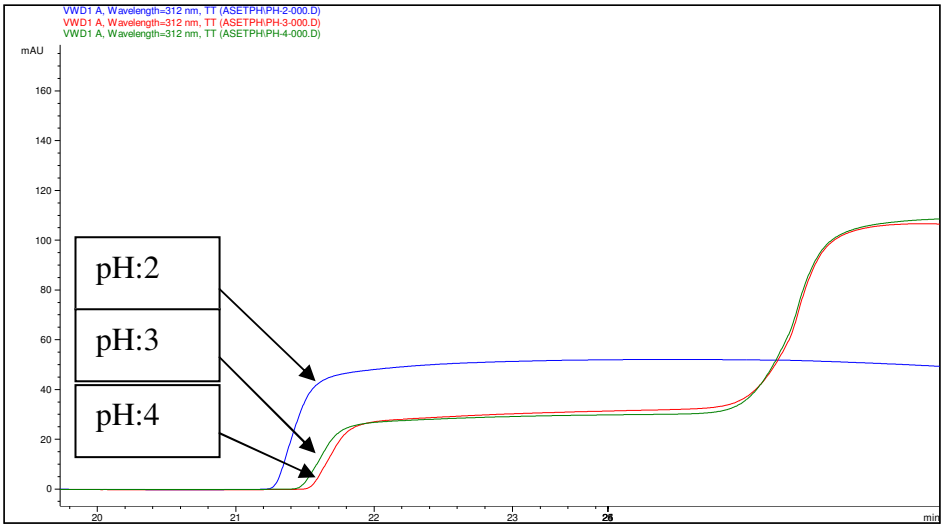
Şekil 8.3. $Cu(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Tablo 8.3. $Cu(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	2	3	4
ImHA Tarafından Tutulan Cu(II) Miktarı (mmolCu/gImNaA)*1000	5,82	9,58	13,24

8.1.1.2. $Cu(CH_3COO)_2$ tutulması

pH denemeleri için benzer bir davranış, $Cu(CH_3COO)_2$ ile yürütülen denemelerde de gözlenmiştir. Bu denemelerde de, pH'nın artışıyla tutulan Cu(II) miktarında belirgin artışlar kaydedilmiştir. $Cu(NO_3)$ için söylenen nedenler $Cu(CH_3COO)_2$ için de geçerlidir. Fakat nitrattan farklı olarak asetat tuzunda tutulan bakır miktarı artmıştır. Bunun sebebi asetat tuzunda asetattan dolayı çift kademeli bir tutunma olduğu görülmüştür. Her ikisindeki ortak nokta, pH düştükçe H_3O^+ konsantrasyonunun artması ve bu türün yük/çap oranının yüksek olması nedeniyle, düşük pH'larda ImNaA'daki aktif bölgeler tarafından tercih edilen öncelikli tür olmasıdır. Bu nedenle, en az tutulma pH 2'de gözlenmektedir. $Cu(CH_3COO)_2$ için yürütülen pH denemelerine ait besleme eğrileri aşağıda verilmiştir.

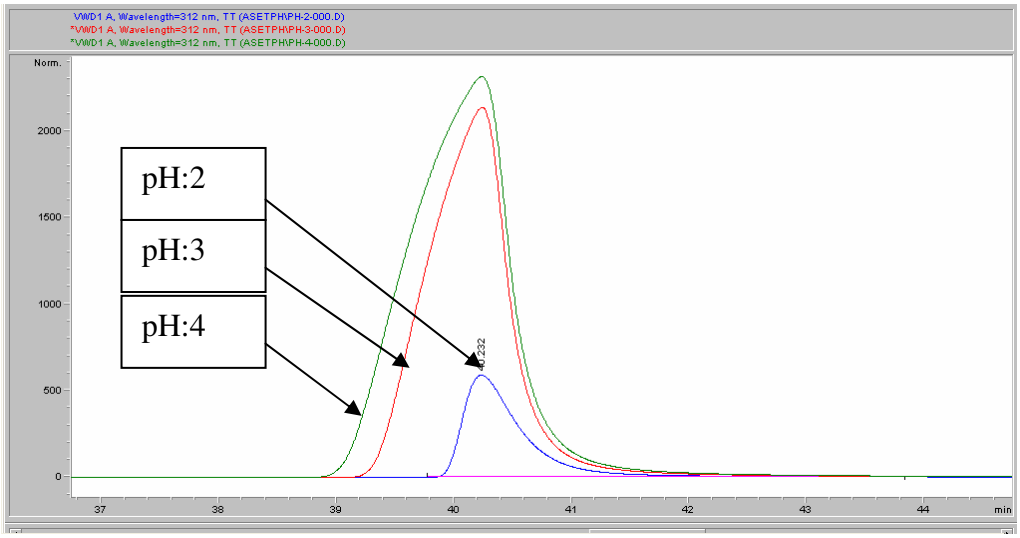


Şekil 8.4. $Cu(Ac)_2$ için pH etkisi denemelerine ait besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

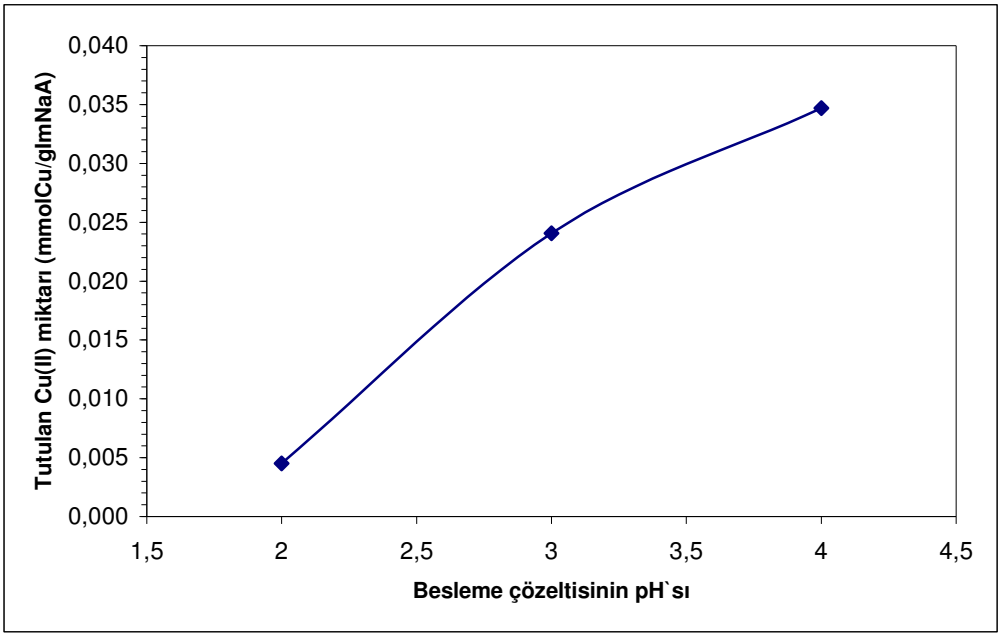
Tablo 8.4. $Cu(Ac)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerleri	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,05 mol/L $Cu(Ac)_2$	2 3 4	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.5. $Cu(Ac)_2$ için pH etkisi denemelerine ait sıyıma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Asetat tuzundan elde edilen sıyırma eğrilerinin alanları nitrat tuzundan elde edilen sıyırma eğrilerinin alanlarından fazla olduğu görülmektedir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir. Sıyırma basamağında, kolonun çıkışından toplanan çözeltilerden elde edilen AAS verilerinin grafiğe geçirilmesiyle, pH ilişkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu veriler "mmolCu/gImNaA olarak verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum Cu(II) tutulması pH 4'te gerçekleşmiştir



Şekil 8.6. $Cu(Ac)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

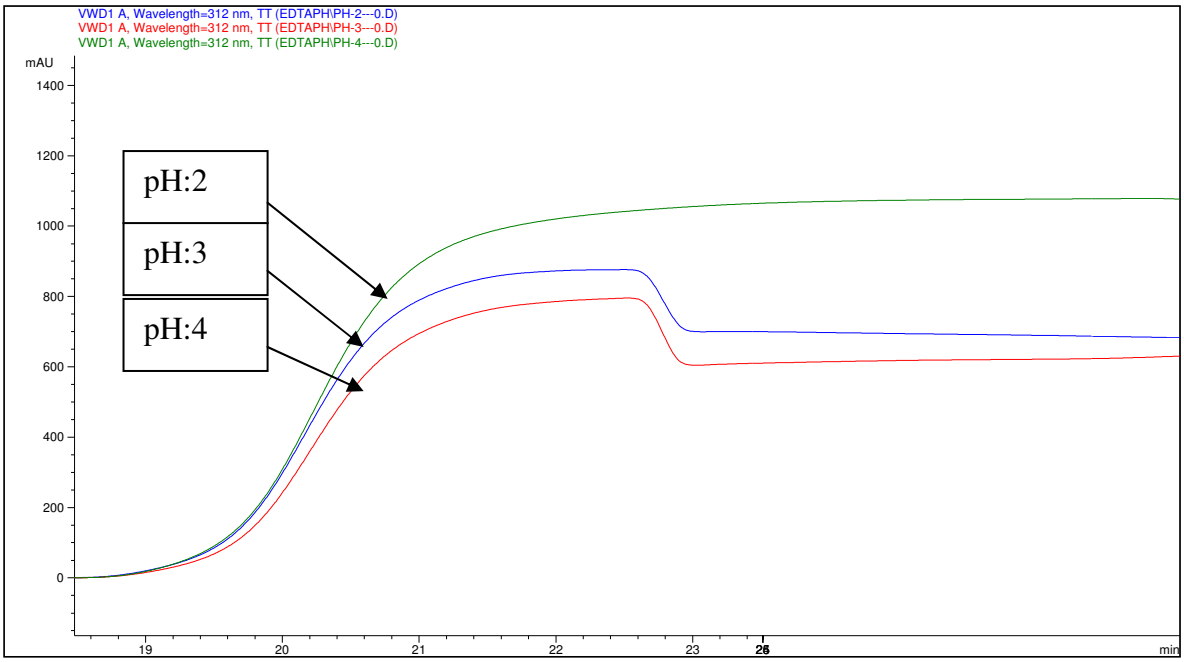
Tablo 8.5. $Cu(Ac)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	2	3	4
ImHA Tarafından Tutulan Cu(II) Miktarı (mmolCu/gImNaA)*1000	4,50	24,06	34,70

I.1.1.1 8.1.1.3. $CuYNa_2$ tutulması

pH denemeleri için farklı davranış, $CuYNa_2$ ile yürütülen denemelerde gözlenmiştir. Bu denemelerde, pH'nın artışıyla tutulan Cu(II) miktarında belirgin bir azalma kaydedilmiştir. $Cu(NO_3)$ ve $Cu(CH_3COO)_2$ için söylenenler $CuYNa_2$ için geçerli değildir. Çünkü pH artmasıyla Cu(II) tutulması azalmıştır. Bunun sebebi EDTA tuzunun pH sı arttıkça Cu-EDTA kompleksi kararlı hale dönüşmekte ve yarışmalı bir tutunma gerçekleştiği için EDTA ve ImNaA arasındaki yarışmayı EDTA kazanmaktadır. Geçiş metallerinin ligantlarla olan komplekslerinin kararlılığı yüksek pH aralıklarında artmaktadır. Burada en önemli nokta, pH arttıkça α_4 değerinden dolayı Y^{-4} konsantrasyonunun artması yüksek pH'larda ImNaA'daki

aktif bölgeler tarafından tutulması beklenen Cu(II) iyonlarının, ImNaA yerine EDTA ile olan kompleksini tercih etmesindendir. Bu nedenle, en az tutulma pH 4'de gözlenmektedir. $CuYNa_2$ için yürütülen pH denemelerine ait besleme eğrileri aşağıda verilmiştir.

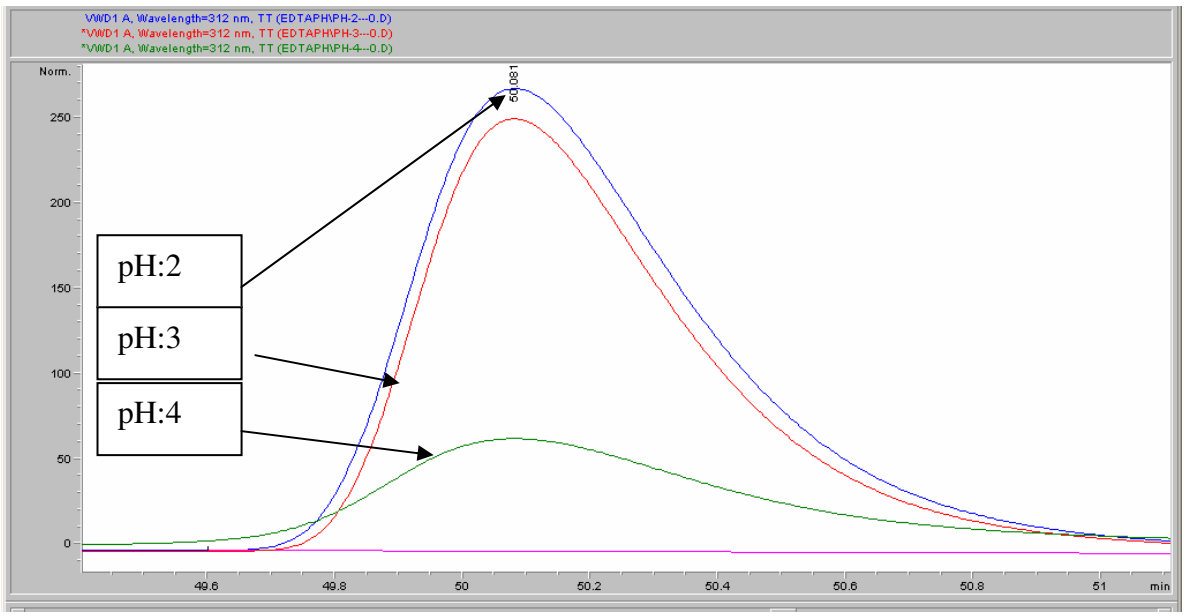


Şekil 8.7. CuY^{-2} için pH etkisi denemelerine ait besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

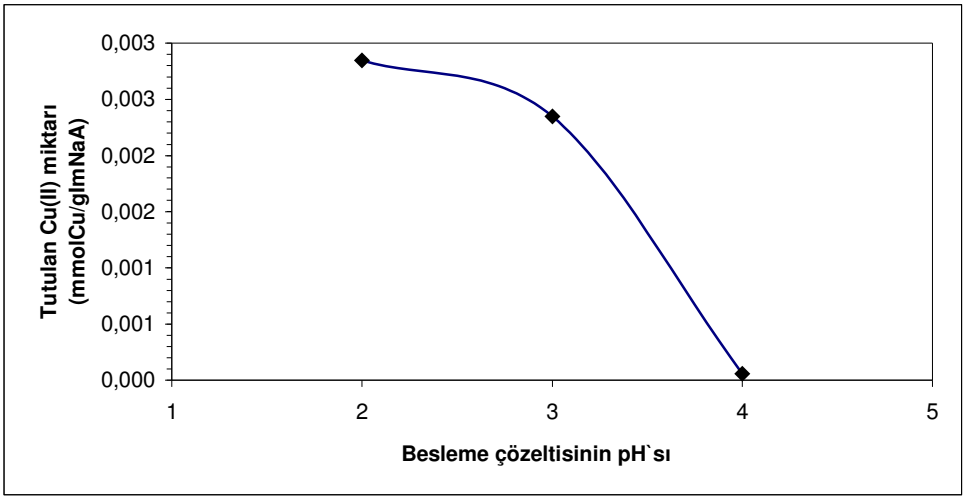
Tablo 8.6. CuY^{-2} için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerleri	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,05 mol/L CuY^{-2}	2 3 4	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.8. CuY^{-2} için pH etkisi denemelerine ait sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen azalış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir. Sıyırma basamağında, kolonun çıkışından toplanan çözeltilerden elde edilen AAS verilerinin grafiğe geçirilmesiyle, pH ilişkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu veriler "mmolCu/gImNaA olarak verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum Cu(II) tutulması pH 2'te gerçekleşmiştir.



Şekil 8.9. CuY^{-2} için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

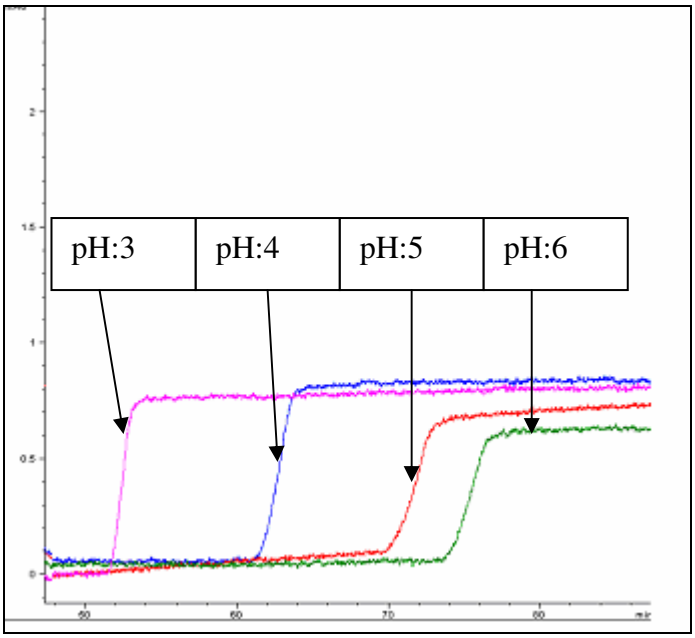
Tablo 8.7. CuY^{-2} için pH etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	2	3	4
ImHA Tarafından Tutulan Cu(II) Miktarı (mmolCu/gNaA)*1000	2,85	2,35	0,06

8.1.2. Nikel İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi

8.1.2.1. Konsantrasyonu 0,001 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması

$Ni(NO_3)_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Ni(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür: Besleme çözeltisinin düşük pH değerlerinde katı faz tarafından tercih edilen başlıca tür H_3O^+ dır. Bu nedenle aktif grupların büyük bir bölümü asit formuna dönüşmektedir. Yüksek pH'larda ise hidronyum konsantrasyonu Ni(II)'nin konsantrasyonuna göre düşmekte ve görece konsantrasyonu daha fazla olan Ni(II) iyonları Na^+ iyonlarının yerine geçmektedir. Bu nedenle; yüksek pH'larda besleme eğrileri daha yayvanlaşmakta ve katı fazın toplam kapasitesi artmaktadır. Aşağıda, Ni(II) için yürütülen pH denemelerine ait besleme eğrileri verilmiştir.

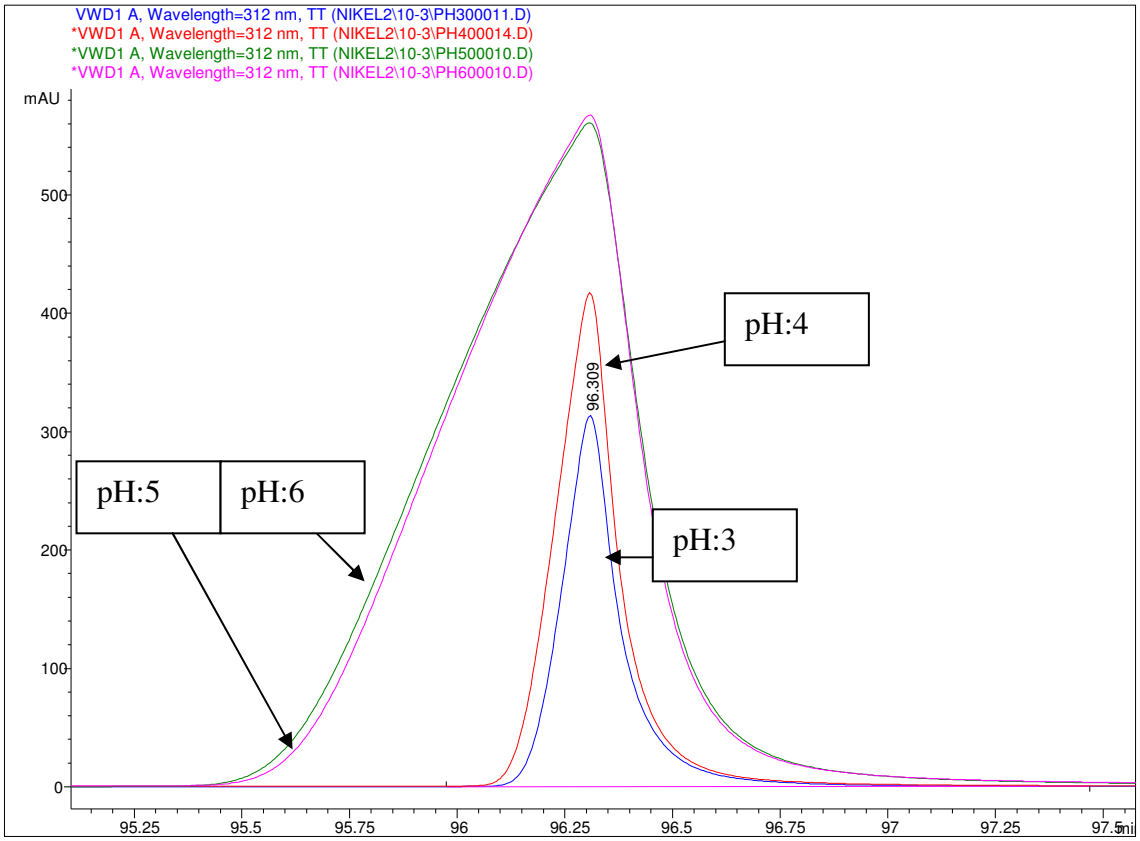


Şekil 8.10. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerine ait besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

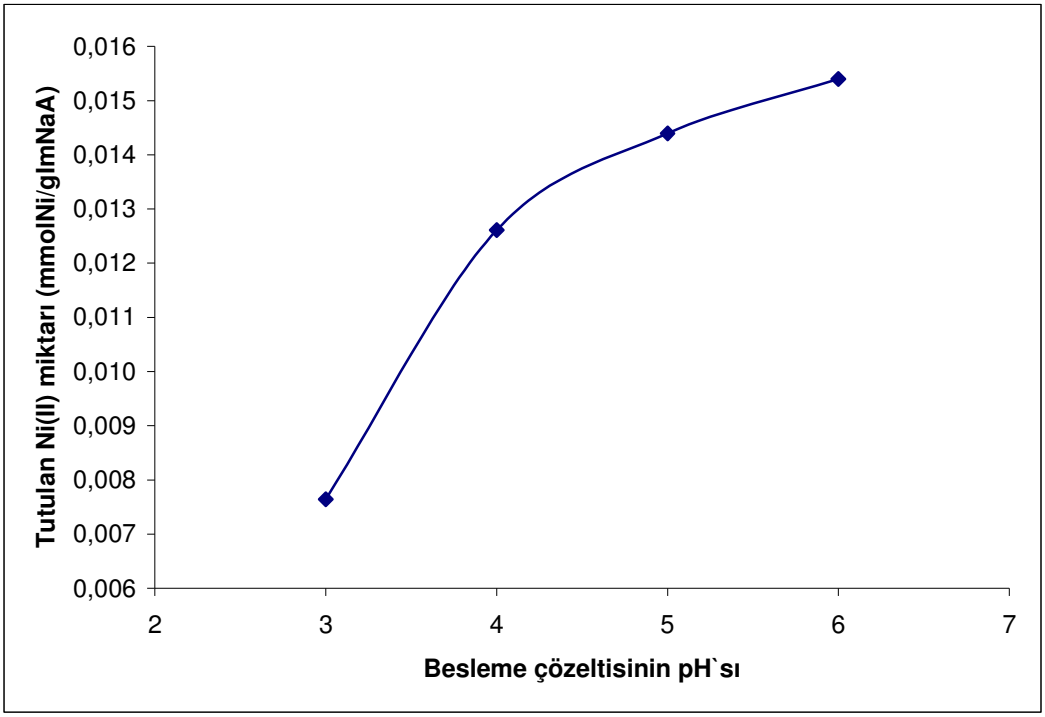
Tablo 8.8. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,001 mol/L $Ni(NO_3)_2$	3 4 5 6	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.11. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerine ait sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir. Sıyırma basamağında, kolonun çıkışından toplanan çözeltilerden elde edilen AAS verilerinin grafiğe geçirilmesiyle, pH ilişkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu veriler "mmolNi/gImNaA olarak verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum Ni(II) tutulması pH 6'da gerçekleşmiştir.



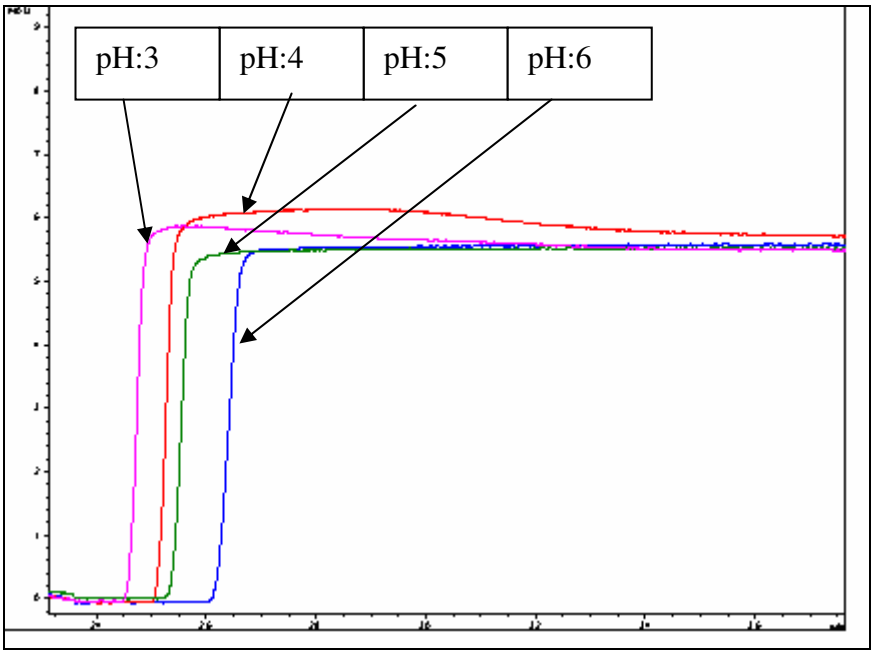
Şekil 8.12. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Tablo 8.9. 0,001 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	7,65	12,61	14,40	15,40

8.1.2.2. Konsantrasyonu 0,01 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması

$Ni(NO_3)_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Ni(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

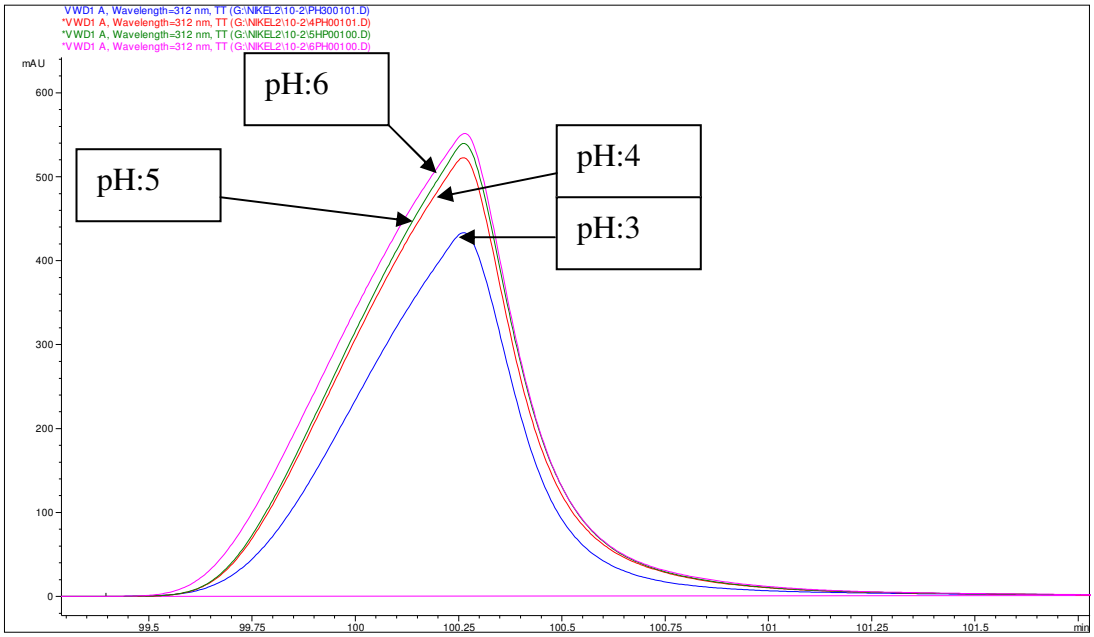


Şekil 8.13. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

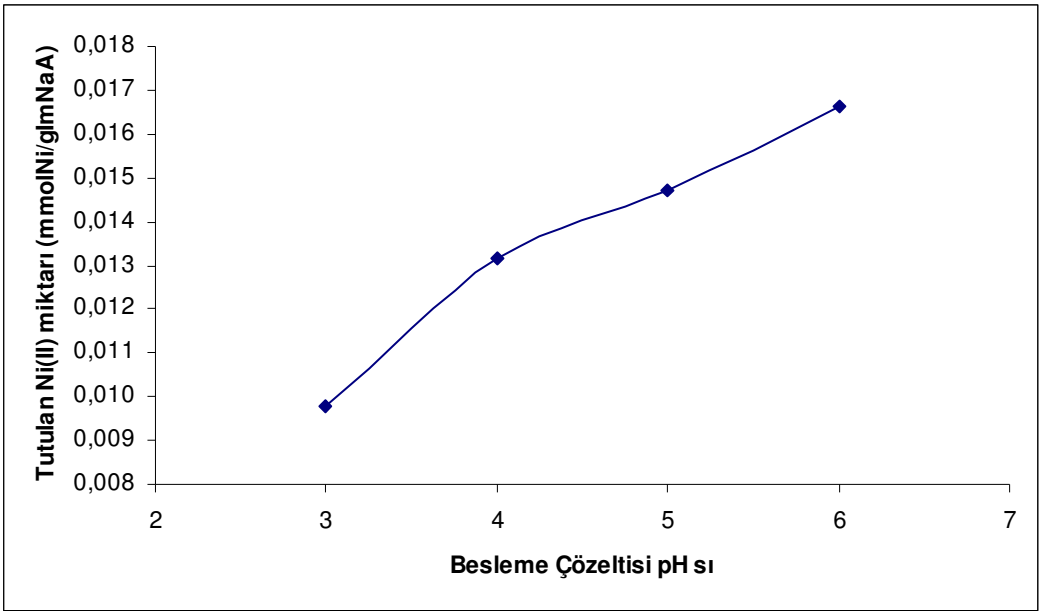
Tablo 8.10. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,01 mol/L $Ni(NO_3)_2$	3 4 5 6	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.14. 0, 01 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



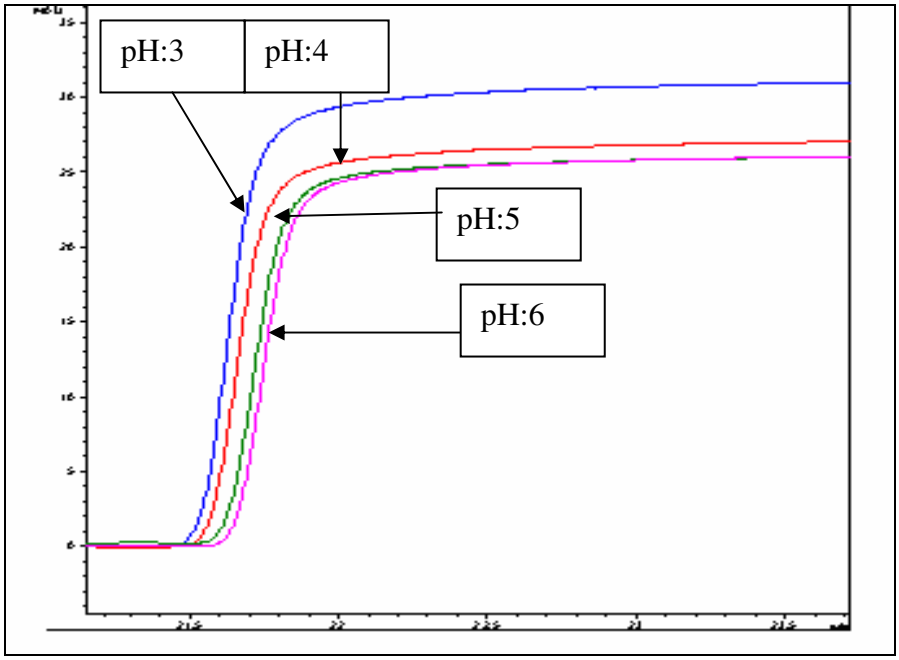
Şekil 8.15. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Tablo 8.11. 0,01 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	9,79	13,17	14,73	16,627

8.1.2.3. Konsantrasyonu 0,05 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması

$Ni(NO_3)_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Ni(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

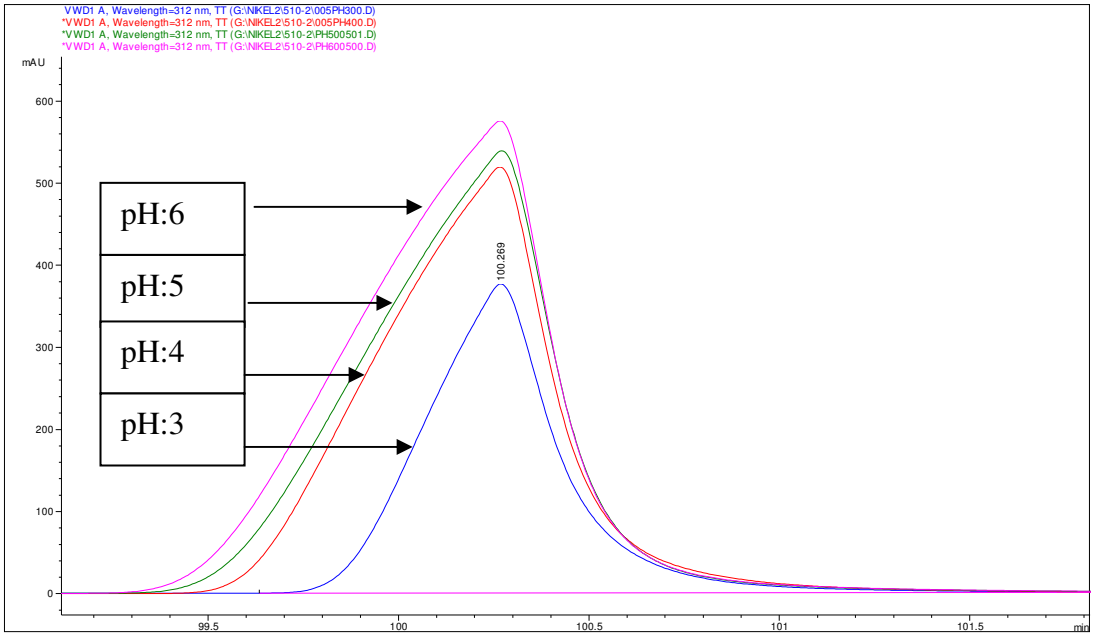


Şekil 8.16. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

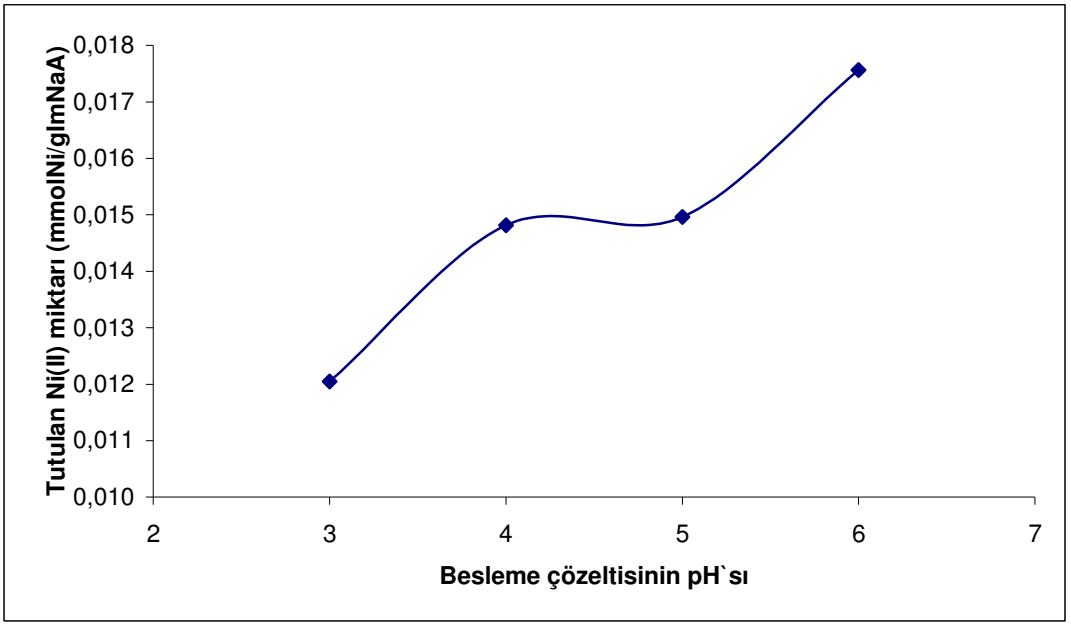
Tablo 8.12. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,05 mol/L $Ni(NO_3)_2$	3 4 5 6	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.17. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



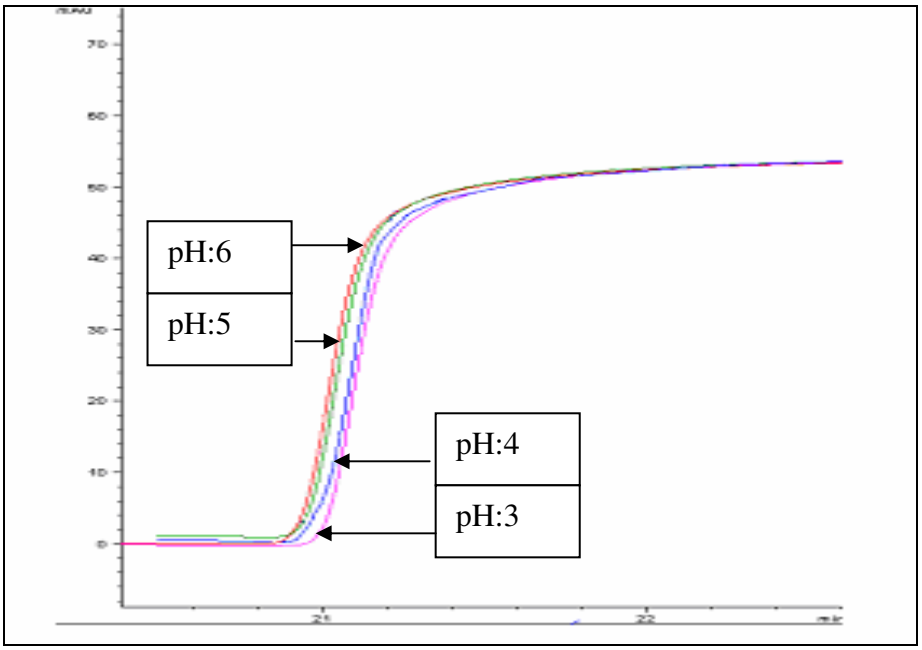
Şekil 8.18. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Tablo 8.13. 0,05 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	12,05	14,82	14,96	17,56

8.1.2.4. Konsantrasyonu 0,1 mol/L olan Nikel iyonlarının tutulması

$Ni(NO_3)_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Ni(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

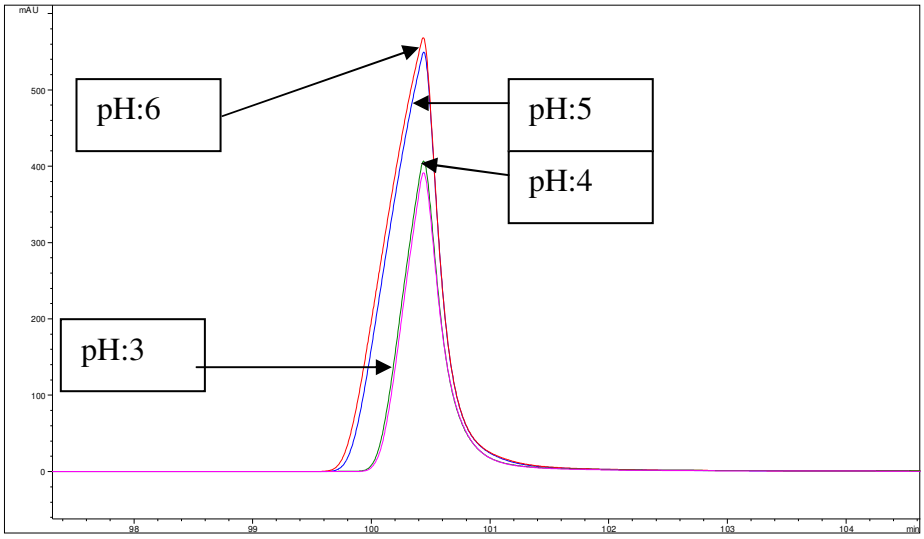


Şekil 8.19. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

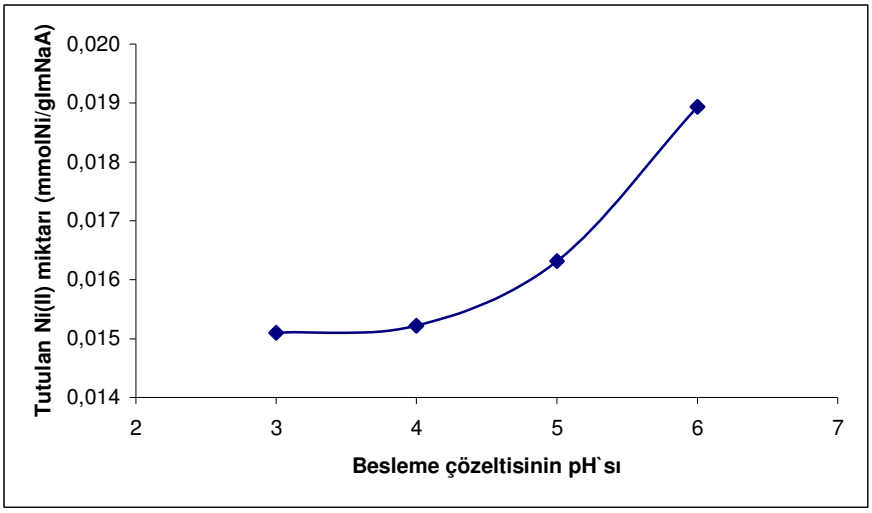
Tablo 8.14. 0,1 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,1 mol/L $Ni(NO_3)_2$	3 4 5 6	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.20. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



Şekil 8. 21. 0, 1 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

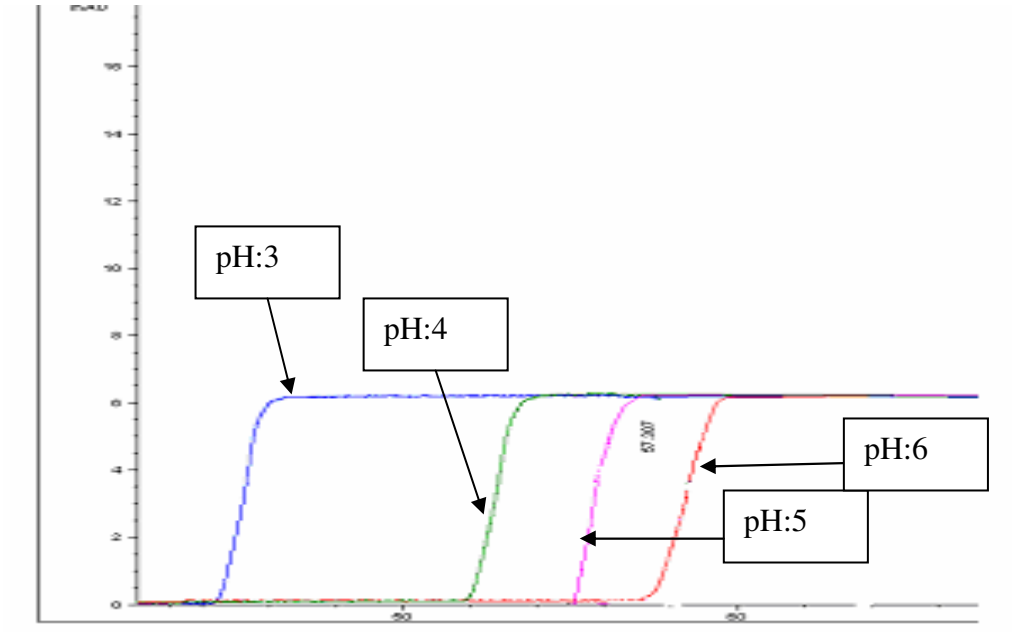
Tablo 8.15. 0,1 M $Ni(NO_3)_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	15,10	15,22	16,32	18,94

8.1.3. Kobalt İyonlarının Tutulmasına pH nın Etkisi

8.1.3.1. Konsantrasyonu 0,001 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması

$CoCl_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Co(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür: Besleme çözeltisinin düşük pH değerlerinde katı faz tarafından tercih edilen başlıca tür H_3O^+ dır. Bu nedenle aktif grupların büyük bir bölümü asit formuna dönüşmektedir. Yüksek pH'larda ise hidronyum konsantrasyonu Co(II)'nin konsantrasyonuna göre düşmekte ve görece konsantrasyonu daha fazla olan Co(II) iyonları Na^+ iyonlarının yerine geçmektedir. Bu nedenle; yüksek pH'larda besleme eğrileri daha yayvanlaşmakta ve katı fazın toplam kapasitesi artmaktadır. Aşağıda, Co(II) için yürütülen pH denemelerine ait besleme eğrileri verilmiştir.



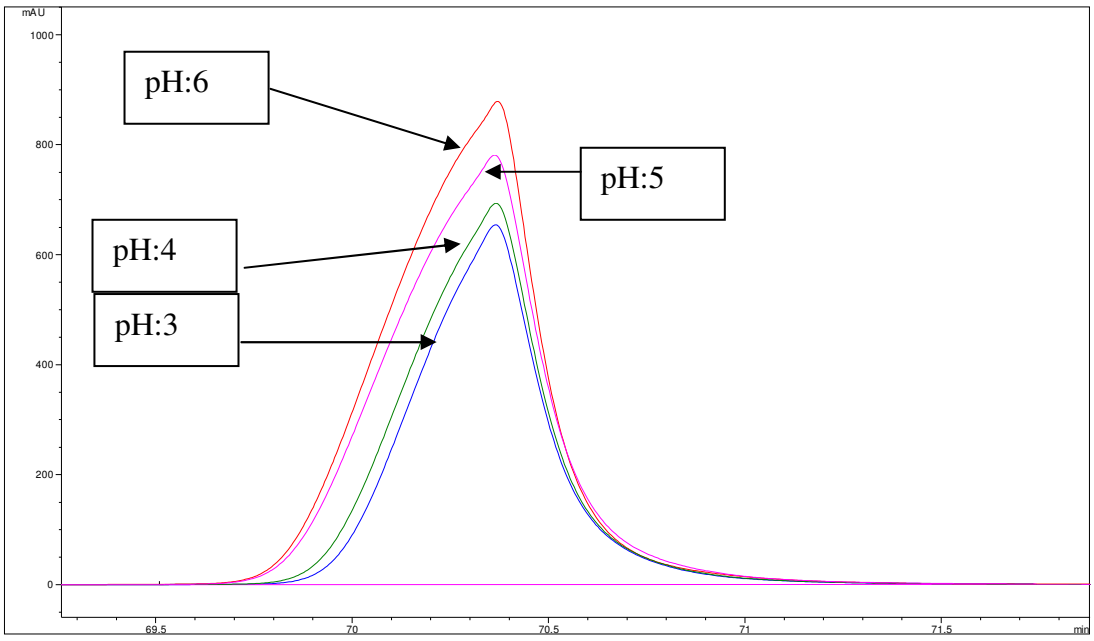
Şekil 8.22. 0,001 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

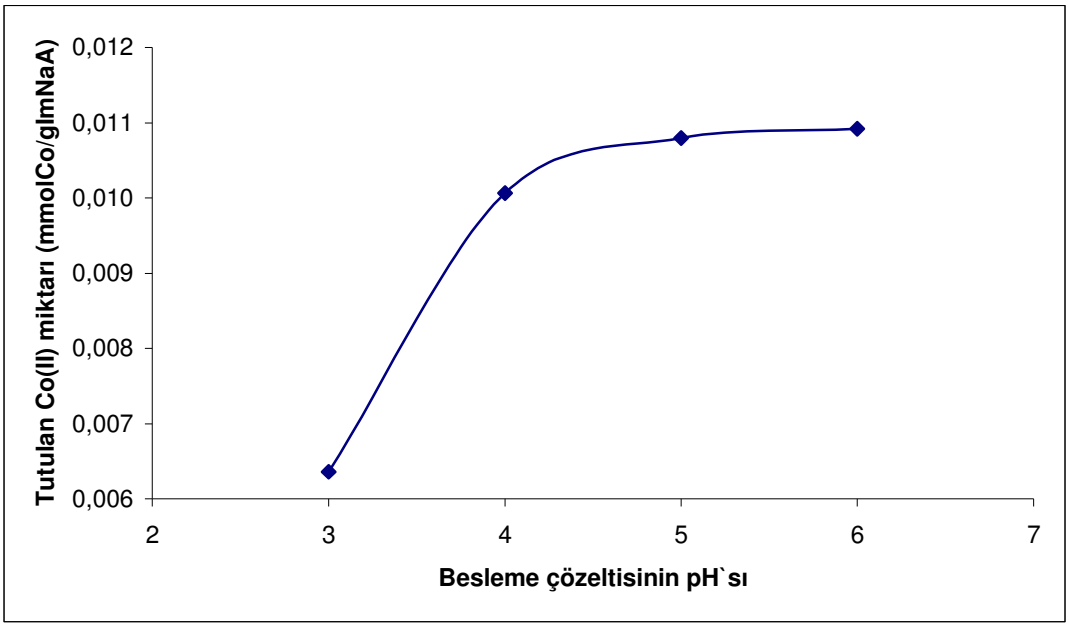
Tablo 8.16. 0,001 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,001 mol/L $CoCl_2$	3 4 5 6	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir. Sıyırma basamağında, kolonun çıkışından toplanan çözeltilerden elde edilen AAS verilerinin grafiğe geçirilmesiyle, pH ilişkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu veriler "mmolCo/gImNaA olarak verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum Co(II) tutulması pH 6'da gerçekleşmiştir



Şekil 8.23. 0,001 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri



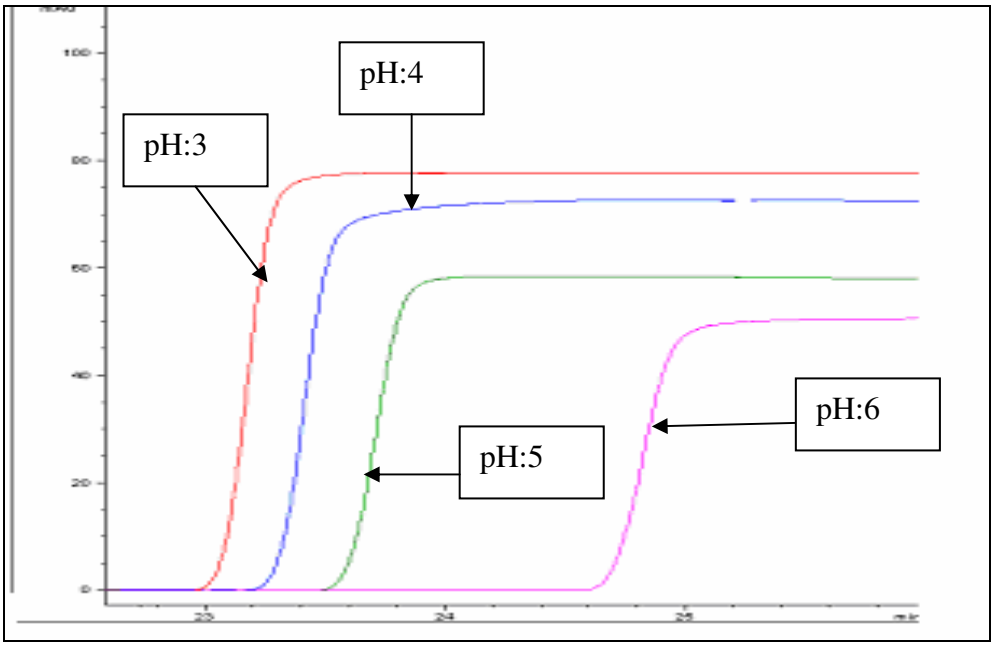
Şekil 8.24. 0,001 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.17. 0,001 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	6,36	10,06	10,80	10,92

8.1.3.2. Konsantrasyonu 0,01 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması

$CoCl_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Co(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

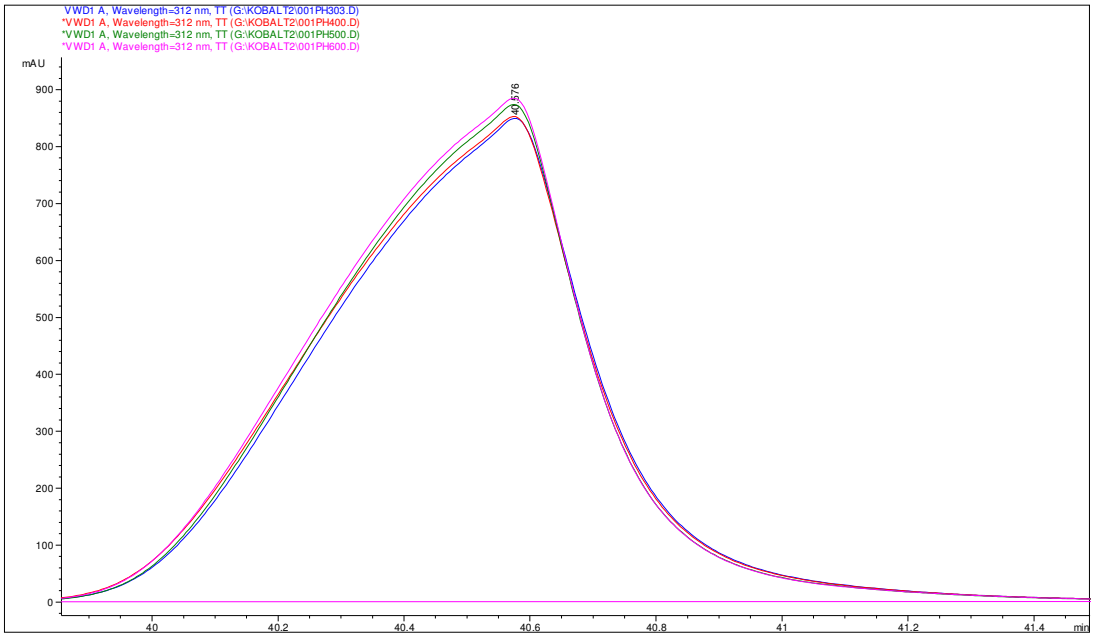


Şekil 8.25. 0,01 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

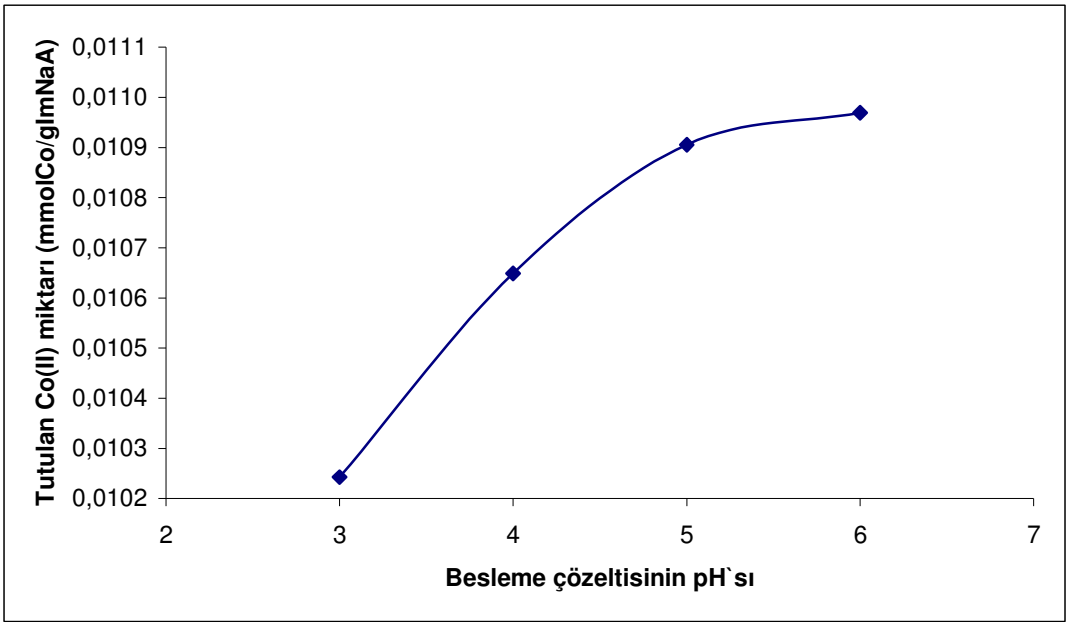
Tablo 8.17. 0,01 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,01 mol/L $CoCl_2$	3 4 5 6	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.26. 0,01 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



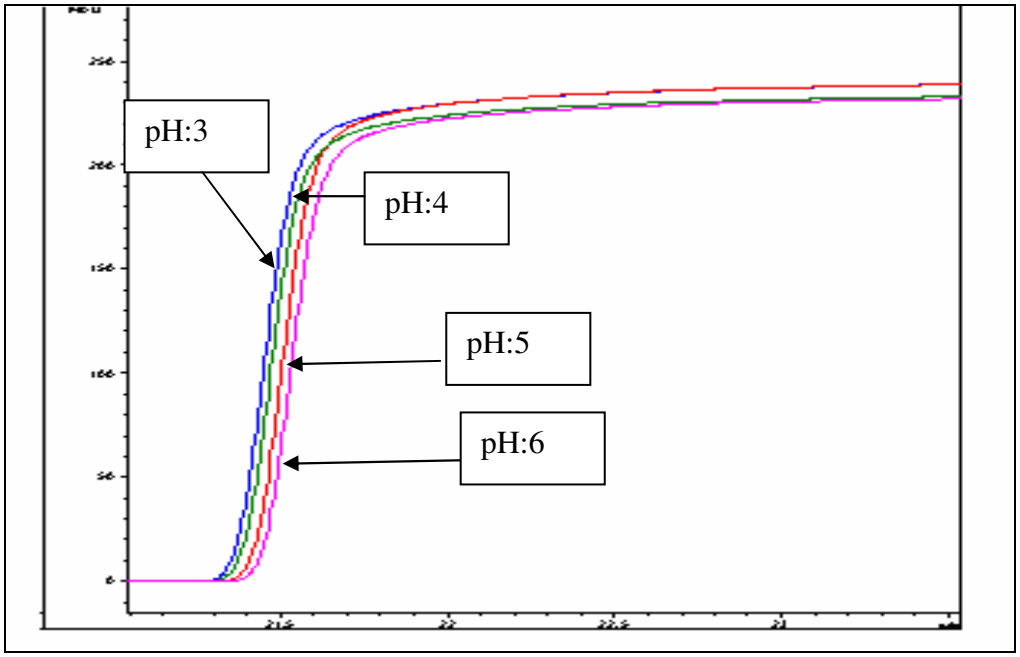
Şekil 8.27. 0,01 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.18. 0,01 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,24	10,65	10,91	10,97

8.1.3.3. Konsantrasyonu 0,05 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması

$CoCl_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Co(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

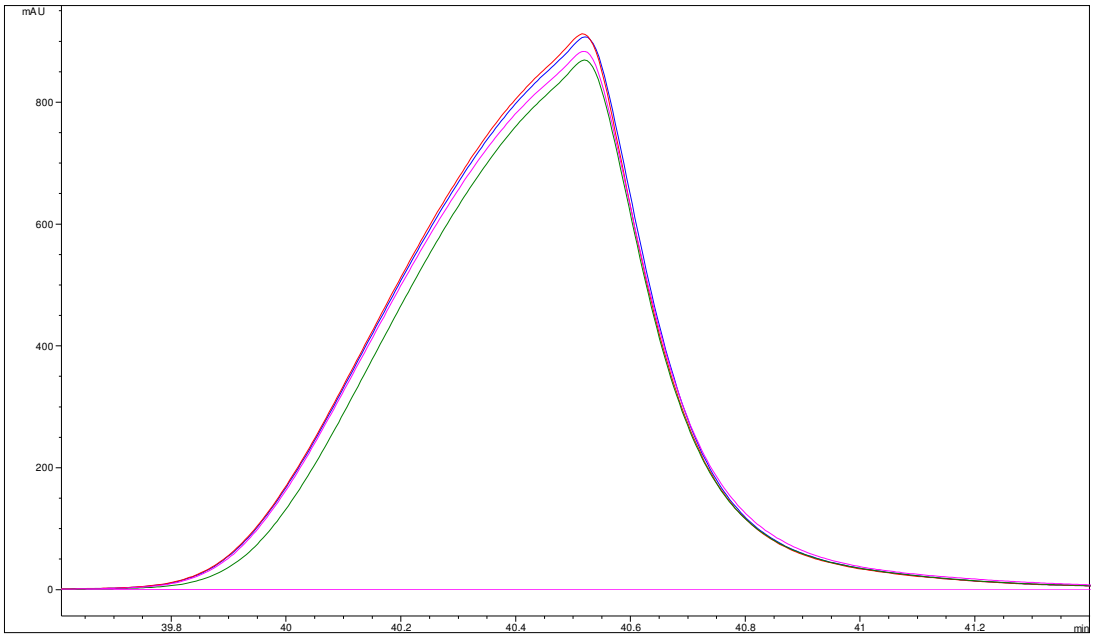


Şekil 8.28. 0,05 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

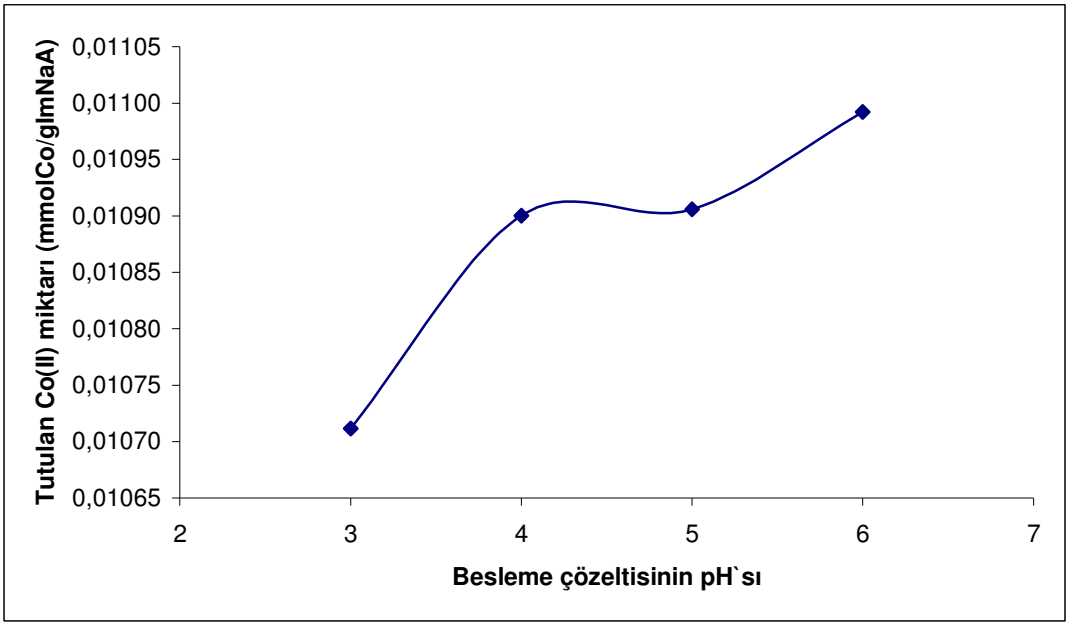
Tablo 8.19. 0,05 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,05 mol/L $CoCl_2$	3 4 5 6	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.29. 0,05 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



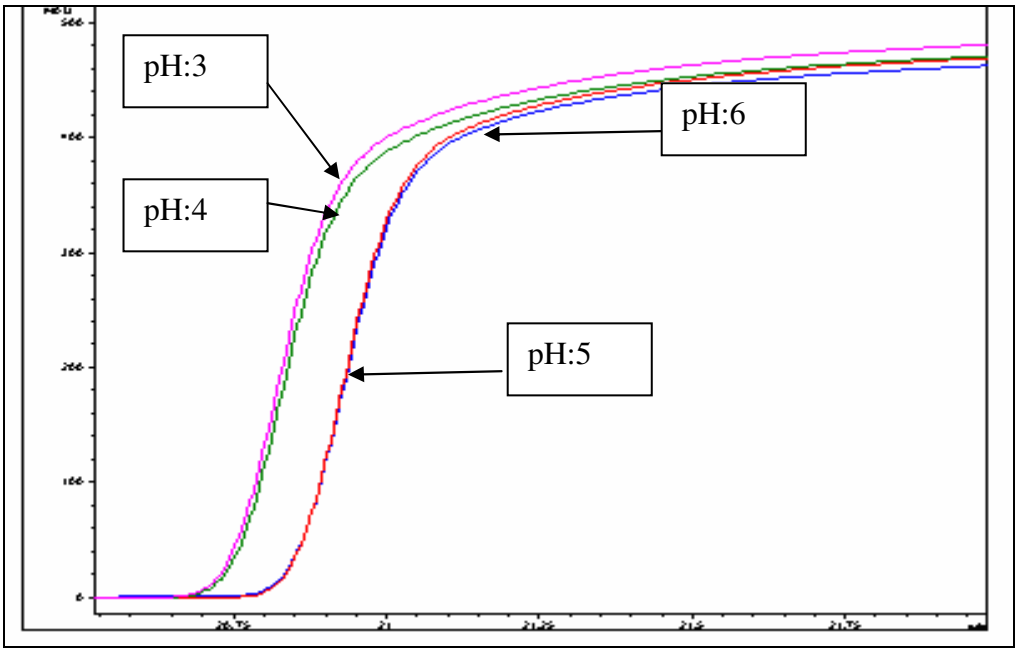
Şekil 8.30. 0,05 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.20. 0,05 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,72	10,90	10,91	10,99

8.1.3.4. Konsantrasyonu 0,1 mol/L olan Kobalt iyonlarının tutulması

$CoCl_2$ ile yürütülen pH denemelerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Co(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. Besleme eğrilerine baktığımız zaman, besleme çözeltisinin pH'sı düştükçe eğrilerin daha keskin bir çıkış yaptıklarını ve breakthrough kapasitelerinin düştüğünü görüyoruz.

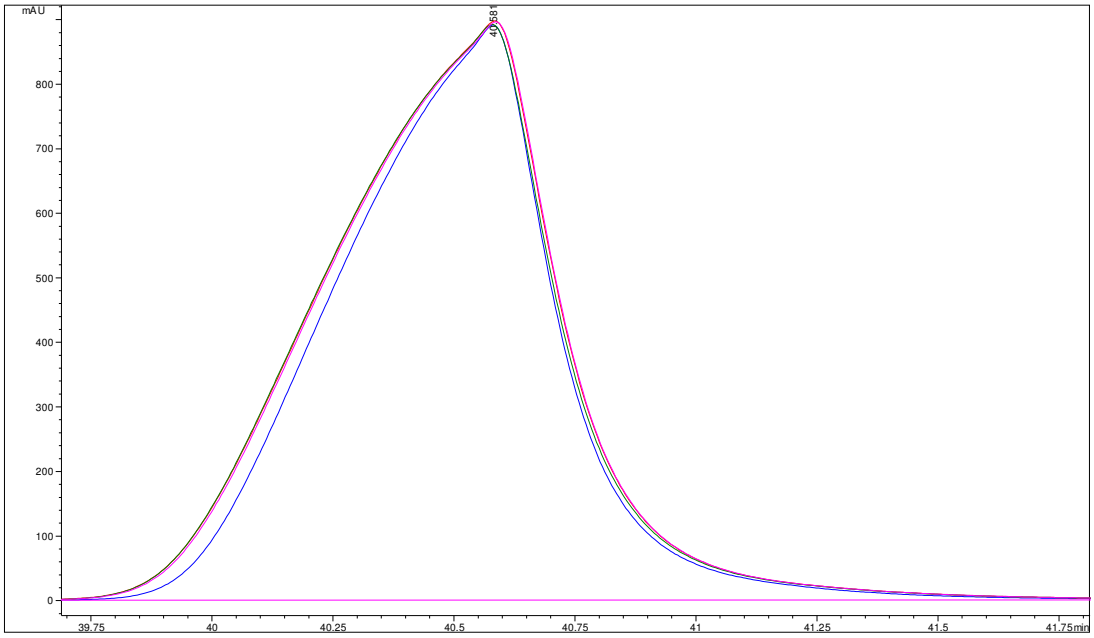


Şekil 8.31. 0, 1 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde besleme eğrileri

pH denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

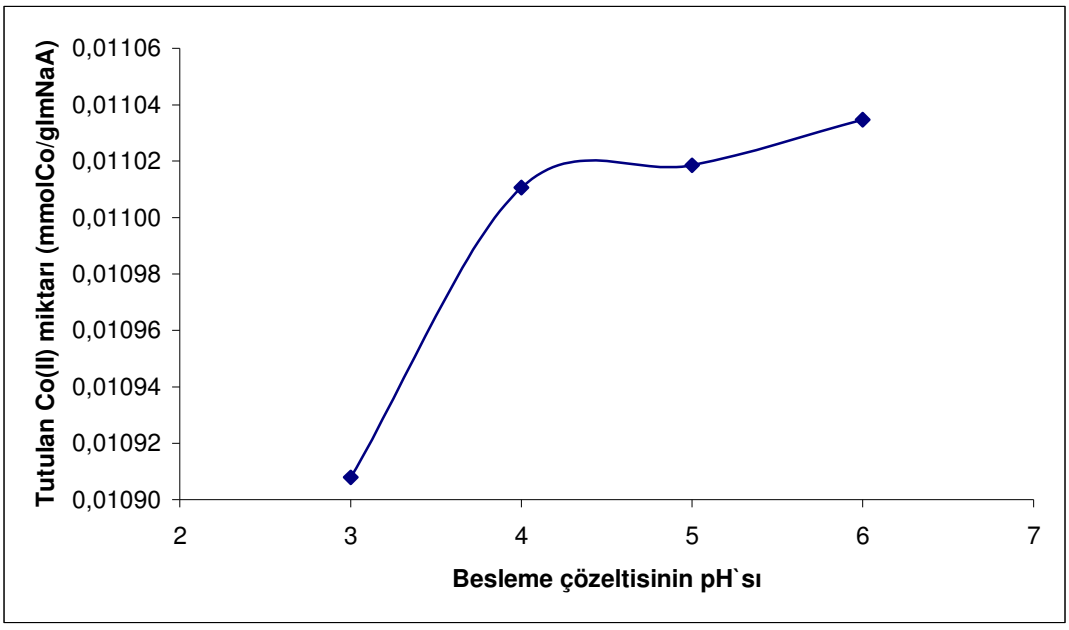
Tablo 8.21. 0,1 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin pH Değerler	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
0,1 mol/L $CoCl_2$	3 4 5 6	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImHA



Şekil 8.32. 0,1 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Sıyırma basamağında detektörden elde edilen sıyırma eğrileri yukarıda verilmiştir. pH'nın artmasıyla piklerin altında kalan alanda gözlenen artış oldukça belirgindir. Piklerin tepe noktaları, x – ekseninde hemen hemen aynı değere karşılık gelmektedir.



Şekil 8.33. 0,1 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.22. 0,1 M $CoCl_2$ için pH etkisi denemelerinde Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin pH Değeri	3	4	5	6
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,91	11,01	11,02	11,04

8.2. Konsantrasyon Etkisi

Her bir metal iyonu için belirlenen pH değerlerinde konsantrasyon denemeleri yürütülmüştür. Elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, katı faz tarafından tutulan madde miktarının da artması beklenir. Aşağıda her bir metal iyonu için konsantrasyon denemeleri verilmiştir. Bu denemelerde, ana çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla, tutulan iyon miktarının da artması beklenmektedir. Çünkü; konsantrasyonun artması, aktif bölgelere ulaşabilme ihtimalini arttırmakta ve

$$n\,Na^{+}A^{-} + M^{+n} \rightleftharpoons n\,Na^{+} + M(A)_n$$

dengesinin sağa doğru kaymasına neden olmaktadır

8.2.1. Bakır İyonlarının Tutulmasına Konsantrasyonun Etkisi

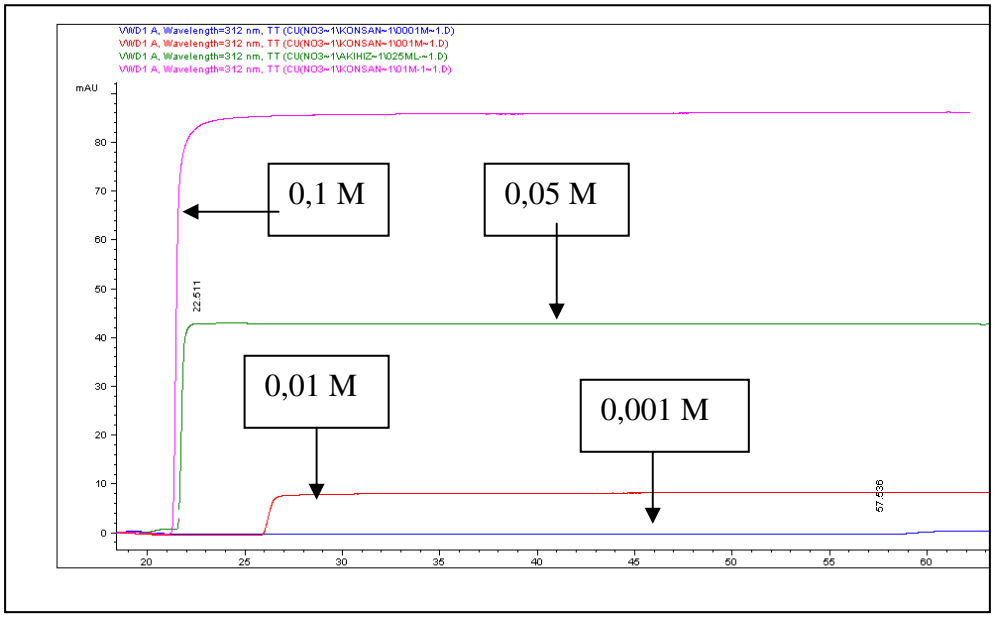
8.2.1.1. $Cu(NO_3)_2$ tutulması

Cu(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Cu(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Cu(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Cu(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden

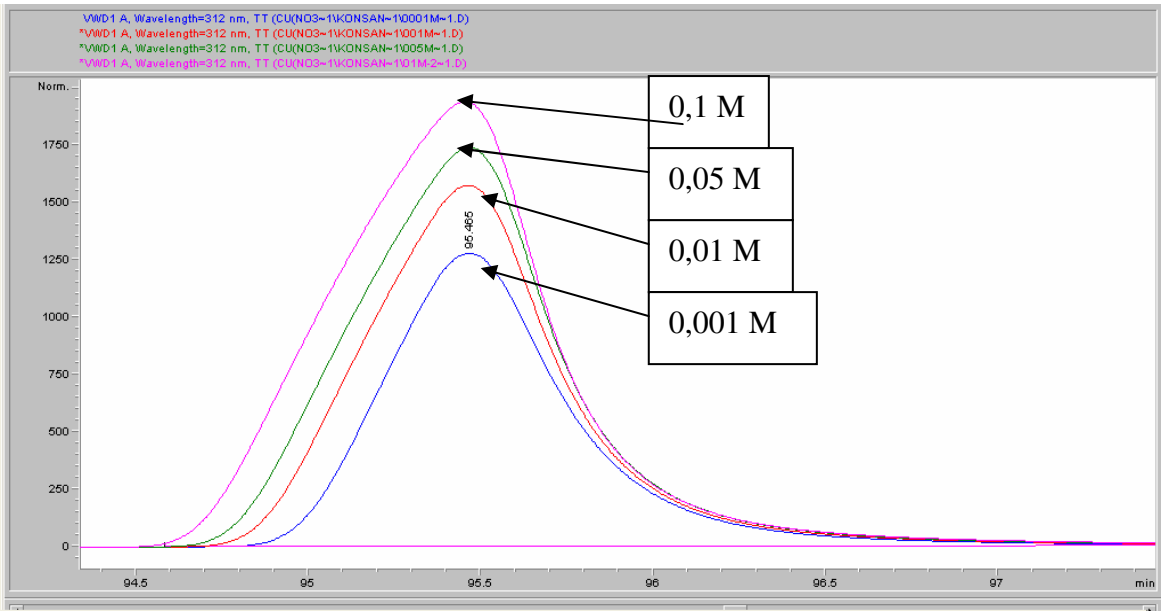
elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Cu(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Cu(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).

Tablo 8.23. $Cu(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
pH: 4 $Cu(NO_3)_2$	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



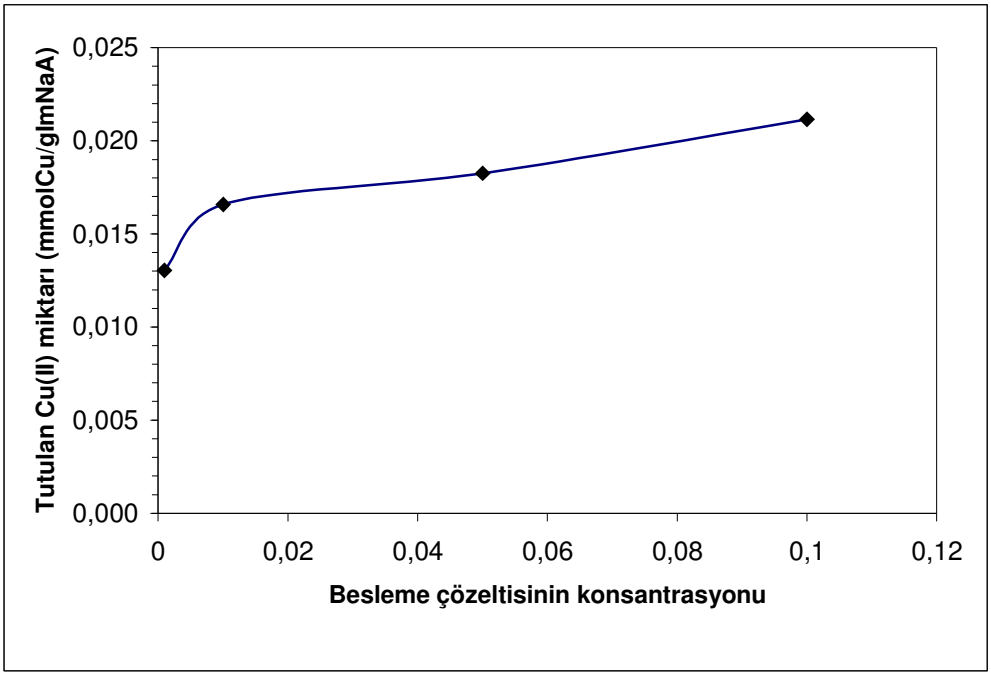
Şekil 8.34. $Cu(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrisi



Şekil 8.35. $Cu(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrisi

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür:

Kesikli SPE sistemlerinde katı madde metal iyonu çözeltisi ile belirli bir süre karıştırılır ve sıvı fazdan katı faza madde transferi gerçekleşir. Bir süre sonra, dinamik denge oluşur ve birim zamanda katı faza geçen madde miktarı ile sıvı faza geçen madde miktarı eşitlenir. Sürekli SPE sistemlerinde ise katı faz sürekli olarak taze çözelti ile etkileştiğinden, madde geçişi devamlı katı faza doğrudur. Denge, katı fazın ana çözeltiden artık madde transfer edemediği noktada gerçekleşir. Fakat, bu denge statik bir denge olup, katı fazdan sıvı faza madde geçişi olmadığı gibi, sıvı fazdan da katı faza madde geçişi olmaz. Katı faz denge anına kadar tuttuğu türleri muhafaza eder. Derişik çözeltilerde daha fazla tutulmanın gözlenmesinin nedeni, katı faz ile sıvı faz arasındaki statik dengenin gerçekleştiği konsantrasyon eşiğinin daha yüksek olmasıdır. Yani, konsantrasyon arttıkça katı faz daha fazla madde tutmaya zorlanır. Ayrıca istatistiksel olarak da daha derişik çözeltilerde tutulmanın daha fazla olması beklenir. Çünkü; birim zamanda katı fazın aktif bölgeleri ile etkileşmeye giren tür sayısı, seyreltik çözeltilere göre daha fazladır (Gezici 2004).



Şekil 8.36. $Cu(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

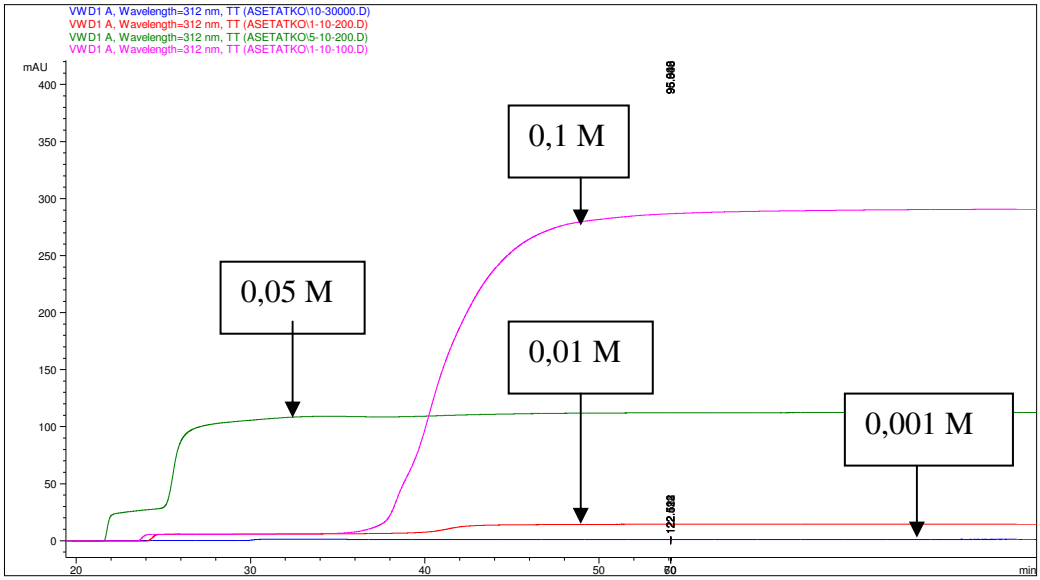
Tablo 8.24. $Cu(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImNaA Tarafından Tutulan $Cu(NO_3)_2$ Miktarı (mmolCu/gImNaA)*1000	13,05	16,57	18,25	21,16

8.2.1.2. $Cu(CH_3COO)_2$ tutulması

$Cu(CH_3COO)_2$ için konsantrasyon denemelerine ait besleme eğrileri de $Cu(NO_3)_2$'deki duruma benzer bir durum sergilemiştir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Cu(II) miktarı da artmıştır. En fazla tutulma 0,1 mol/L'lik Cu(II) konsantrasyonunda gözlenmiştir. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma

eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelmektedir.

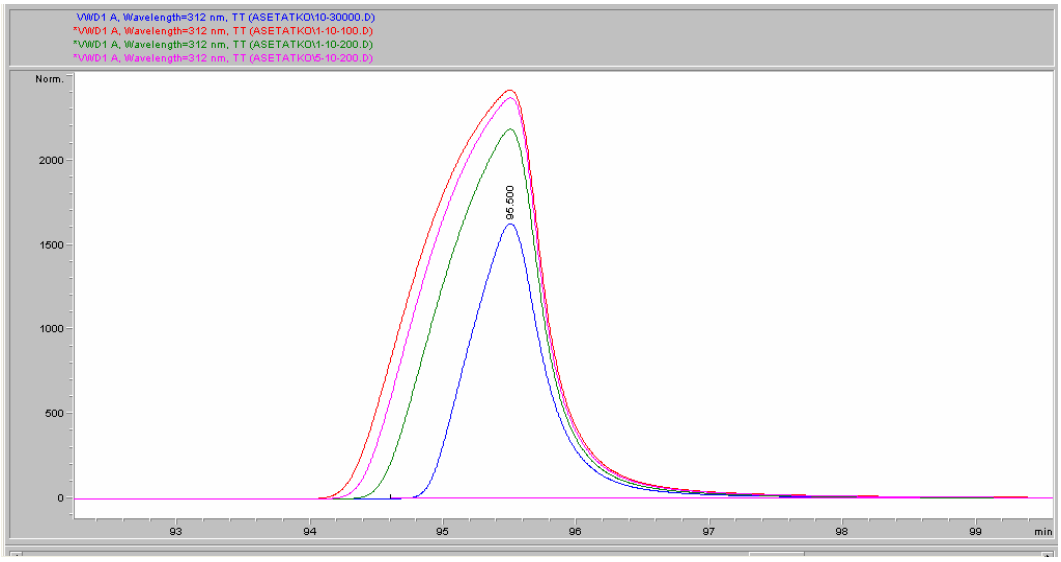


Şekil 8.37. $Cu(Ac)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Konsantrasyon denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

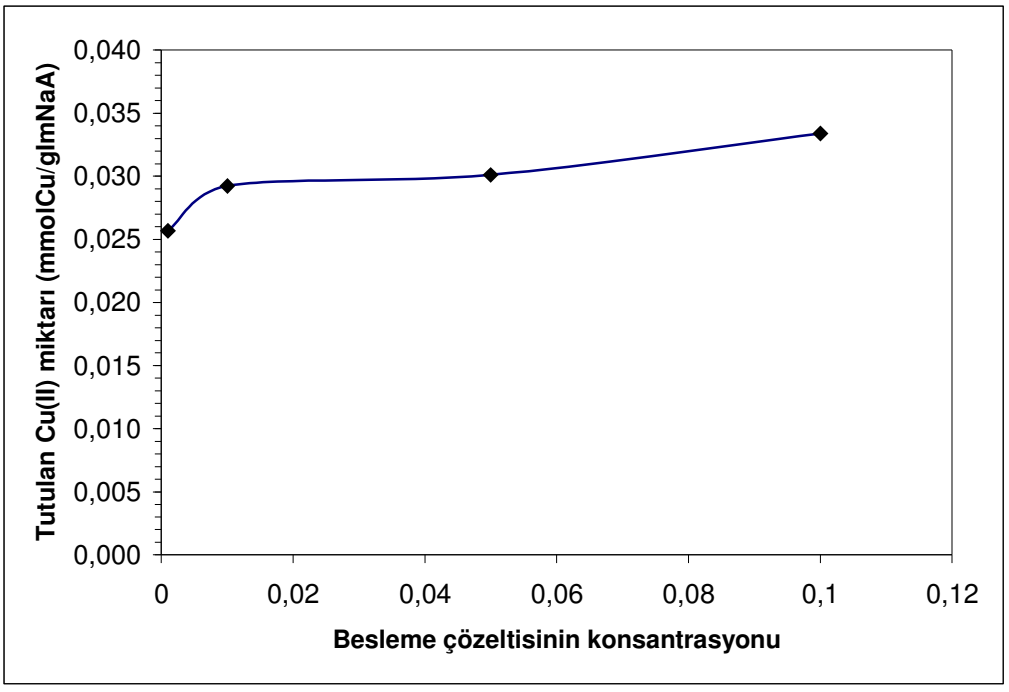
Tablo 8.25. $Cu(Ac)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Cu(Ac)_2$ pH: 4	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.38. $Cu(Ac)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

$Cu(Ac)_2$ için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Cu(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır.



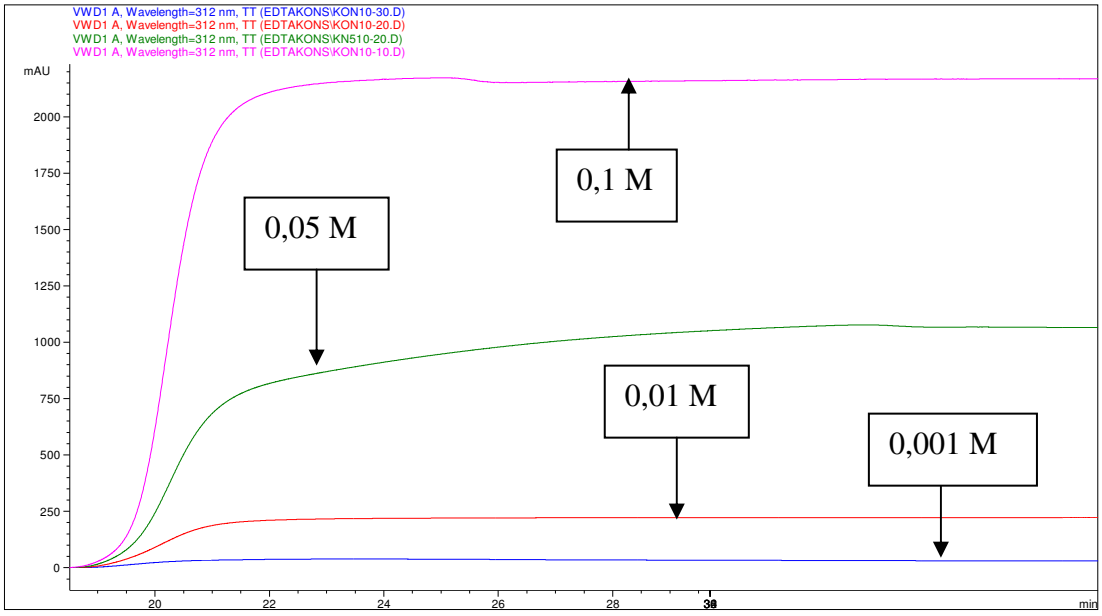
Şekil 8.39. $Cu(Ac)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Tablo 8.26. $Cu(Ac)_2$için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImNaA Tarafından Tutulan $Cu(Ac)_2$ Miktarı (mmolCu/gImNaA)*1000	25,68	29,21	30,11	33,39

8.2.1.3. $CuYNa_2$ tutulması

$CuYNa_2$ için konsantrasyon denemelerine ait besleme eğrileri de $Cu(NO_3)_2$ ve $Cu(CH_3COO)_2$ 'deki duruma benzer bir durum sergilemiştir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Cu(II) miktarı da artmıştır. En fazla tutulma 0,1 mol/L'lik Cu(II) konsantrasyonunda gözlenmiştir. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelmektedir. Ancak EDTA`da ki tutulma asetat ve nitrat tutulmalarına nazaran daha azdır.

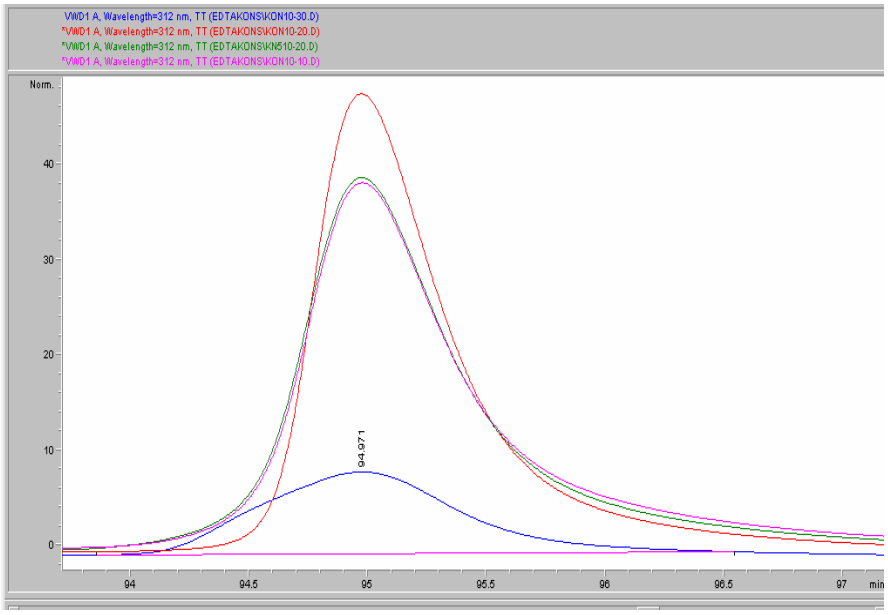


Şekil 8.40. CuY^{-2} için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Konsantrasyon denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir:

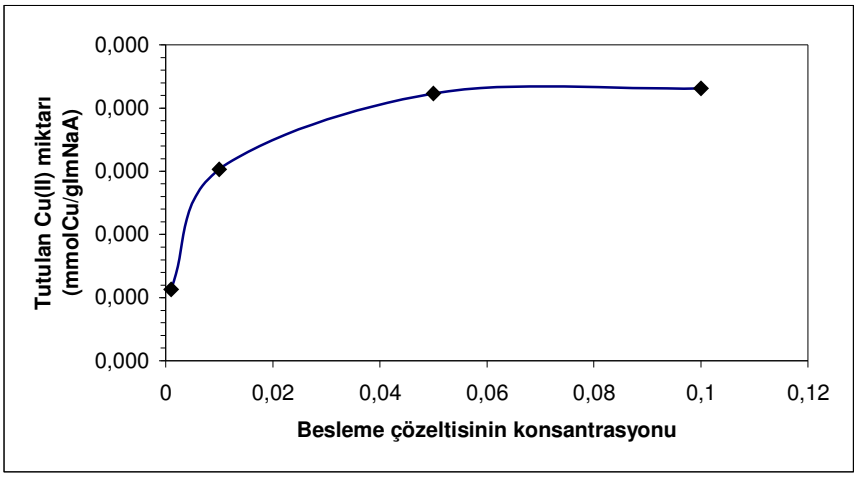
Tablo 8.27. CuY^{-2} için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
CuY^{-2} pH: 4	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.41. CuY^{-2} için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

CuY için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Cu(II) miktarı en fazladır



Şekil 8.42. CuY^{-2} için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Tablo 8.28. CuY^{-2} için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

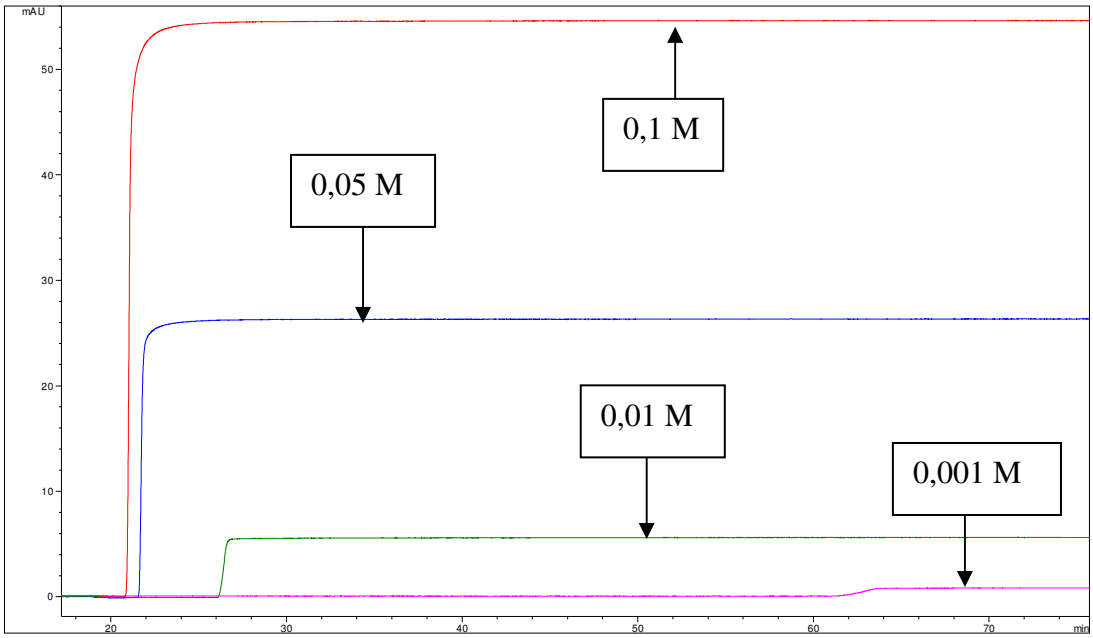
Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan CuY Miktarı (mmolCu/gNaA)*1000	0,06	0,15	0,21	0,22

8.2.2. Nikel İyonlarının Tutulmasına konsantrasyonun Etkisi

8.2.2.1. pH :3 te Nikel iyonlarının tutulması

Ni(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Ni(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Ni(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Ni(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda, en

düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir. Ni(II) için konsantrasyon denemelerine ait besleme eğrileri de Cu(II)'deki duruma benzer bir durum sergilemiştir (Gezici 2004).

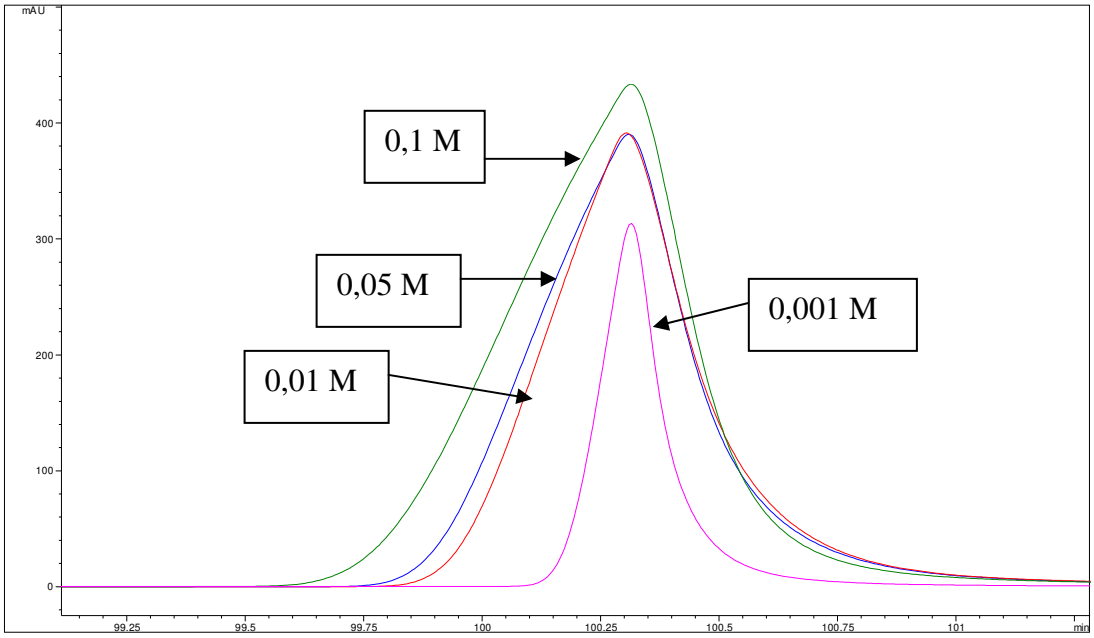


Şekil 8.43. pH:3 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Ni(II) miktarı da artmıştır. En fazla tutulma 0,1 mol/L'lik Ni(II) konsantrasyonunda pH 6'te gözlenmiştir. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelir.

Tablo 8.29. pH:3 de için $Ni(NO_3)_2$ konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

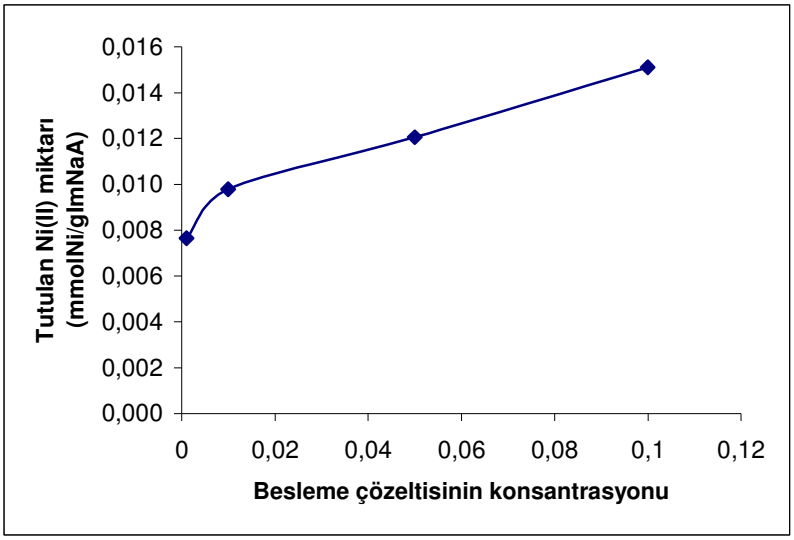
Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Ni(NO_3)_2$ pH: 3	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.44. pH:3 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Ni(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Ni(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



Şekil 8.45. pH:3 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Tablo 8.30. pH:3 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

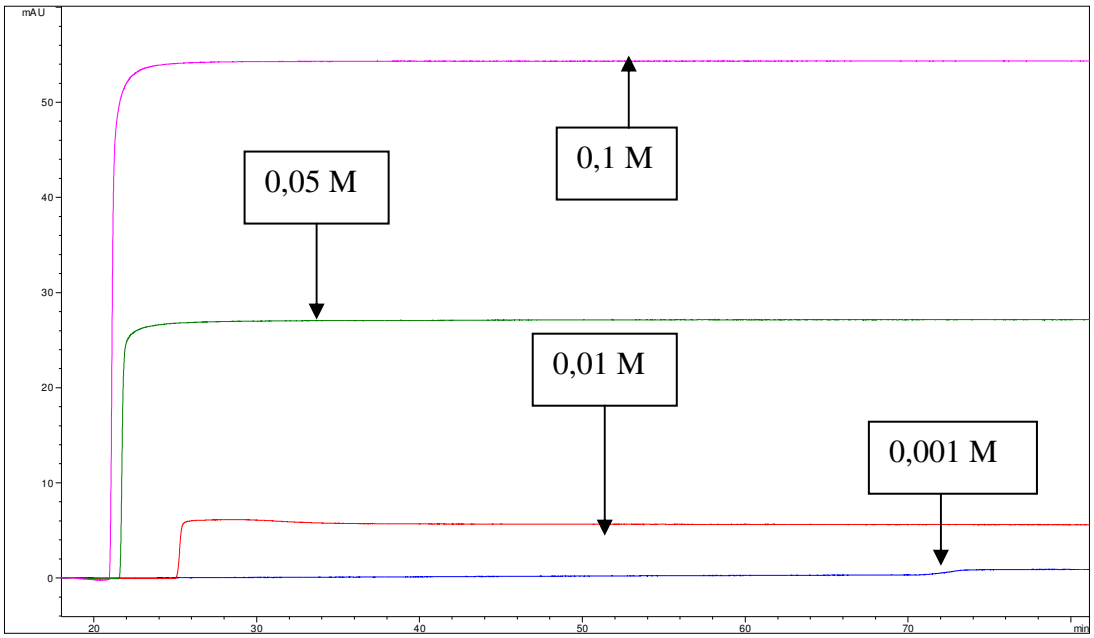
Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	7,65	9,79	12,05	15,10

8.2.2.2. pH :4 te Nikel iyonlarının tutulması

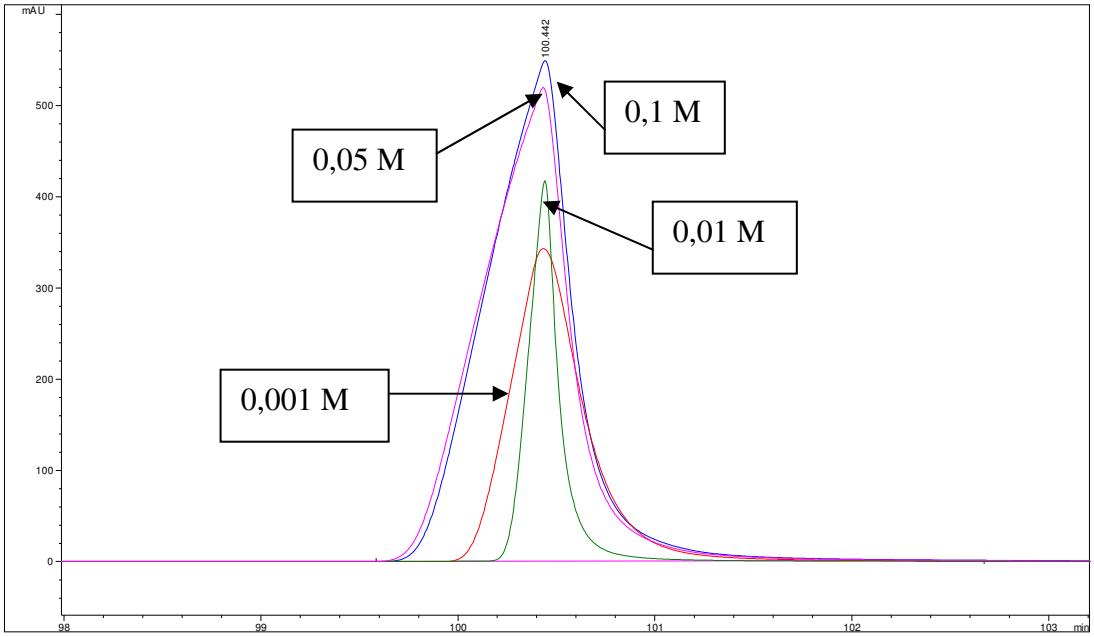
Ni(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Ni(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Ni(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Ni(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).

Tablo 8.31. pH:4 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Ni(NO_3)_2$ pH: 4	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



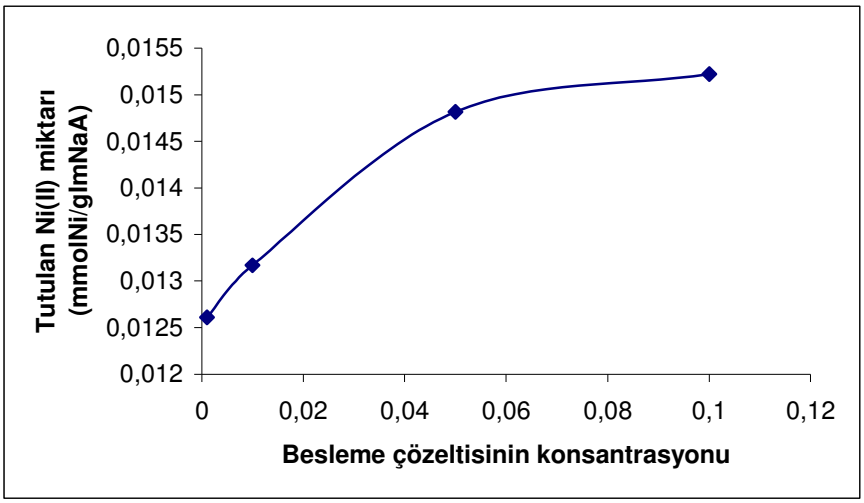
Şekil 8.46. pH:4 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrisi



Şekil 8.47. pH:4 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Ni(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Ni(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



Şekil 8.48. pH:4 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

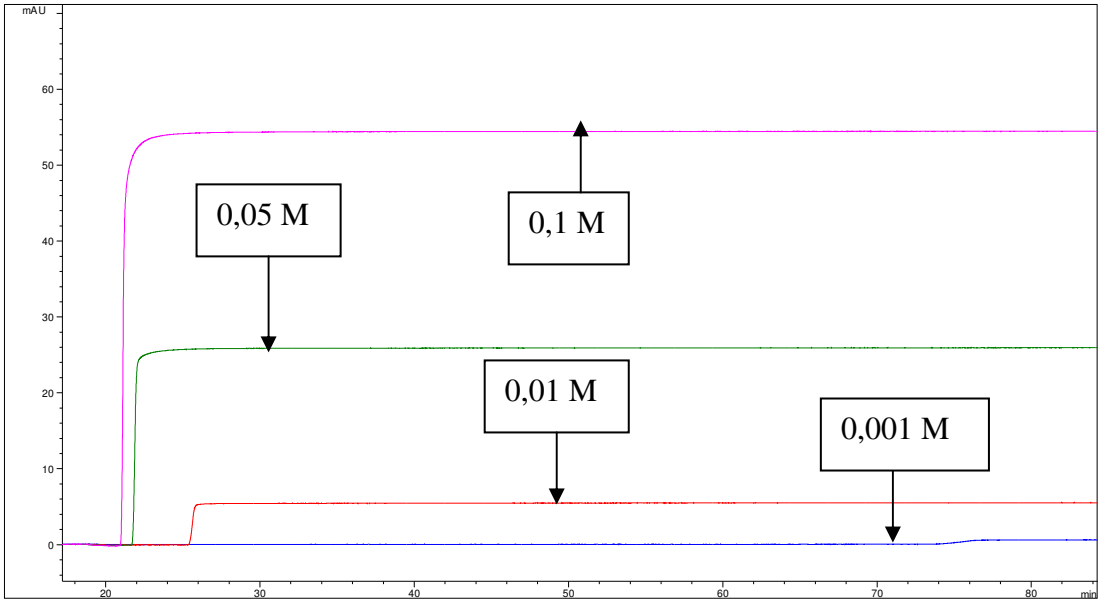
Tablo 8.32. pH:4 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	12,61	13,17	14,82	15,22

8.2.2.3. pH :5 te Nikel iyonlarının tutulması

Ni(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Ni(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Ni(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim

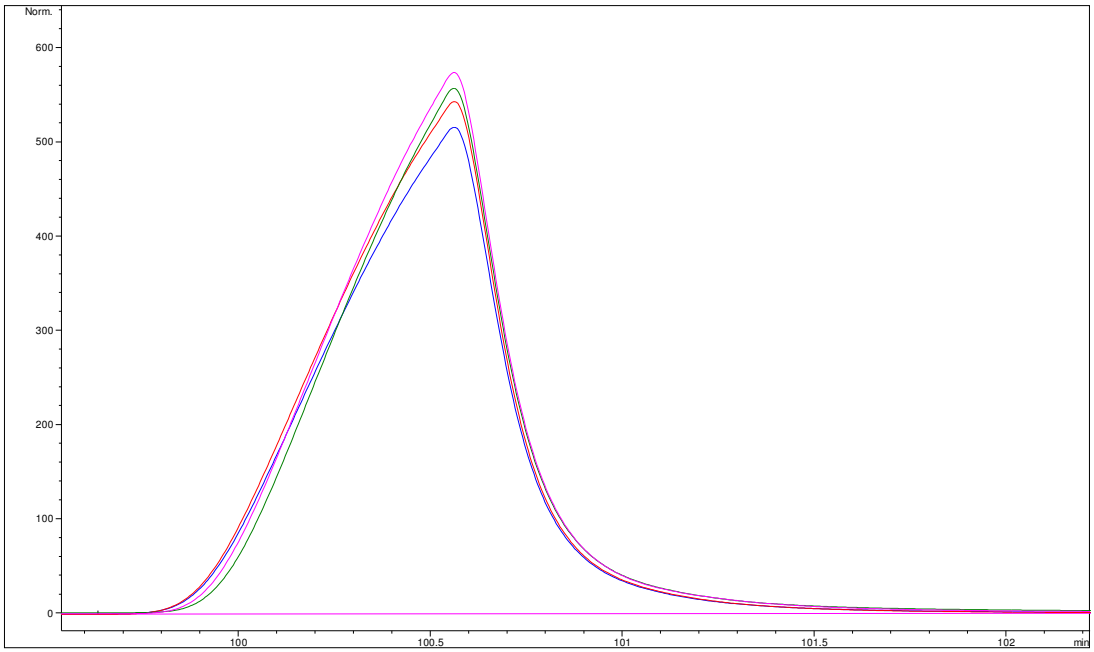
zamanda kolona gönderilen Ni(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).



Şekil 8.49. pH:5 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Tablo 8.33. pH:5 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

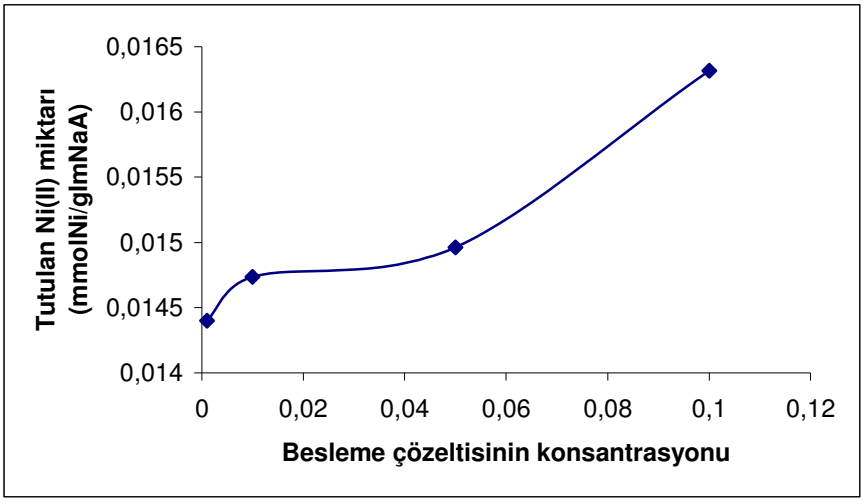
Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Ni(NO_3)_2$ pH: 5	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.50. pH:5 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Ni(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Ni(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



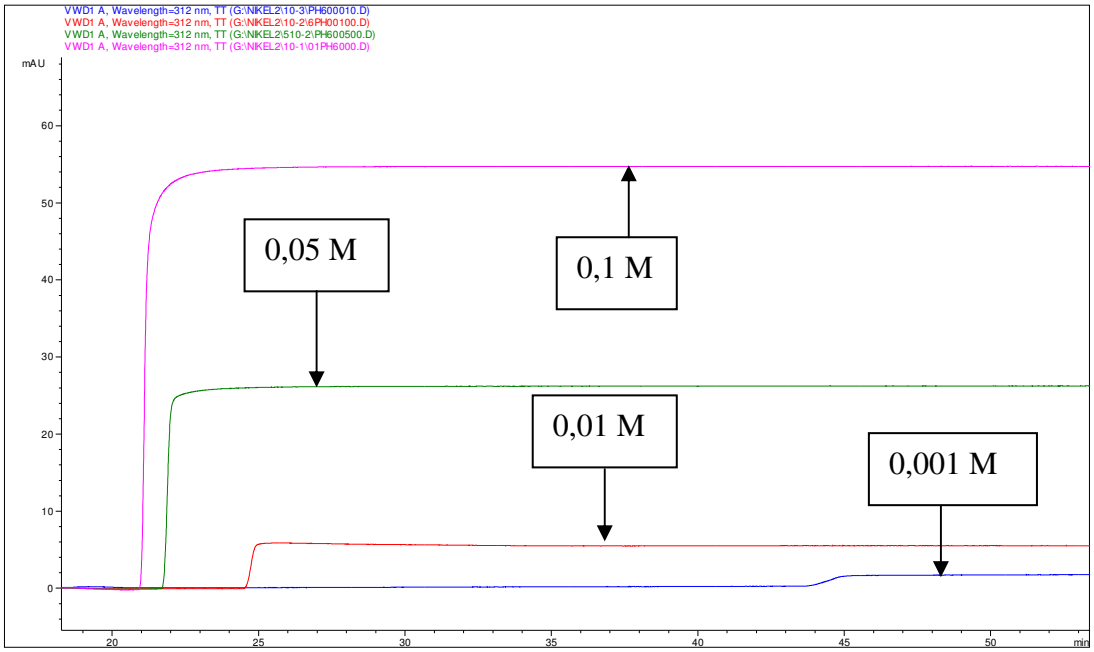
Şekil 8.51. pH:5 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Tablo 8.34. pH:5 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	14,40	14,73	14,96	16,32

8.2.2.3. pH :6 te Nikel iyonlarının tutulması

Ni(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Ni(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Ni(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Ni(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Ni(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).

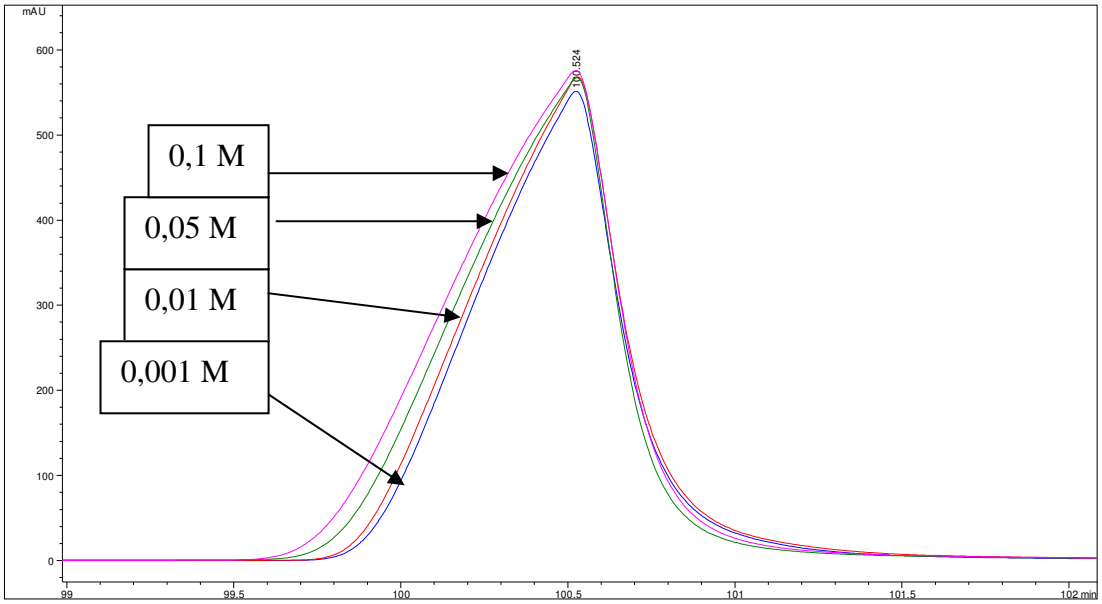


Şekil 8.52. pH:6 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Konsantrasyon denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir

Tablo 8.35. pH:6 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

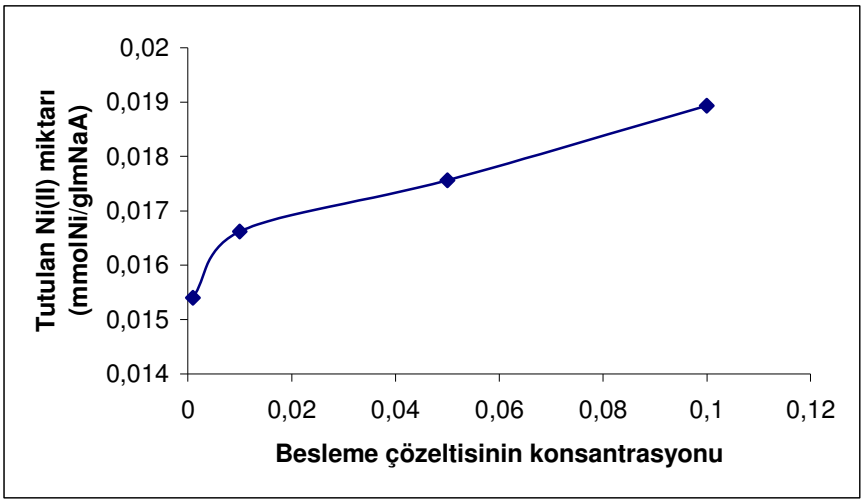
Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Ni(NO_3)_2$ pH: 6	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.53. pH:6 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Ni(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Ni(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



Şekil 8.54. pH:6 $Ni(NO_3)$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

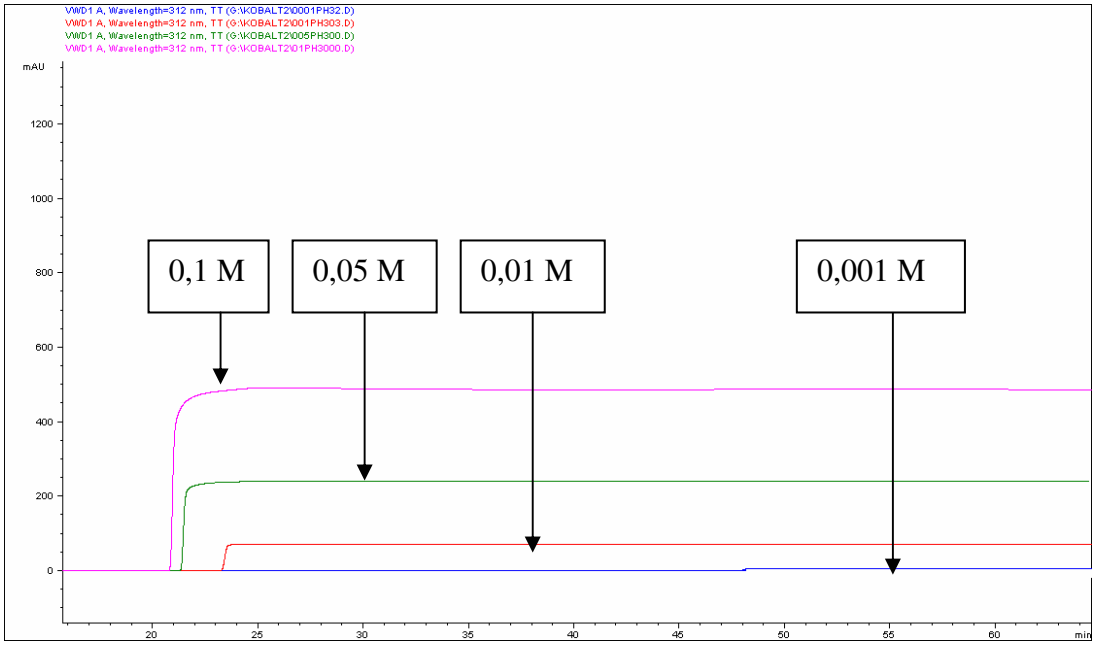
Tablo 8.36. pH:6 de $Ni(NO_3)_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Ni(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Ni(II) Miktarı (mmolNi/gNaA)*1000	15,40	16,62	17,56	18,94

8.2.3. Kobalt İyonlarının Tutulmasına konsantrasyonun Etkisi

8.2.3.1. pH :3 te Kobalt iyonlarının tutulması

Co(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Co(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Co(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Co(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Co(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Co(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir. Co(II) için konsantrasyon denemelerine ait besleme eğrileri de Cu(II)'deki duruma benzer bir durum sergilemiştir (Gezici 2004).

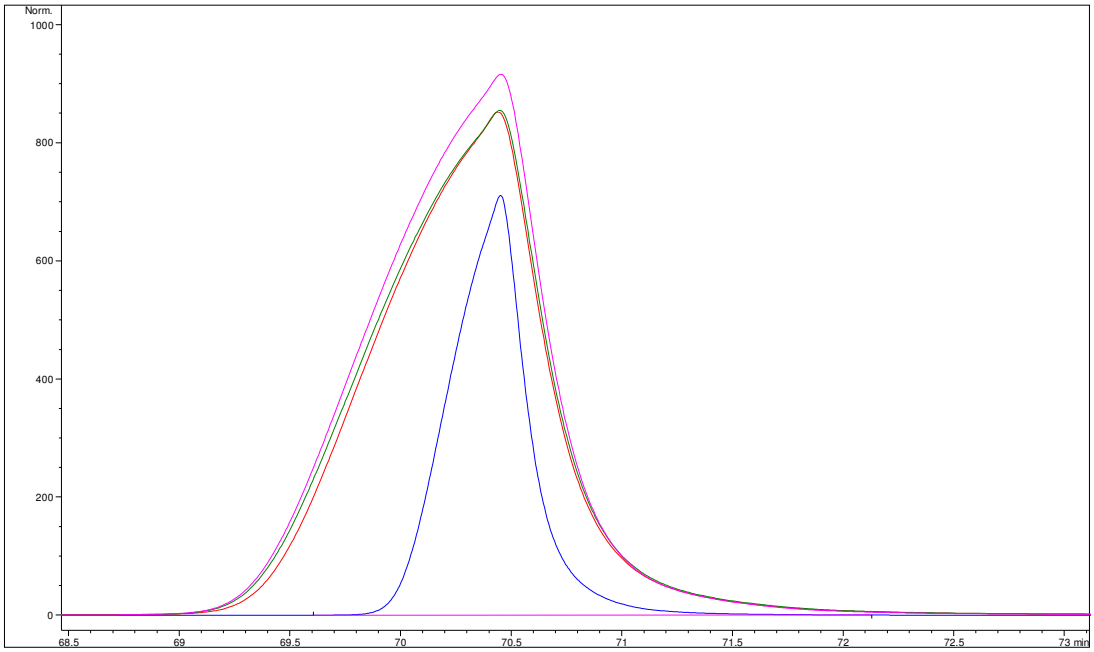


Şekil 8.55. pH:3 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Co(II) miktarı da artmıştır. En fazla tutulma 0,1 mol/L'lik Co(II) konsantrasyonunda pH 6'te gözlenmiştir. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelir.

Tablo 8.37. pH:3 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

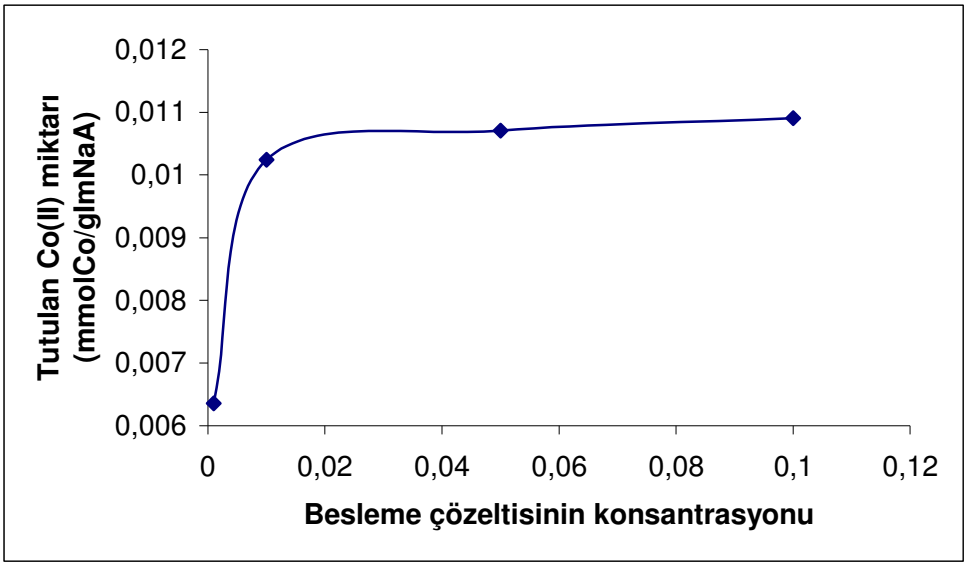
Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$CoCl_2$ pH: 3	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.56. pH:3 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Co(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Co(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



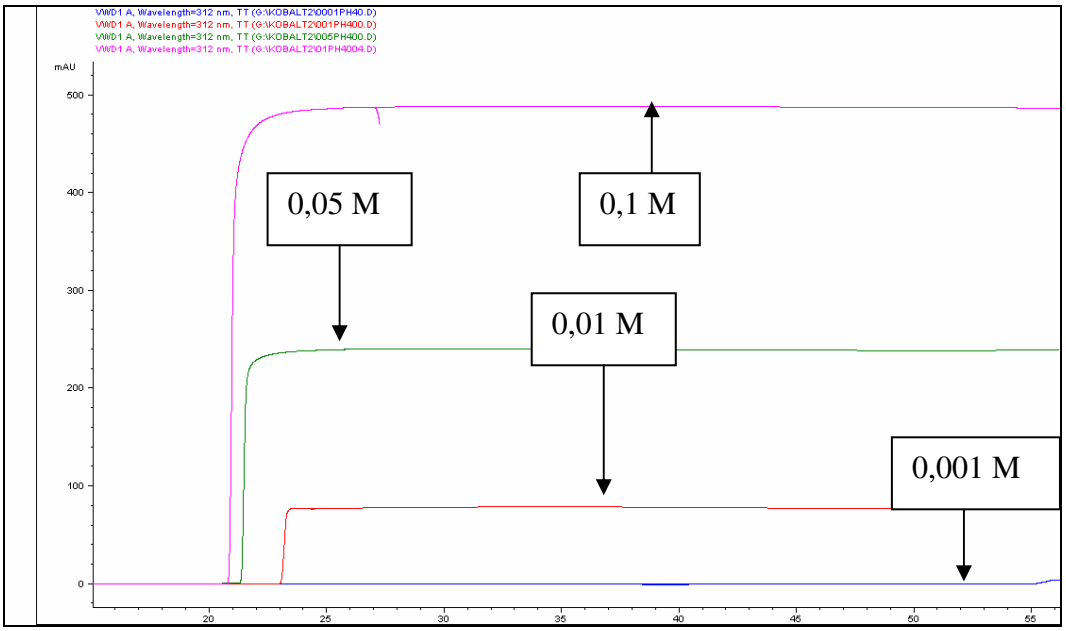
Şekil 8.57. pH:3 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.38. pH:3 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	6,36	10,24	10,71	10,91

8.2.3.2. pH :4 te Kobalt iyonlarının tutulması

Co(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Co(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Co(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Co(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Co(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Co(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir. Co(II) için konsantrasyon denemelerine ait besleme eğrileri de Cu(II)'deki duruma benzer bir durum sergilemiştir (Gezici 2004).

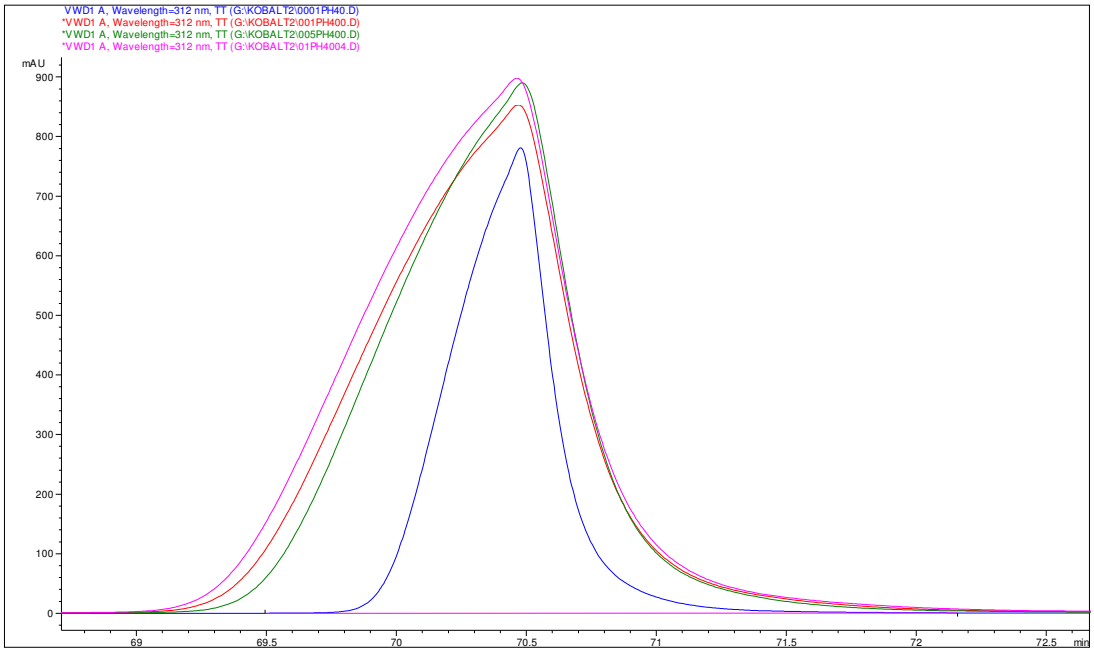


Şekil 8.58. pH:4 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Co(II) miktarı da artmıştır. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelir.

Tablo 8.39. pH:4 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

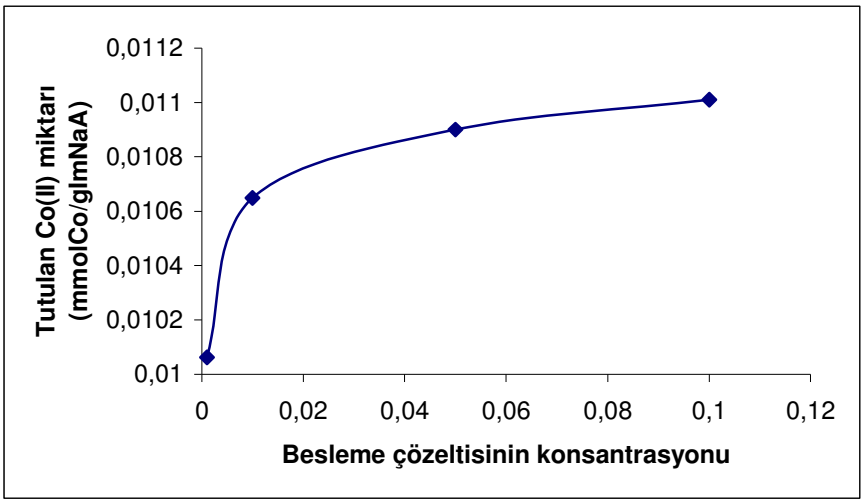
Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$CoCl_2$ pH: 4	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.59. pH:4 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma

Co(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Co(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



Şekil 8.57. pH:4 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.40. pH:4 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

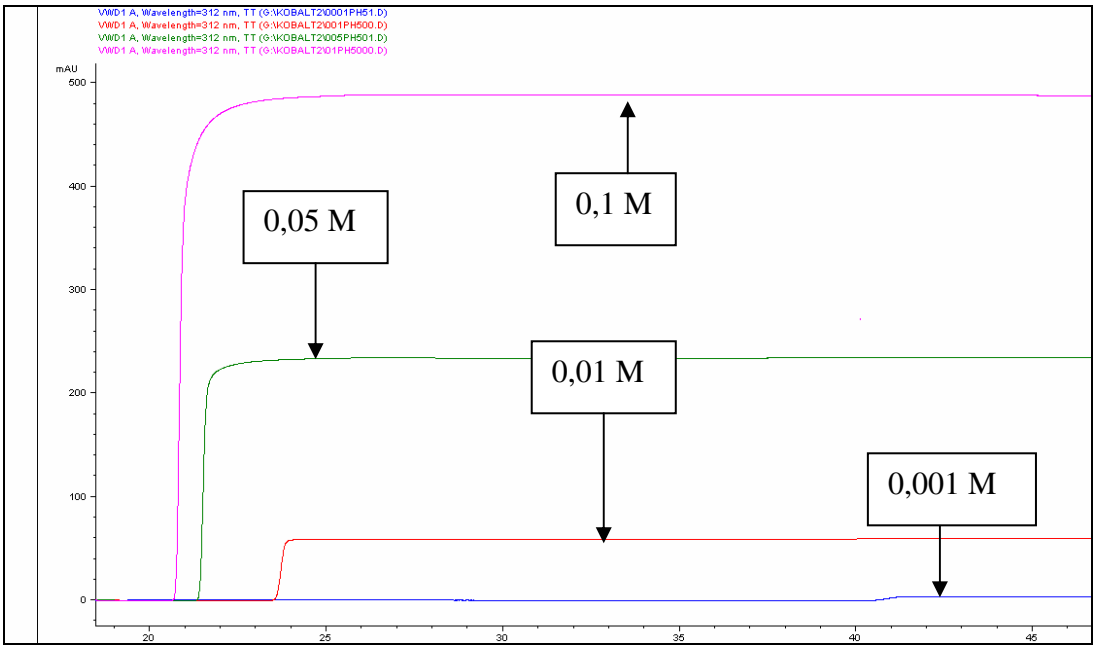
Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,06	10,65	10,90	11,01

8.2.3.3. pH :5 te Kobalt iyonlarının tutulması

Co(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Co(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Co(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Co(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Co(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Co(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).

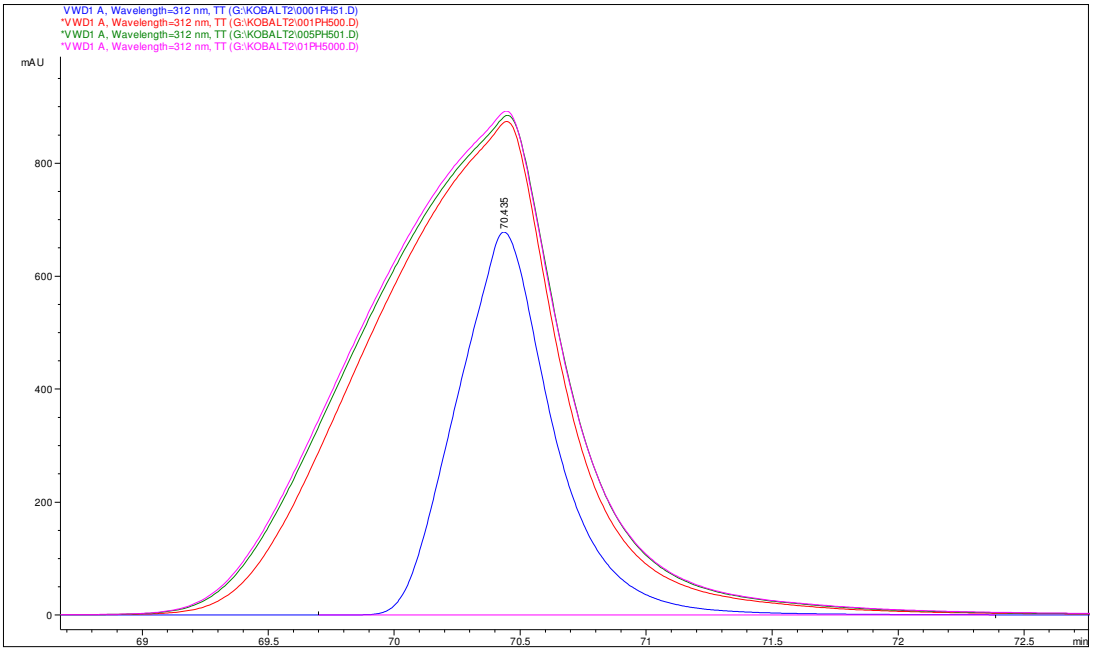
Tablo 8.41. pH:5 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$CoCl_2$ pH: 5	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8.58. pH:5 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

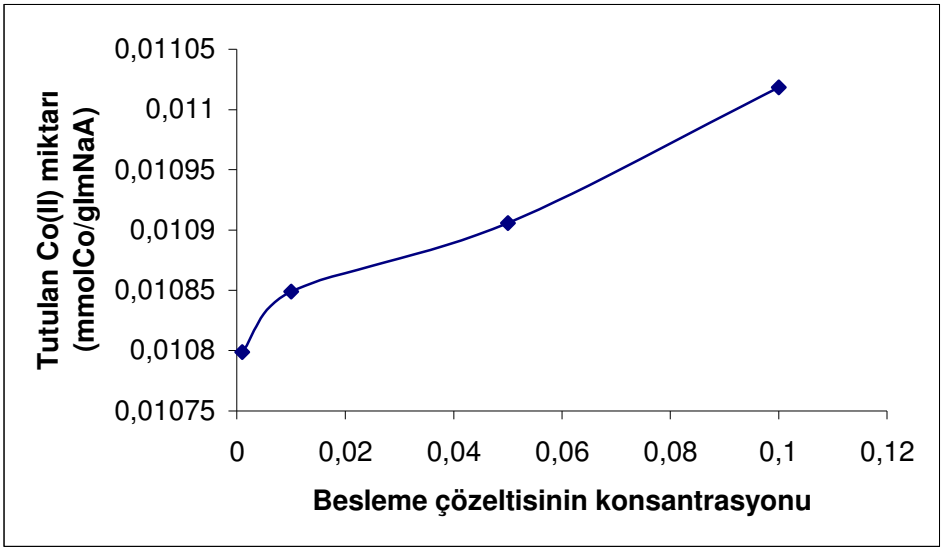
Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Co(II) miktarı da artmıştır. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelir.



Şekil 8.59. pH:5 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Co(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Co(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



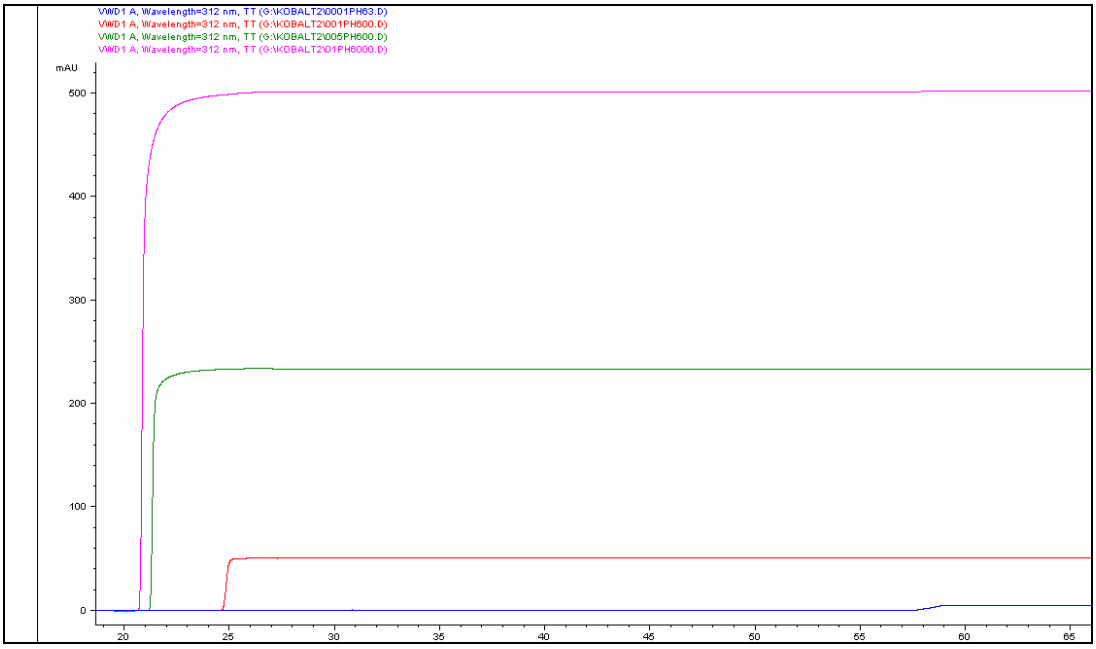
Şekil 8.60. pH:5 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.42. pH:5 de CoCl2 için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,80	10,85	10,91	11,02

8.2.3.4. pH :6 te Kobalt iyonlarının tutulması

Co(II)'nin besleme eğrilerinden, konsantrasyon düştükçe eğrinin maksimum değeri olan "1" e daha uzun bir sürede ulaştığı görülmektedir. Bu durum, besleme çözeltisinin düşük konsantrasyonlarında daha fazla Co(II) tutulduğu anlamına gelmez. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda pompanın birim zamanda kolona gönderdiği Co(II) miktarı daha fazladır ve bu nedenle besleme eğrisi maksimum değeri olan "1" e daha kısa sürede erişmektedir. Seyreltik çözeltilerde ise, birim zamanda kolona gönderilen Co(II) miktarı daha düşük olduğundan, katı fazın kapasitesini doldurmak için daha uzun bir süre gerekmektedir. Sıyırma eğrilerinden elde edilen sonuçlar, en fazla tutulmanın 0,1 mol/L Co(II) konsantrasyonunda, en düşük tutulmanın ise 0,001 mol/L Co(II) konsantrasyonunda gerçekleştiğini göstermiştir (Gezici 2004).



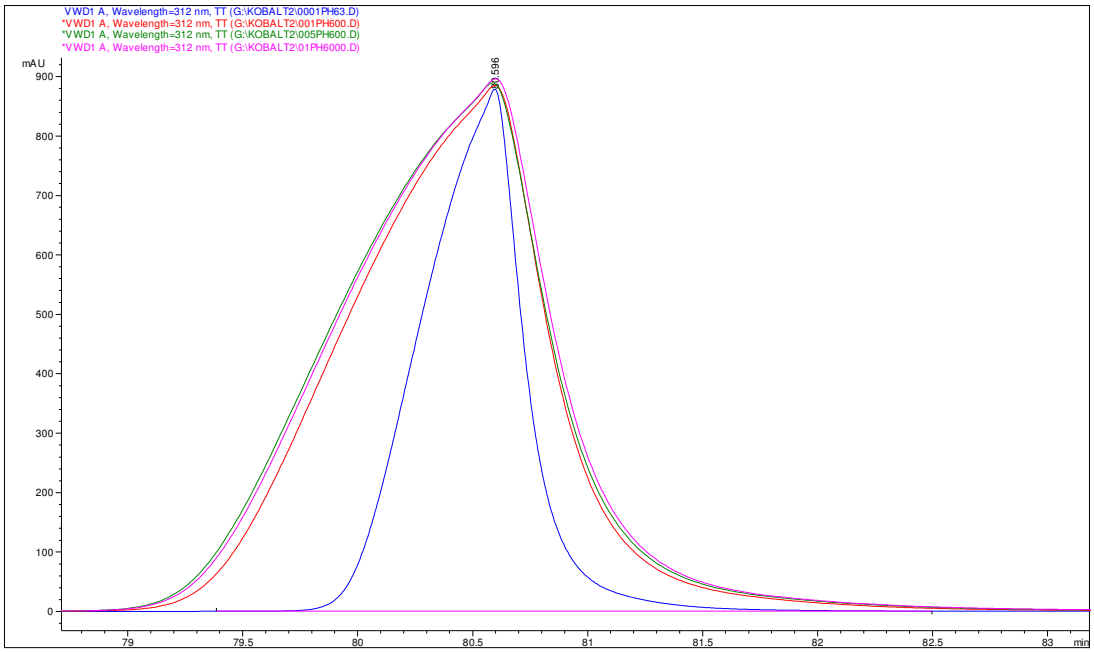
Şekil 8.61. pH:6 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde besleme eğrileri

Konsantrasyon denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler aşağıda verilmiştir

Tablo 8.43. pH:6 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi	Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifi	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$CoCl_2$ pH: 6	1.10^{-3} 1.10^{-2} 5.10^{-2} 1.10^{-1}	507	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA

Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan Co(II) miktarı da artmıştır. Aşağıdaki sıyırma eğrileri de bunu desteklemektedir. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, sıyırma eğrilerinin altında kalan alan da artmıştır, bu da tutulan miktarın arttığı anlamına gelir.

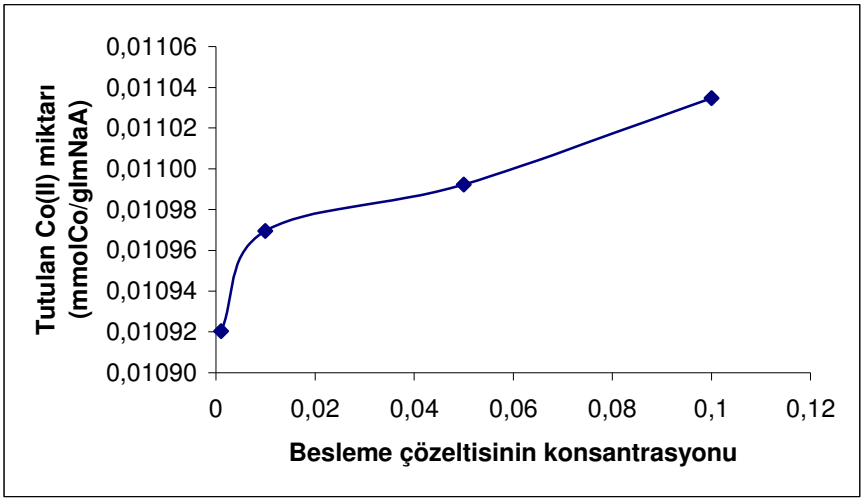


Şekil 8.62. pH:6 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde sıyırma eğrileri

Co(II) iyonları için gözlenen sıyırma eğrilerinin tepe noktaları da x–ekseninde hemen hemen hep aynı noktada gözlenmiştir. Sıyırma eğrileri yukarıda

anlatılanları desteklemektedir. 0,1 mol/L'lik besleme konsantrasyonunda tutulan Co(II) miktarı bariz bir şekilde en fazladır

Sıyırma eğrilerinden konsantrasyonun artması ile tutulan metal iyonu miktarının da arttığı açıkça görülmektedir. AAS'den elde edilen sonuçlar da bu gerçeği destekler mahiyettedir.



Şekil 8.63. pH:6 $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

Tablo 8.44. pH:6 de $CoCl_2$ için konsantrasyon etkisi denemelerinde tutulan Co(II) miktarları

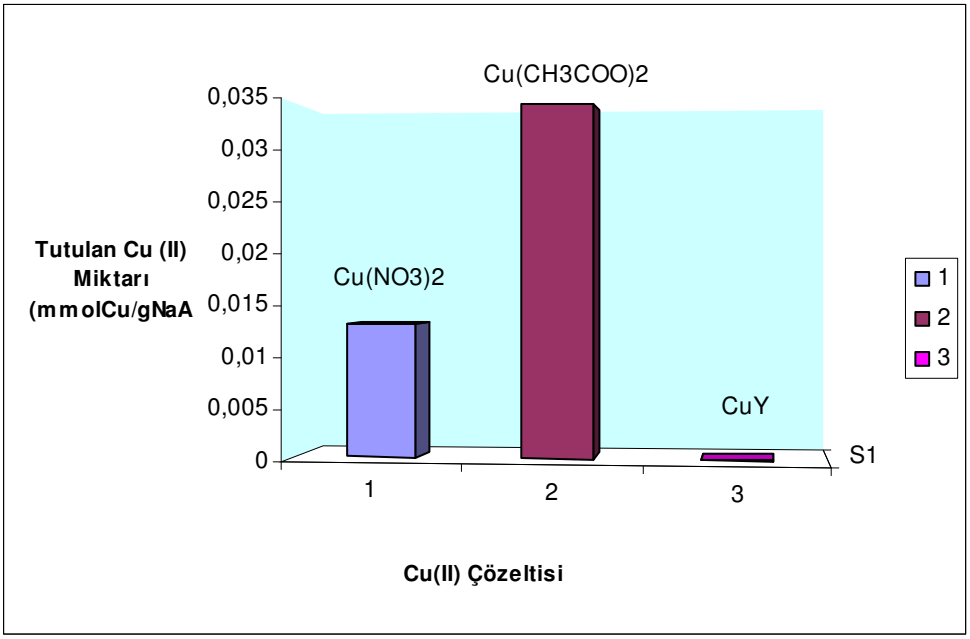
Besleme Çözeltisinin Konsantrasyonu (mol/L)	1.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
ImHA Tarafından Tutulan Co(II) Miktarı (mmolCo/gNaA)*1000	10,92	10,97	10,99	11,04

8.2.4. Farklı Cu(II) Bileşiklerinin Etkisi

Cu(II) iyonlarının farklı çözeltileri ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemelerde Cu(II) konsantrasyonu 0,05 mol/L ve çözeltinin pH'sı 4 olarak alınmıştır. Bakır (II) nitrat, bakır (II) asetat ve bakır (II) EDTA ile gerçekleştirilen denemelerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 8. 45. Farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi denemelerinin yürütüldüğü deneysel parametreler

Besleme Çözeltisi (0,05 mol/L)	Besleme Çözeltisinin pH Değeri	UV Dalga Boyu (nm)	Sıyırma Reaktifleri	Pompanın Besleme Hızı (mL/dak.)	Katı Faz
$Cu(CH_3COO)_2$ $Cu(NO_3)_2$ $CuNa_2Y$	4	595	0,1 mol/L EDTA	0,25	ImNaA



Şekil 8. 64. Farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi denemelerinde tutulmuş Cu(II) miktarları

Tablo 8. 46. Farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi denemelerinde tutulan Cu(II) miktarları

Cu(II) Çözeltisi	$CuNa_2Y$	$Cu(NO_3)_2$	$Cu(CH_3COO)_2$
Tutulan Cu(II) Miktarı (mmolCu/gNaA)*1000	0,06	13,24	34,70

Grafikten görüldüğü gibi en az tutulma besleme çözeltisinin Cu(II) EDTA olduğu durumda gözlenmiştir. EDTA'nın Cu(II) ile oluşturduğu kompleksin kararlılığı yüksek olduğundan, Cu(II)'nin sulu fazdan ImNaA fazına geçişin azaldığı düşünülmektedir (Gezici 2004). Asetat tuzundaki tutunmanın artmasının sebebi, Cu iyonlarının hümik aside tutunmasının yanında asetatla kompleks oluşturmasından dolayı çift tabakalı bir tutunmaya sebep olmasındandır.

8.3. Adsorpsiyon İzotermleri

ImNaA ile yürütülen denemelerden her 3 metal iyonunun sorpsiyonu için mekanizmalar ileri sürebilmek için, Freundlich, Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Daha sonra Scatchard eğri analizi ile mekanizmanın doğruluğu irdelenmiştir.

8.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermleri

Freundlich; deneysel sonuçlara dayanarak kendi adıyla anılan aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$\mathbf{q=k.C^{1/n}}$$

Burada;

q:1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı

C: Adsorban ile dengede bulunan madde miktarı

k ve n: ampirik parametrelerdir.

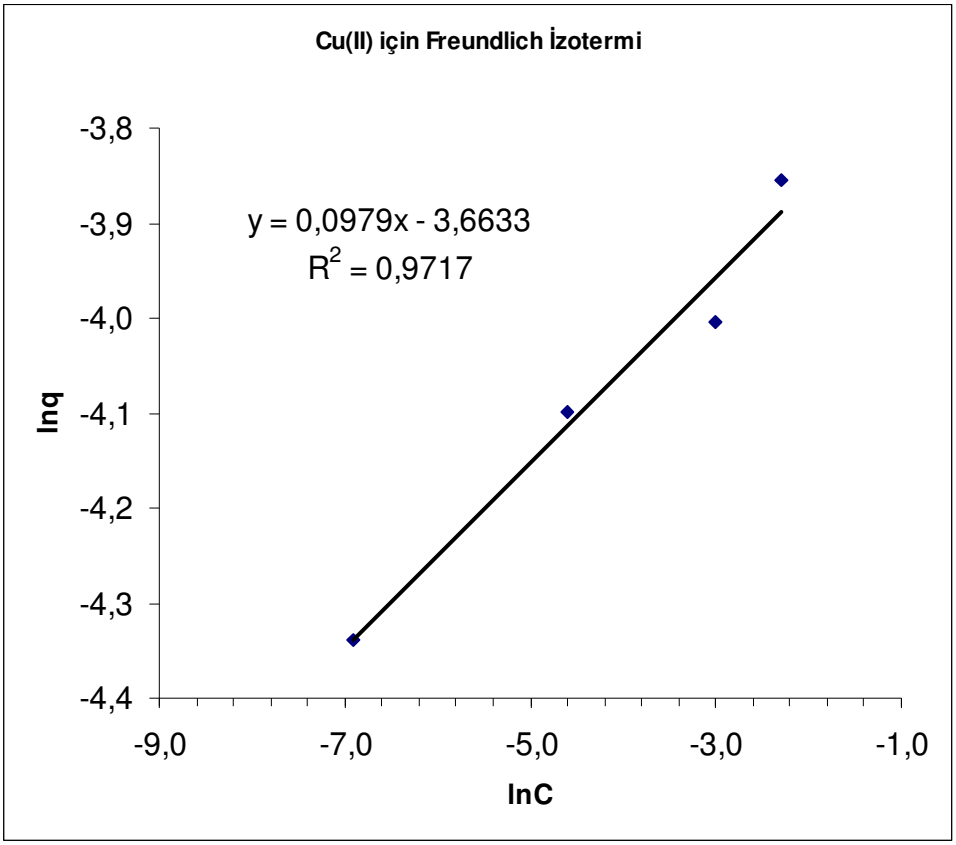
Yukarıdaki formül **lnq= lnk+1/n lnC** şeklinde de yazılabilir. Buna göre; lnq-lnC grafiğinin eğimi 1/n değerine, lnq eksenini kesim noktası ise lnk değerine eşittir. lnq-lnC grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde, çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu düşünülür. Yani; yüzeye tutulan maddelerin miktarı, yüzeyin örtülmemiş kesrinden kısmen bağımsız davranır. Ayrıca; aktif bölgelere tutunmuş türler arasında çeşitli etkileşmelerin de olabileceği düşünülür.

Aşağıda Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonları için Freundlich İzoterminden elde edilen sabitler tablo halinde verilmiştir.

8.3.1.1. Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi

8.3.1.1.1. $Cu(NO_3)_2$ için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.



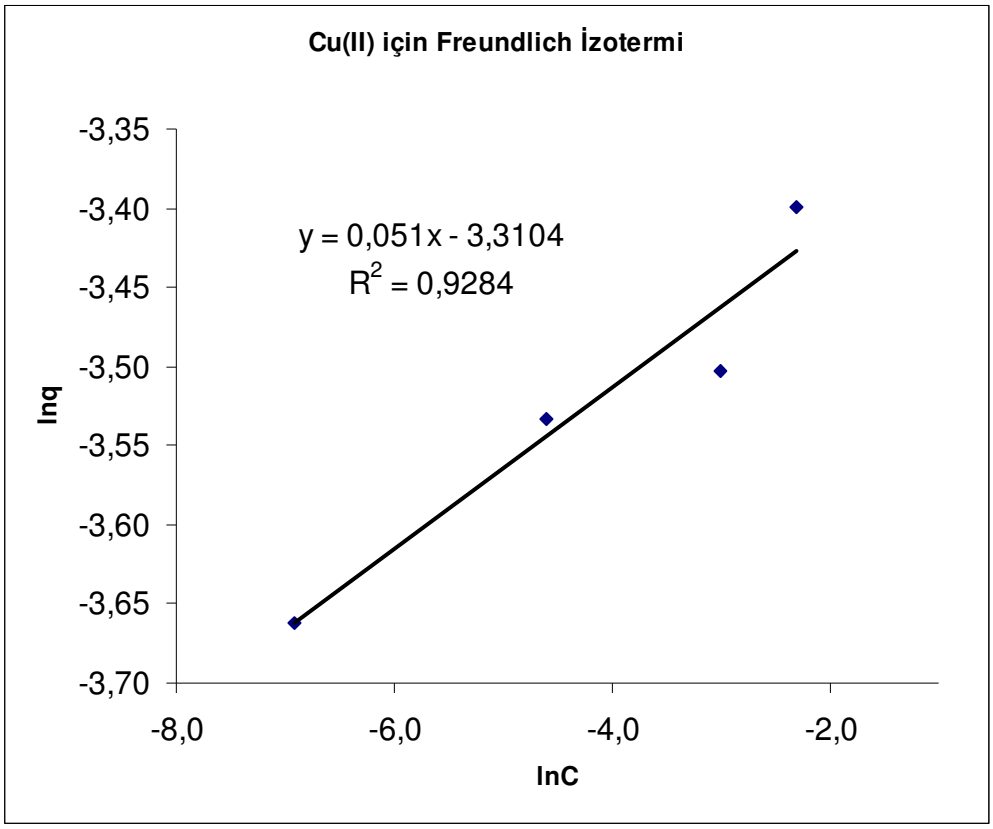
Şekil 8. 65. Cu(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 47. Cu(II) için Freundlich sabitleri

k	0,03
n	10,21
R^2	0,9717

8.3.1.1.2. $Cu(Ac)_2$ için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(Ac)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır.



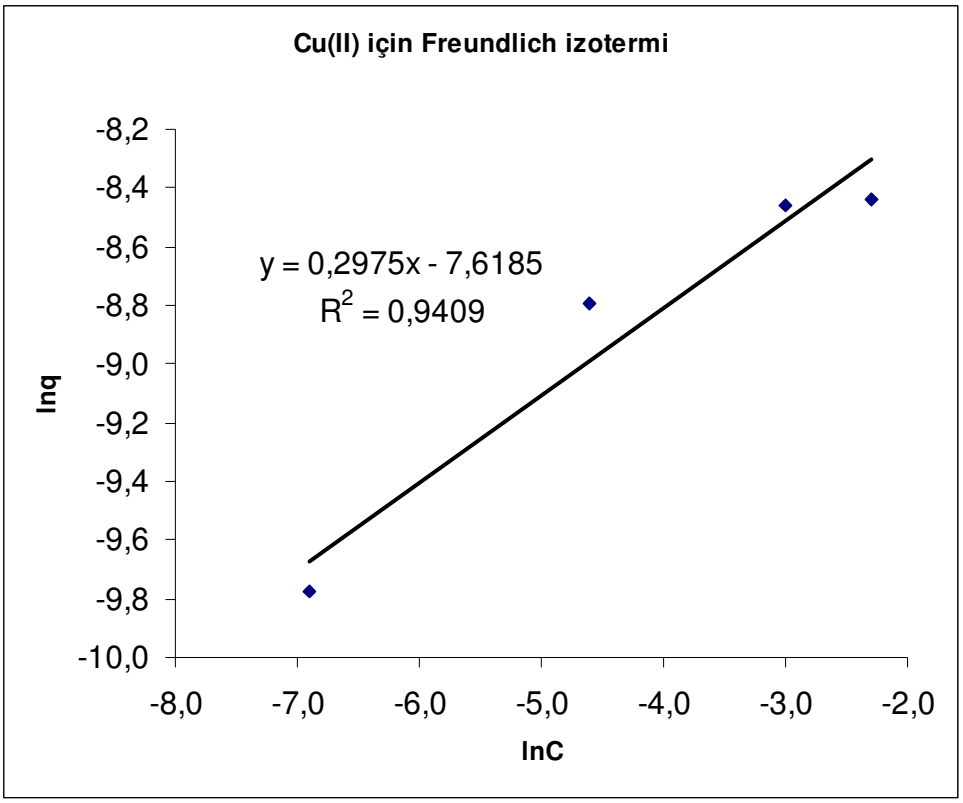
Şekil 8. 66. Cu(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 48. Cu(II) için Freundlich sabitleri

k	0,04
n	19,61
R^2	0,9284

8.3.1.1.3. CuY^{-2} için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan CuY için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 67. Cu(II) için Freundlich izotermi

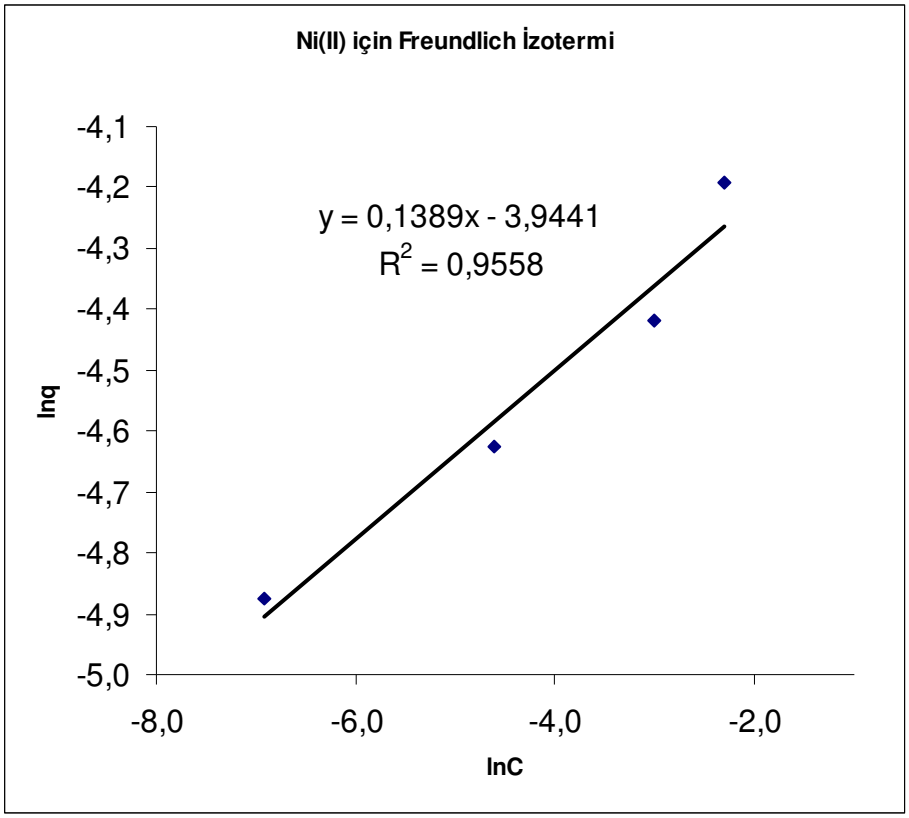
Tablo 8. 49. Cu(II) için Freundlich sabitleri

k	0,001
n	3,36
R^2	0,9409

8.3.1.2. Nikel iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

8.3.1.2.1. pH :3 te Nikel İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



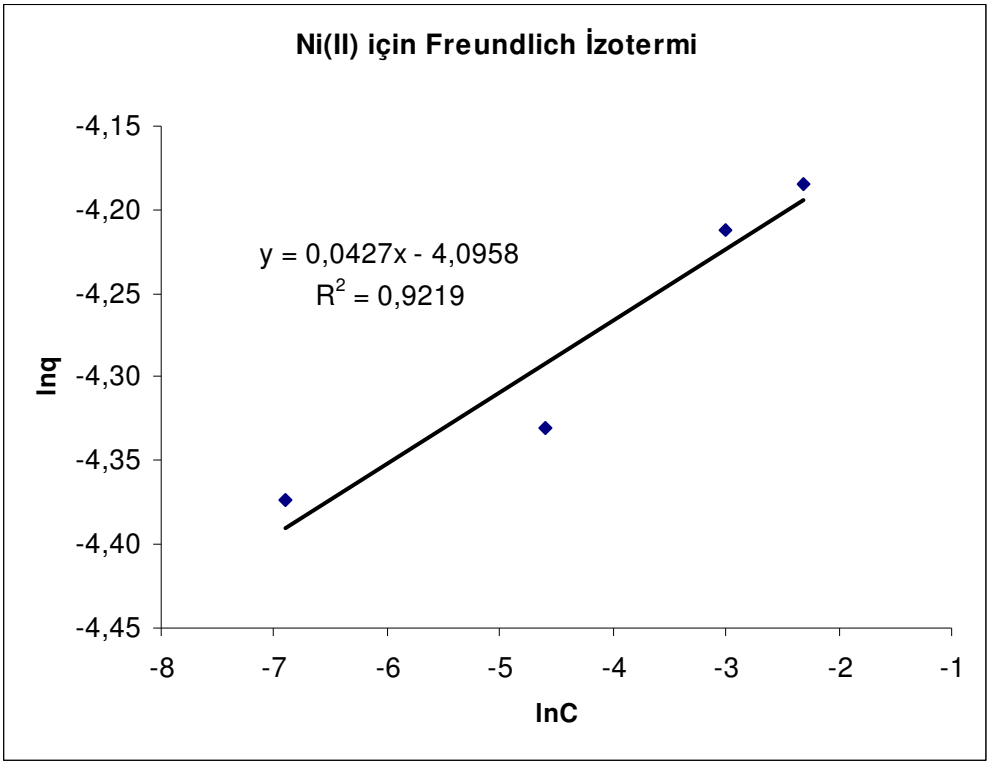
Şekil 8. 68. Ni(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 50. Ni(II) için Freundlich sabitleri

k	0,02
n	7,20
R^2	0,9558

8.3.1.2.2. pH :4 te Nikel İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



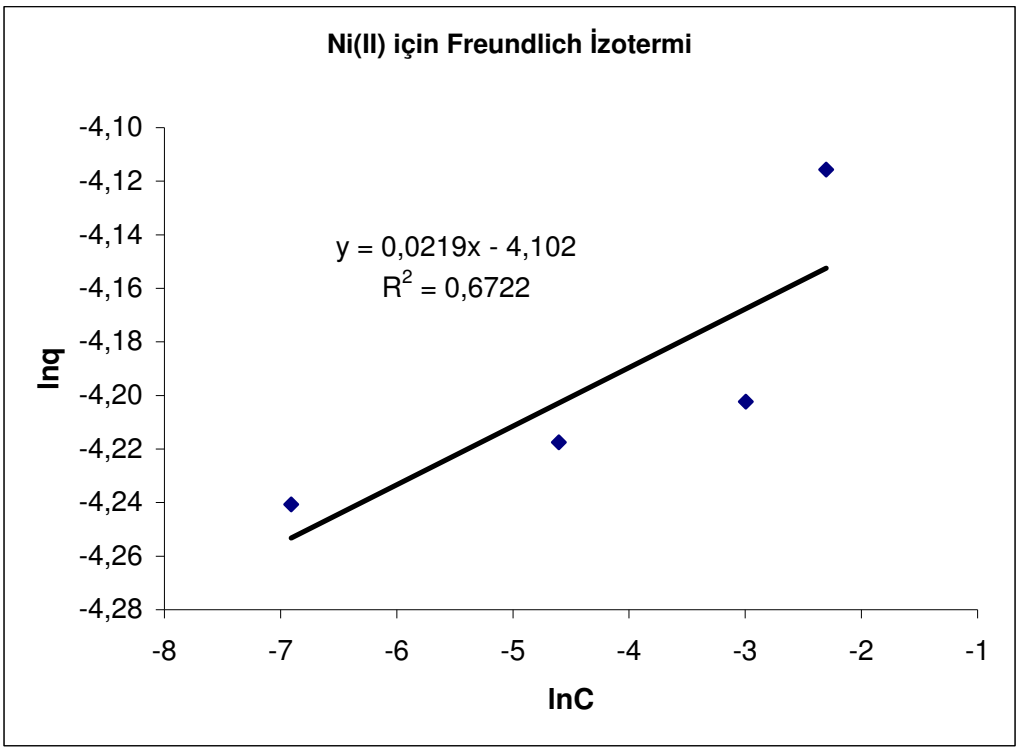
Şekil 8. 69. Ni(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 51. Ni(II) için Freundlich sabitleri

k	0,02
n	23,42
R^2	0,9219

8.3.1.2.3. pH :5 te Nikel İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



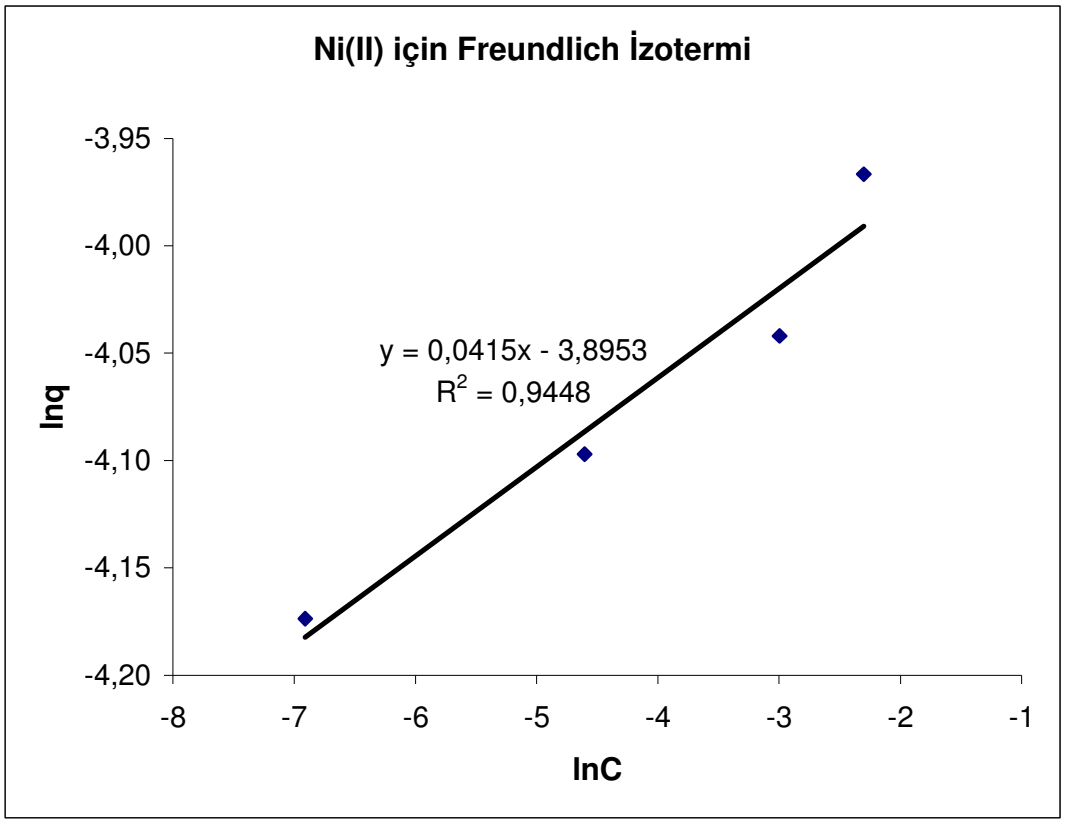
Şekil 8. 70. Ni(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 52. Ni(II) için Freundlich sabitleri

k	0,02
n	45,66
R^2	0,6722

8.3.1.2.4. pH :6 te Nikel İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 71. Ni(II) için Freundlich izotermi

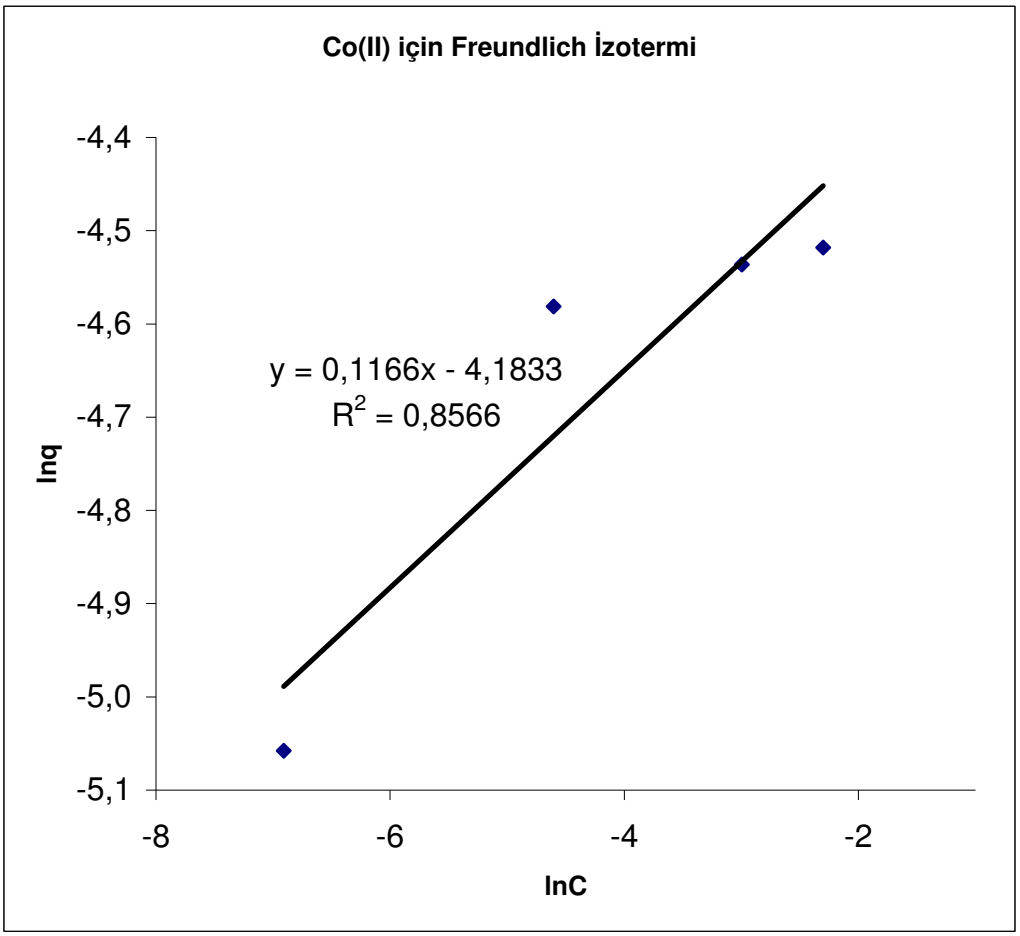
Tablo 8. 53. Ni(II) için Freundlich sabitleri

k	0,02
n	24,10
R^2	0,9448

8.3.1.3. Kobalt iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

8.31.3.1. pH :3 te Kobalt İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



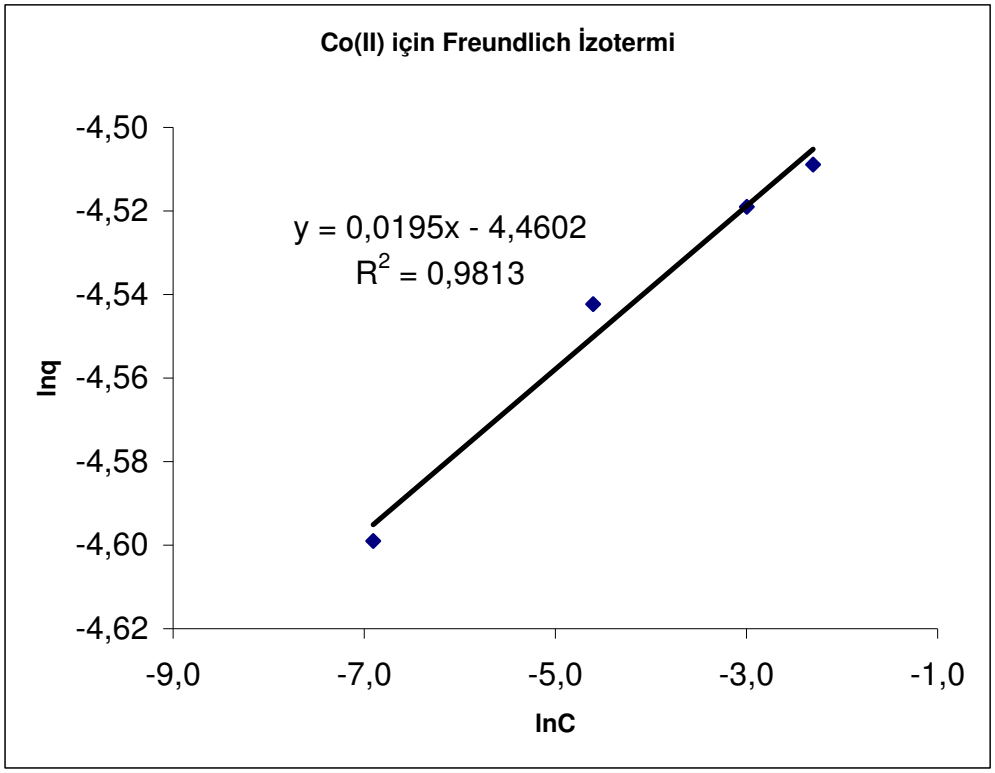
Şekil 8. 72. Co(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 54. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,02
n	8,58
R^2	0,8566

8.3.1.3.2. pH :4 te Kobalt İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



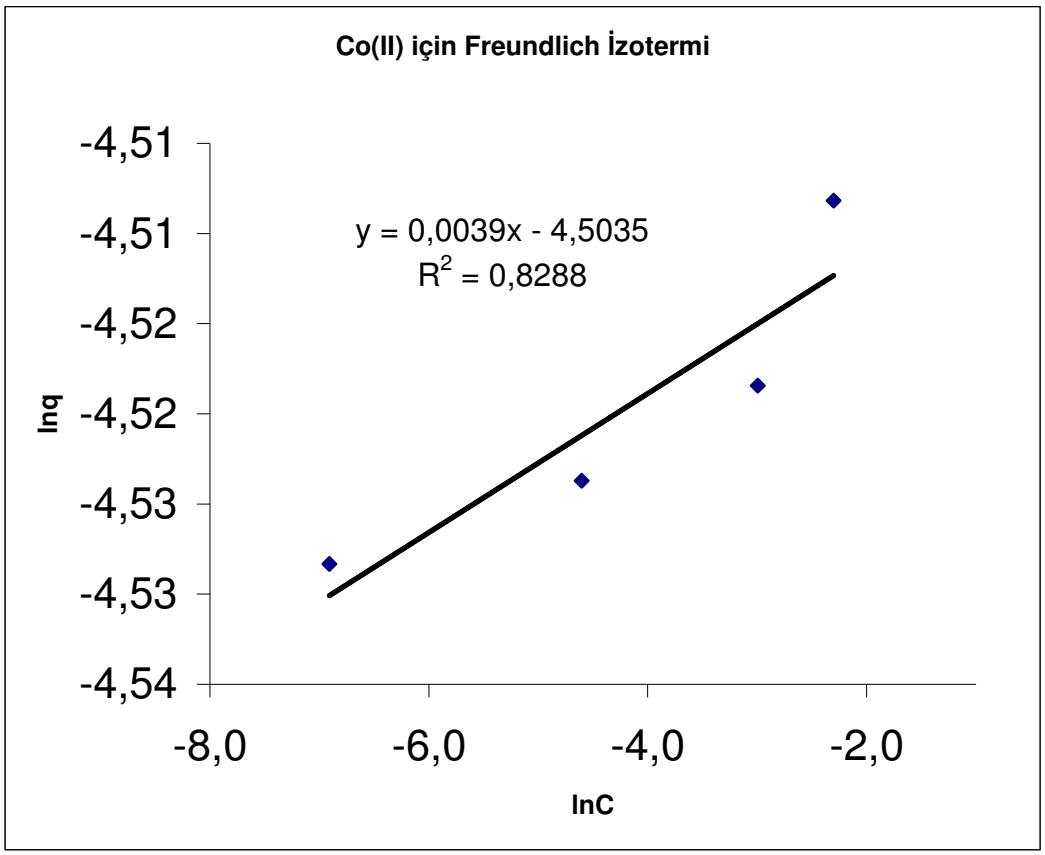
Şekil 8. 73. Co(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 55. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,01
n	51,28
R^2	0,9813

8.3.1.3.3. pH :5 te Kobalt İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



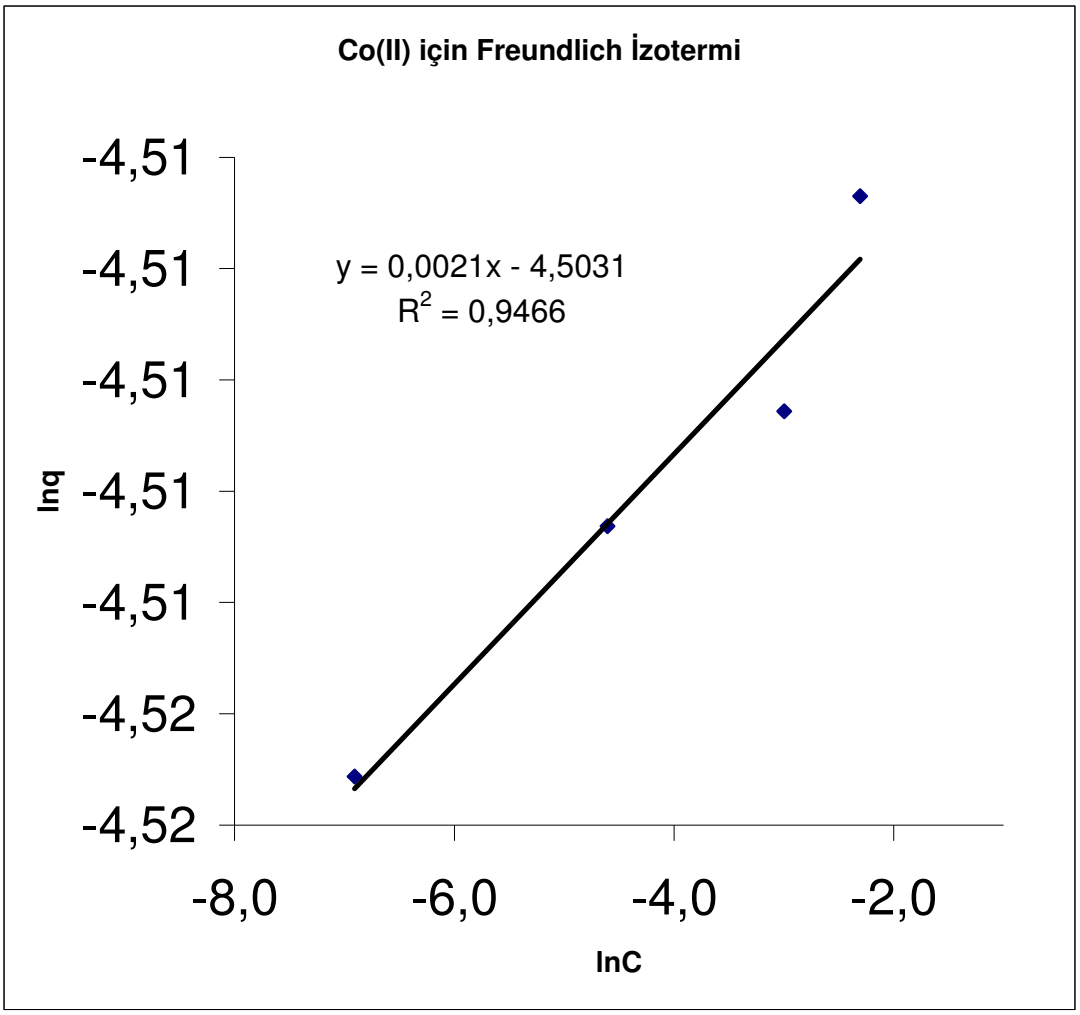
Şekil 8. 74. Co(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 56. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,01
n	256,41
R^2	0,8288

8.3.1.3.4. pH :6 te Kobalt İyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Freundlich adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 75. Co(II) için Freundlich izotermi

Tablo 8. 57. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,01
n	476,19
R^2	0,9466

8.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermleri

$$C/q = 1/(K_d.q_m) + C/q_m$$

Yukarıdaki bağıntıya göre; C/q ile C arasında çizilecek grafiğin eğimi $1/q_m$ değerine, y-eksenini kestiği nokta ise $1/(Kd.q_m)$ değerine eşit olacaktır. Burada;

C: denge konsantrasyonunu (mol/L)

q: 1 g adsorban madde tarafından tutulan madde miktarını ($mmolM^{+n}$/gİyon değiştirici)

q_m: maksimum kapasiteyi ($mmolM^{+n}$/gİyon değiştirici)

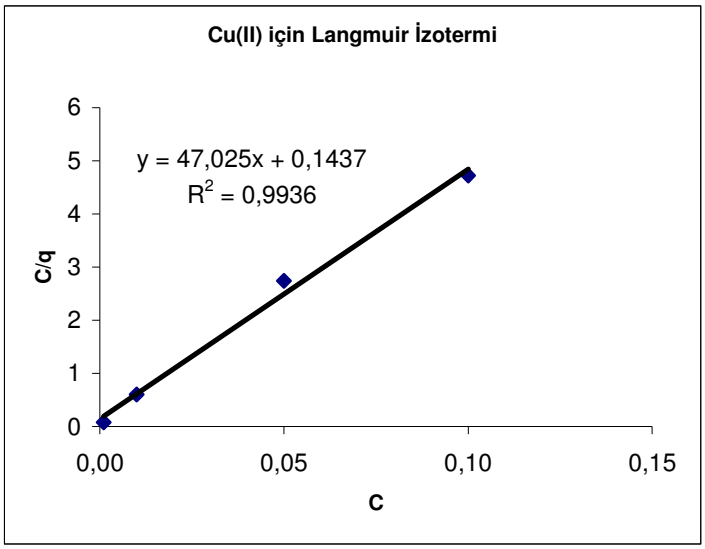
K_d: denge bağlanma sabitini (L/mmol) göstermektedir.

Her bir metal iyonu için belirlenen pH değerlerinde konsantrasyon denemeleri yürütülmüştür. Elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.

8.3.2.1. Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi

8.3.2.1.1. $Cu(NO_3)_2$ için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.



Şekil 8. 76. Cu(II) için Langmuir izotermi

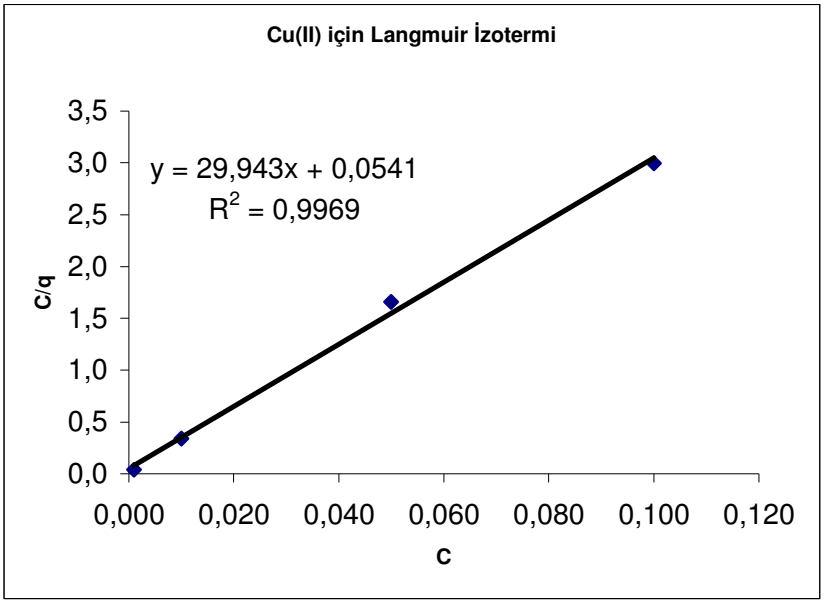
Tablo 8. 58. Cu(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	$3{,}27.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$2{,}13.10^{-2}$
R^2	0,9936

Yukarıdaki grafik Cu(II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Cu(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.1.2. $Cu(Ac)_2$ için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(Ac)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.



Şekil 8. 77. Cu(II) için Langmuir izotermi

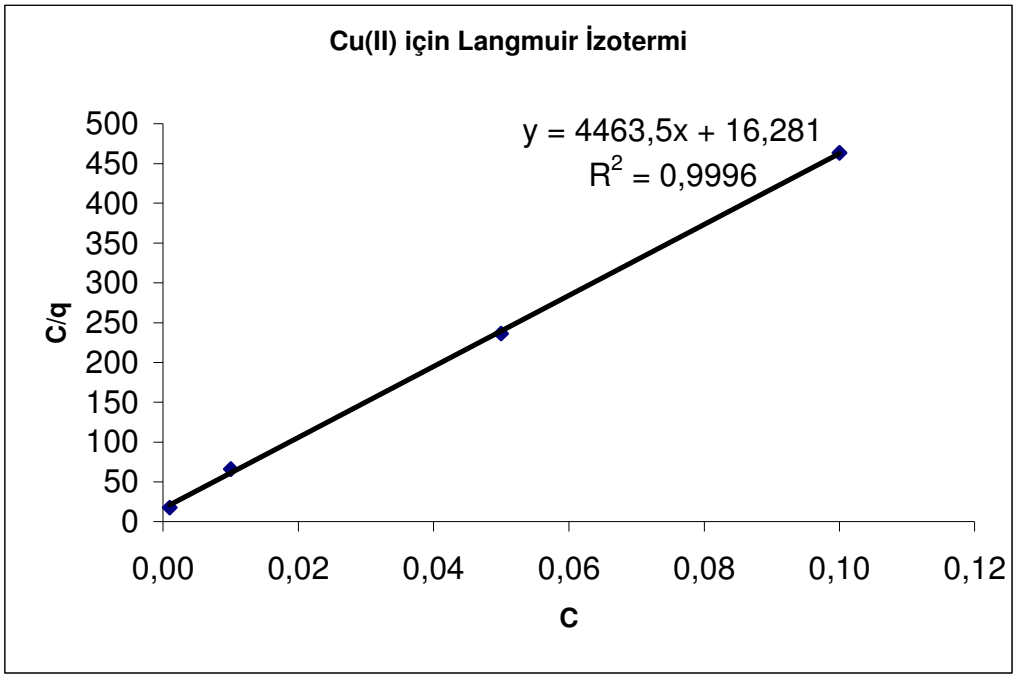
Tablo 8. 59. Cu(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	$5{,}53.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$3{,}34.10^{-2}$
R^2	0,9969

Yukarıdaki grafik Cu(II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Cu(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.1.3. CuY^{-2} için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan CuY^{-2} için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.



Şekil 8. 78. Cu(II) için Langmuir izotermi

Tablo 8. 60. Cu(II) için Langmuir Sabitleri

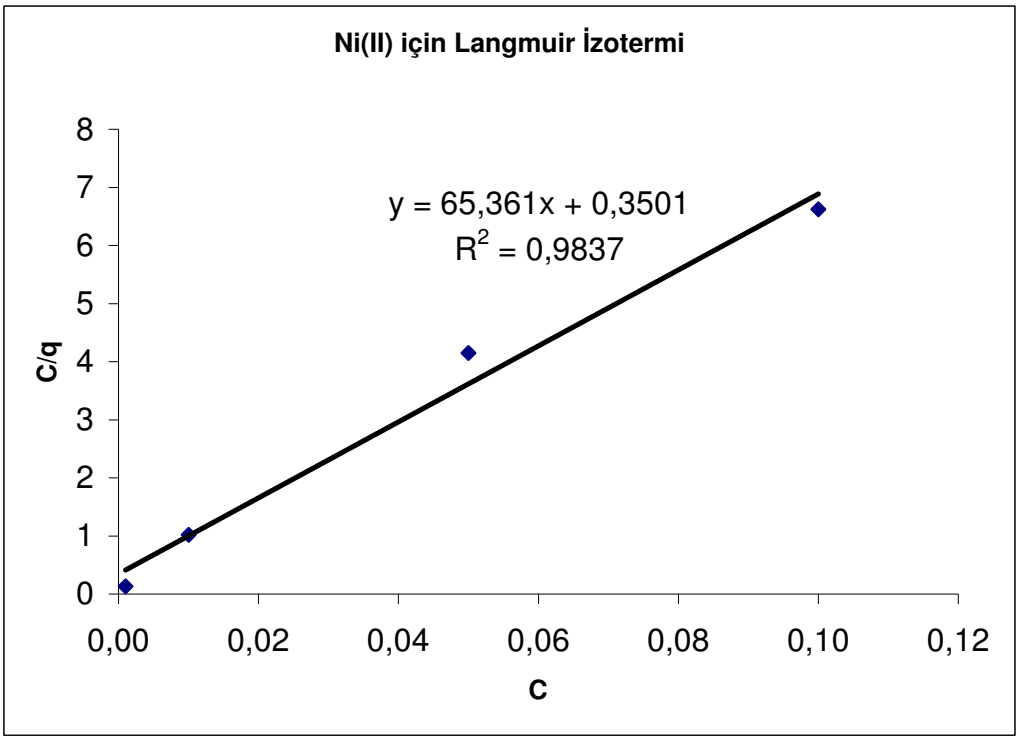
K_d (L/mmol)	$2{,}74.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$2{,}24.10^{-2}$
R^2	0,9996

Yukarıdaki grafik Cu(II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Cu(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.2. Nikel iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

8.3.2.2.1. pH :3 te Nikel İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 79. Ni(II) için Langmuir izotermi

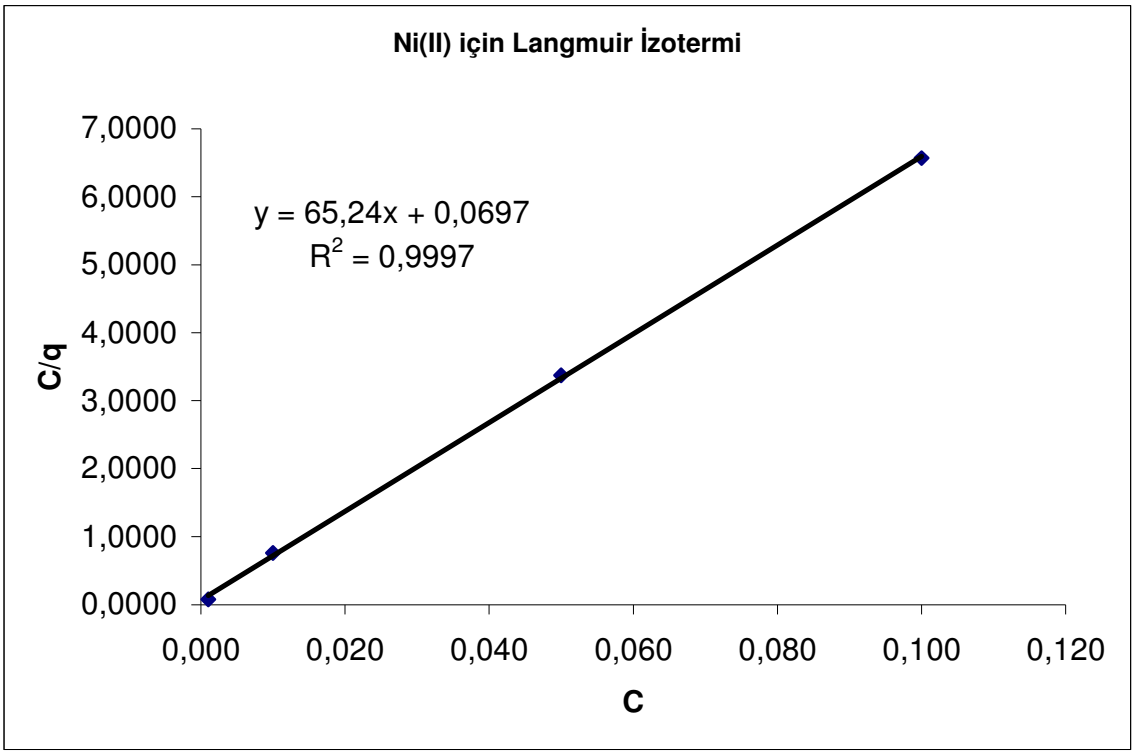
Tablo 8. 61. Ni(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	$1{,}84.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$1{,}53.10^{-2}$
R^2	0,9837

Yukarıdaki grafik Ni (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Ni(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.2.2. pH :4 te Nikel İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 80. Ni(II) için Langmuir izotermi

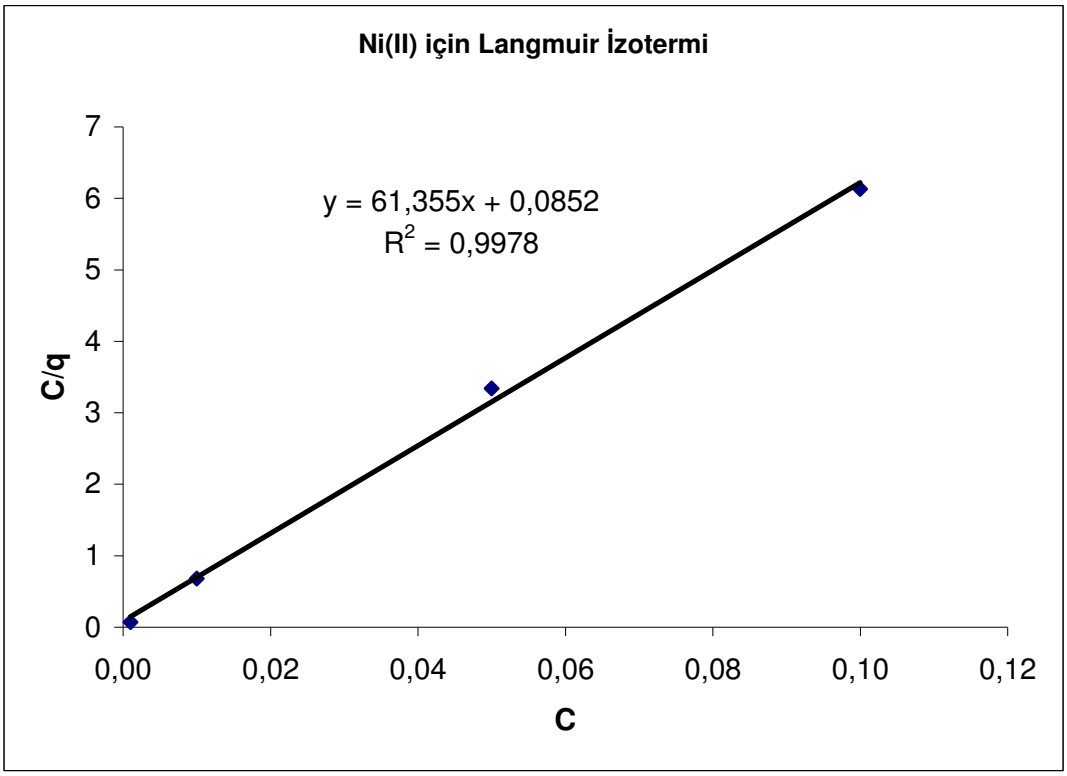
Tablo 8. 62. Ni(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	$9{,}36.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$1{,}53.10^{-2}$
R^2	0,9997

Yukarıdaki grafik Ni (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Ni(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.2.3. pH :5 te Nikel İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 81. Ni(II) için Langmuir izotermi

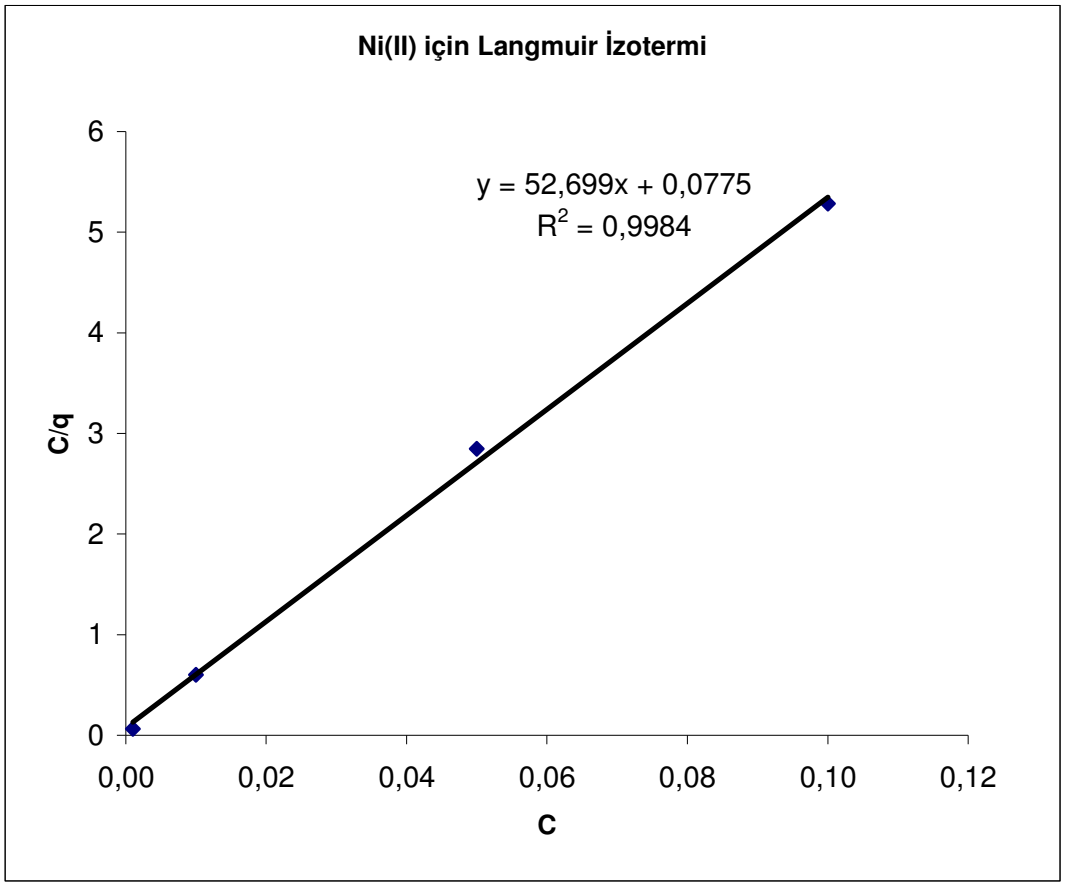
Tablo 8. 63. Ni(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	$7{,}20.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$1{,}63.10^{-2}$
R^2	0,9978

Yukarıdaki grafik Ni (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Ni(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.2.4. pH :6 te Nikel İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 82. Ni(II) için Langmuir izotermi

Tablo 8. 64. Ni(II) için Langmuir Sabitleri

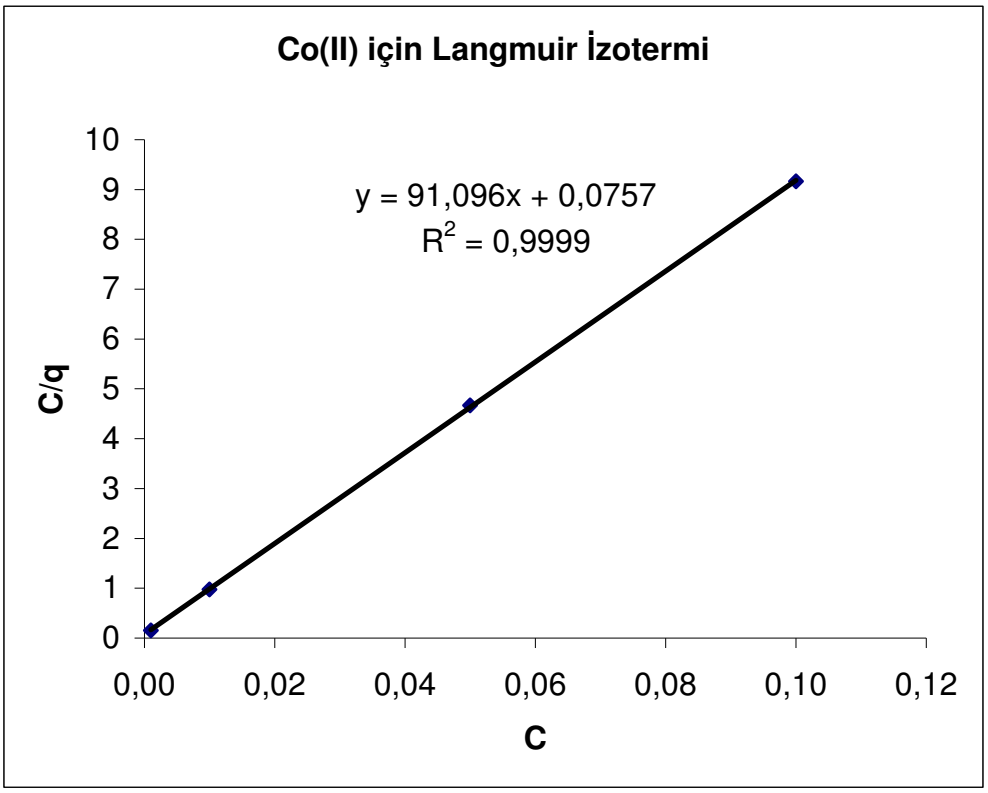
K_d (L/mmol)	$6{,}80.10^{-2}$
q_m (mmol Cu/g NaA)	$1{,}90.10^{-2}$
R^2	0,9984

Yukarıdaki grafik Ni (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Ni(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.3. Kobalt iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

8.3.2.3.1. pH :3 te Kobalt İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $Co(Cl)_2$için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 83. Co(II) için Langmuir izotermi

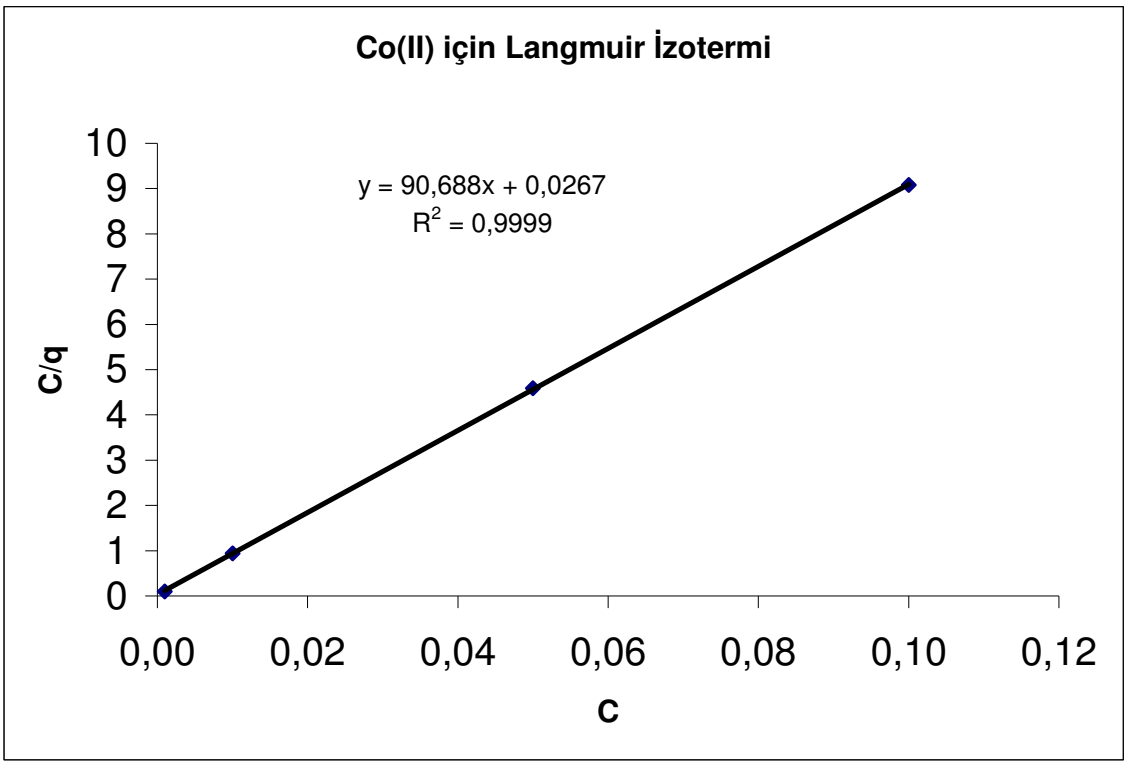
Tablo 8. 3. Co(II) için Langmuir sabitleri

k	$1{,}20.10^{+3}$
n	$1{,}10.10^{-2}$
R^2	0,9999

Yukarıdaki grafik Co (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Co(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.3.2. pH :4 te Kobalt İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 84. Co(II) için Langmuir izotermi

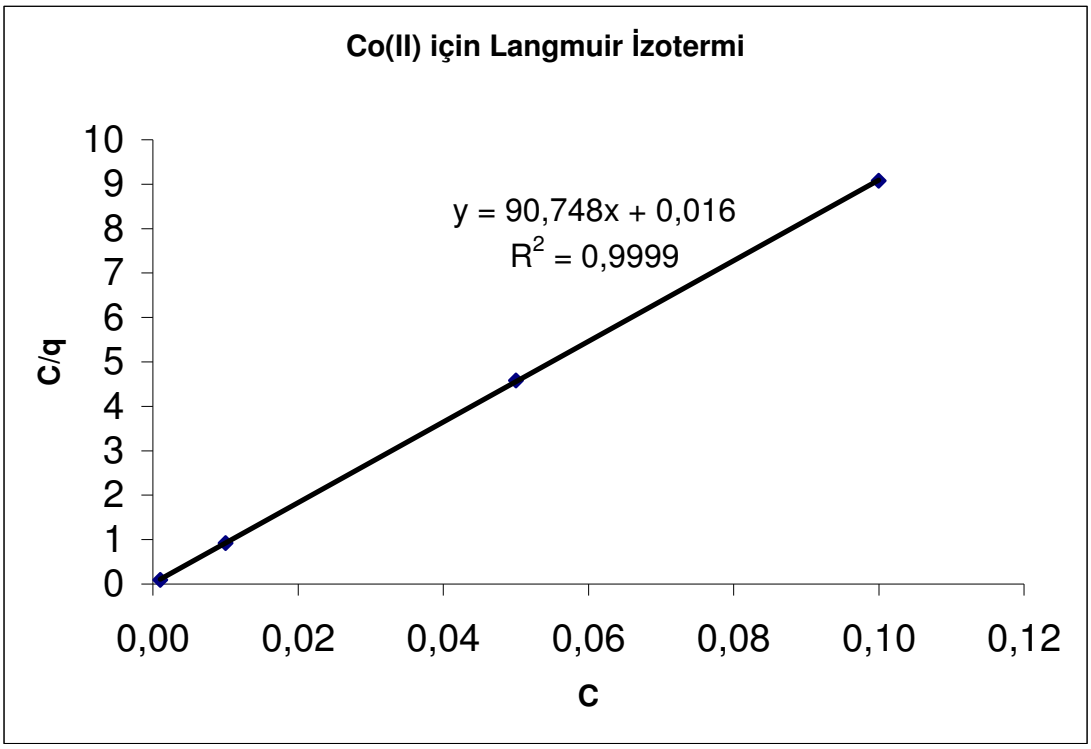
Tablo 8. 65. Co(II) için Langmuir sabitleri

k	$3{,}40.10^{+3}$
n	$1{,}10.10^{-2}$
R^2	0,9999

Yukarıdaki grafik Co (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Co(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.3.3. pH :5 te Kobalt İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 85. Co(II) için Langmuir izotermi

Tablo 8. 66. Co(II) için Langmuir sabitleri

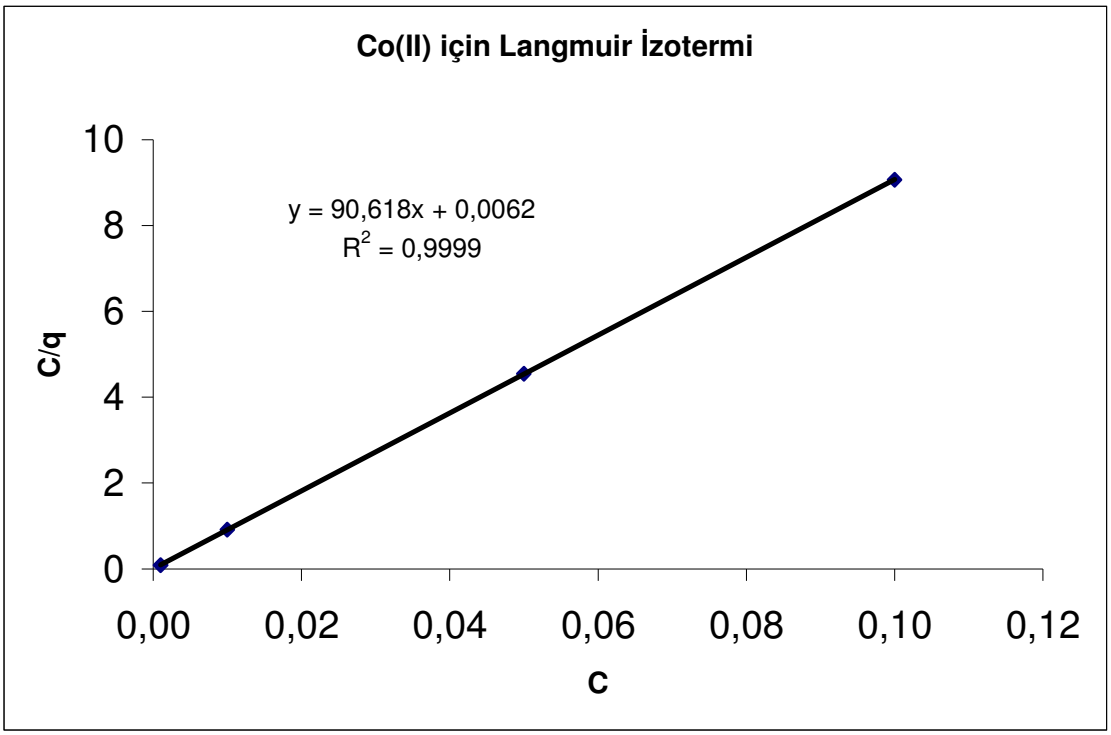
k	$5{,}67.10^{+3}$
n	$1{,}10.10^{-2}$
R^2	0,9999

Yukarıdaki grafik Co (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda

daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Co(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.2.3.4. pH :6 te Kobalt İyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $Co(Cl)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır



Şekil 8. 86. Co(II) için Langmuir izotermi

Tablo 8. 67. Co(II) için Langmuir sabitleri

k	$1,46.10^{+4}$
n	1,10
R^2	0,9999

Yukarıdaki grafik Co (II) iyonları için Langmuir izotermini göstermektedir. Grafiken görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük bir uyum söz konusudur. Bu uyum özellikle besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda daha da belirgindir. Elde edilen izotermlerden, Co(II)'nin ImNaA'ya tutunmasının tek tabakalı bir sorpsiyon işlemi olduğu düşünülmektedir

8.3.3. D-R Adsorpsiyon İzotermleri

Aşağıda, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için D-R izotermleri verilmiştir. Hesaplanan E değerlerinden, Cu(II)'nin ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile Ni(II)'nin de ağırlıklı olarak iyon değişimi ile tutulduğu görülmektedir. Hesaplanan q_m değerleri Langmuir izotermlerinden elde edilen değerlere yakın bulunmuştur. Sıcaklık 25 ^{0}C alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

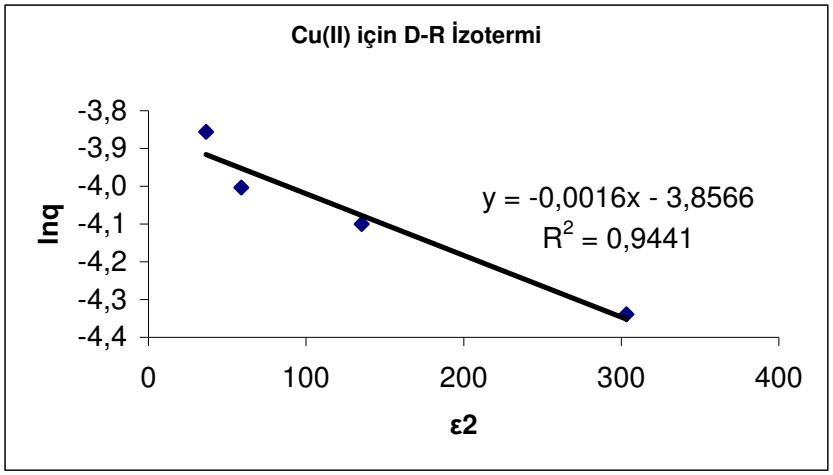
8.3.3.1. Bakır için D-R adsorpsiyon izotermi

8.3.3.1.1. $Cu(NO_3)_2$ için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.

Tablo 8. 68. Cu(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,013046	17,4128	303,204	-4,3393
0,01	0,016574	11,6319	135,301	-4,0999
0,05	0,01825	7,6734	58,881	-4,0036
0,1	0,02116	6,0436	36,525	-3,8556



Şekil 8. 87. Cu(II) için D-R izotermi

Tablo 8.69. Cu(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

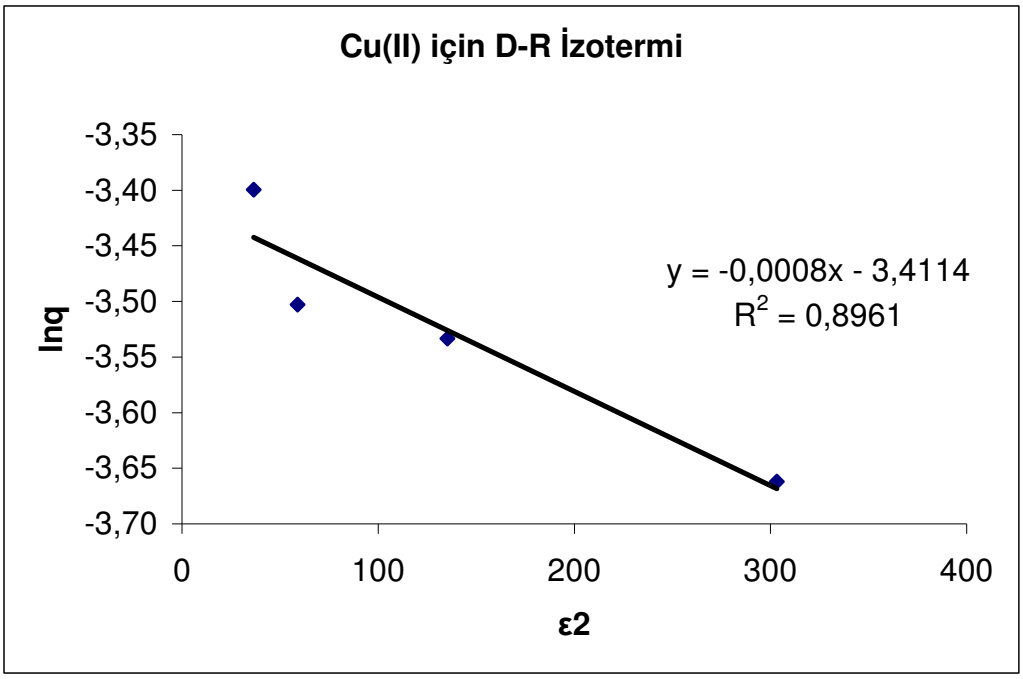
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
17,68	0,001	$2,11.10^{-2}$

8.3.3.1.2. $Cu(Ac)_2$ için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Cu(Ac)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.

Tablo 8.70. Cu(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,025678	17,4128	303,204	-3,6621
0,01	0,029205	11,6319	135,301	-3,5334
0,05	0,030111	7,6734	58,881	-3,5029
0,1	0,033385	6,0436	36,525	-3,3996



Şekil 8. 88. Cu(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 71. Cu(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

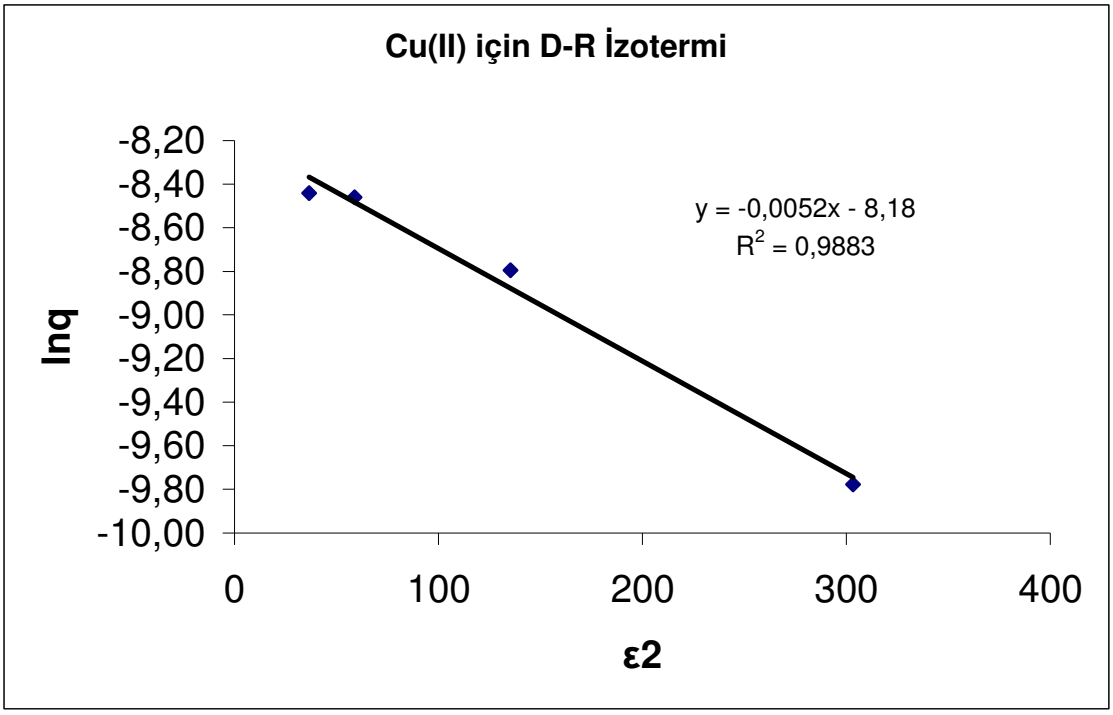
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
25	0,0008	$3{,}30.10^{-2}$

8.3.3.1.3. CuY^{-2} için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan CuY için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır.

Tablo 8. 72. Cu(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	5,67E-05	17,4128	303,204	-9,7780
0,01	0,000151	11,6319	135,301	-8,7953
0,05	0,000212	7,6734	58,881	-8,4612
0,1	0,000216	6,0436	36,525	-8,4418



Şekil 8. 89. Cu(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 73. Cu(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
9,81	0,005	$2,80.10^{-2}$

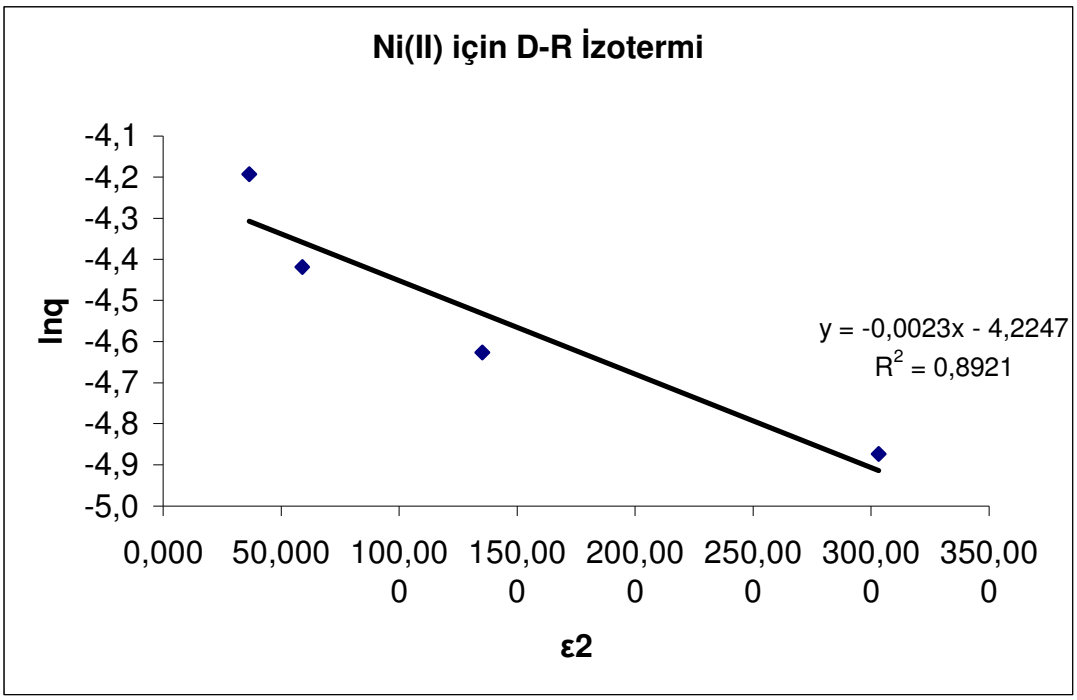
8.3.3.2. Nikel için D-R adsorpsiyon izotermi

8.3.3.2.1. pH :3 te Nikel İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 74. Ni(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,007646	17,4128	303,204	-4,8736
0,01	0,009787	11,6319	135,301	-4,6267
0,05	0,01205	7,6734	58,881	-4,4187
0,1	0,015102	6,0436	36,525	-4,1929



Şekil 8. 90. Ni(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 75. Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

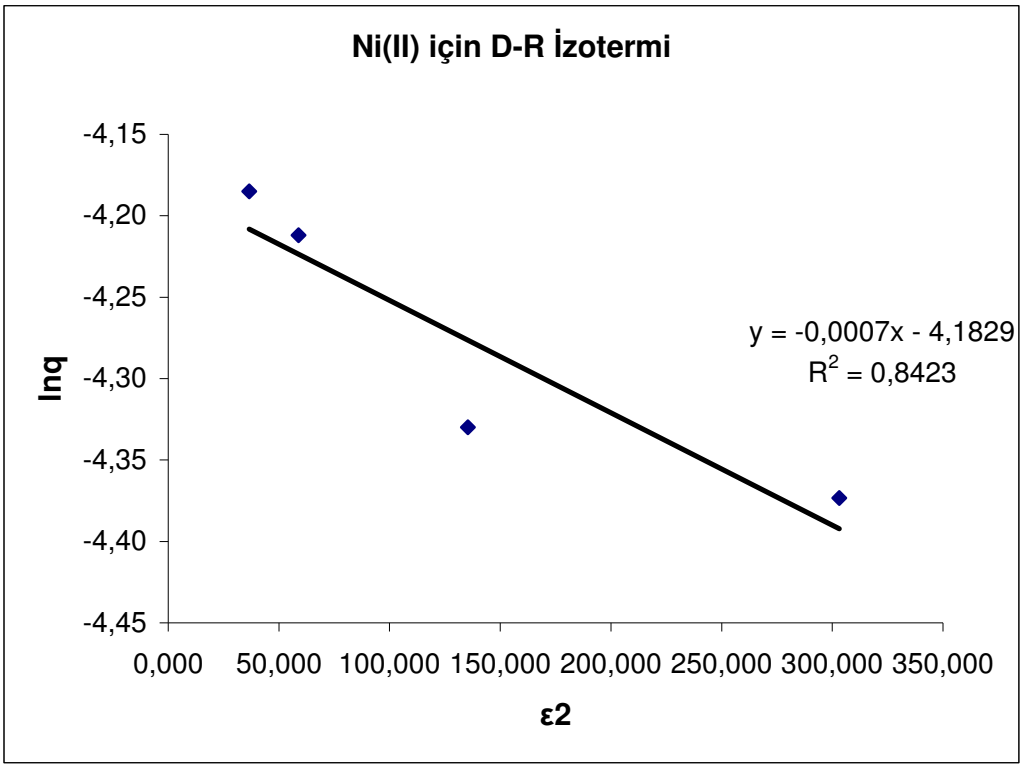
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
14,43	0,002	$1,46.10^{-2}$

8.3.3.2.2. pH :4 te Nikel İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8.76. Ni(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,01261	17,4128	303,204	-4,3733
0,01	0,013168	11,6319	135,301	-4,3299
0,05	0,014817	7,6734	58,881	-4,2120
0,1	0,015223	6,0436	36,525	-4,1849



Şekil 8. 91. Ni(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 77. Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

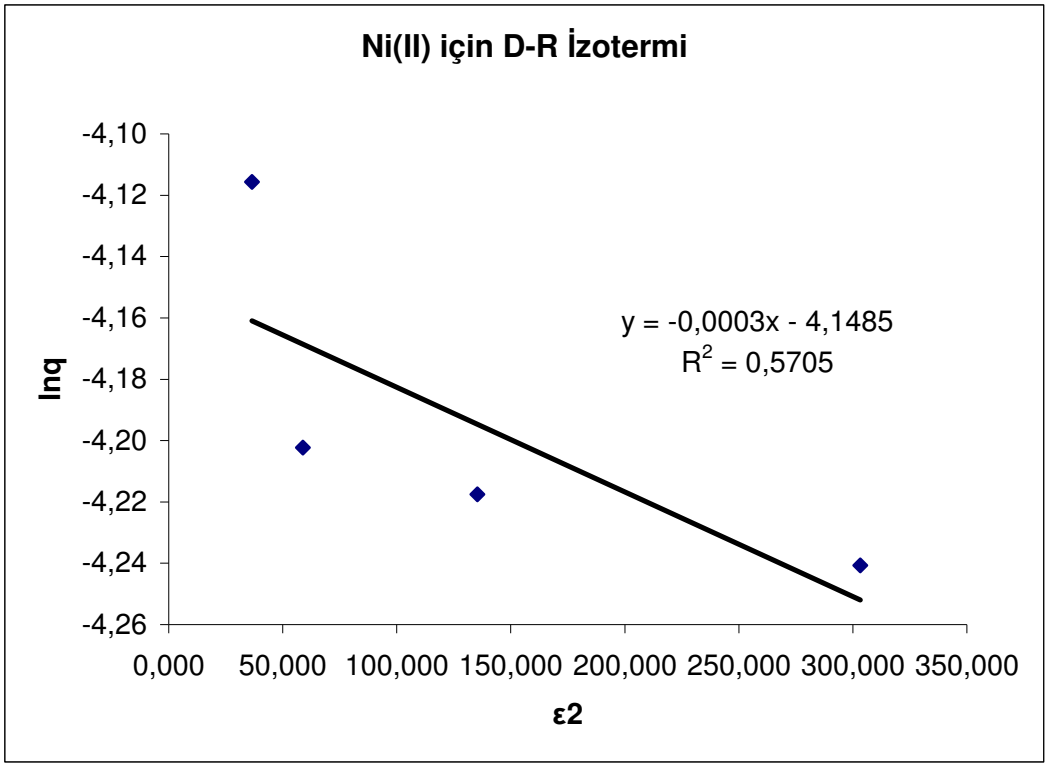
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
26,73	0,0007	$1,53.10^{-2}$

8.3.3.2.3. pH :5 te Nikel İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 78. Ni**(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler**

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,014398	17,4128	303,204	-4,2407
0,01	0,0147349	11,6319	135,301	-4,2175
0,05	0,0149615	7,6734	58,881	-4,2023
0,1	0,0163158	6,0436	36,525	-4,1156



Şekil 8. 92. Ni(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 79. Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

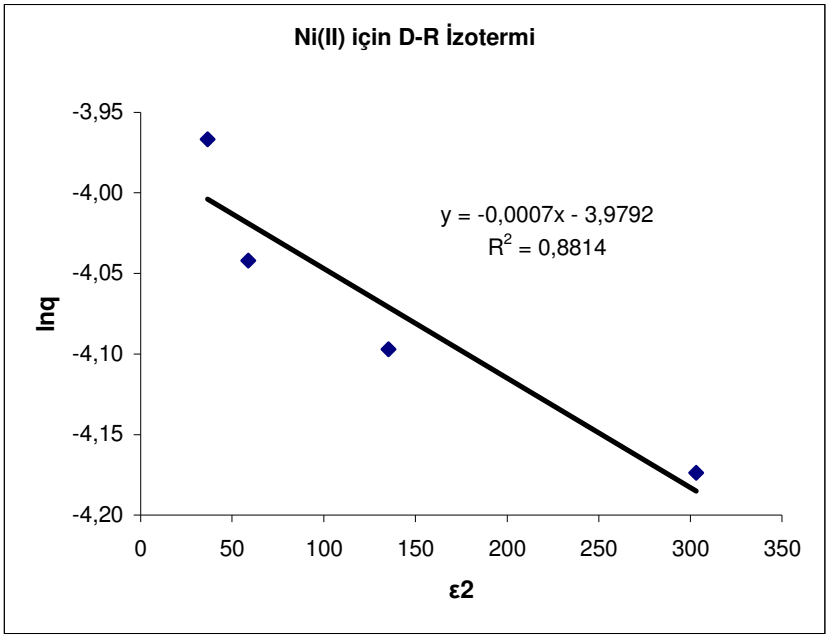
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
40,82	0,0003	$1,58.10^{-2}$

8.3.3.2.4. pH :6 te Nikel İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 80. Ni(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,015396	17,4128	303,204	-4,1736
0,01	0,016621	11,6319	135,301	-4,0971
0,05	0,017562	7,6734	58,881	-4,0420
0,1	0,018935	6,0436	36,525	-3,9667



Şekil 8. 92. Ni(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 81. Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
26,73	0,0007	$1,87.10^{-2}$

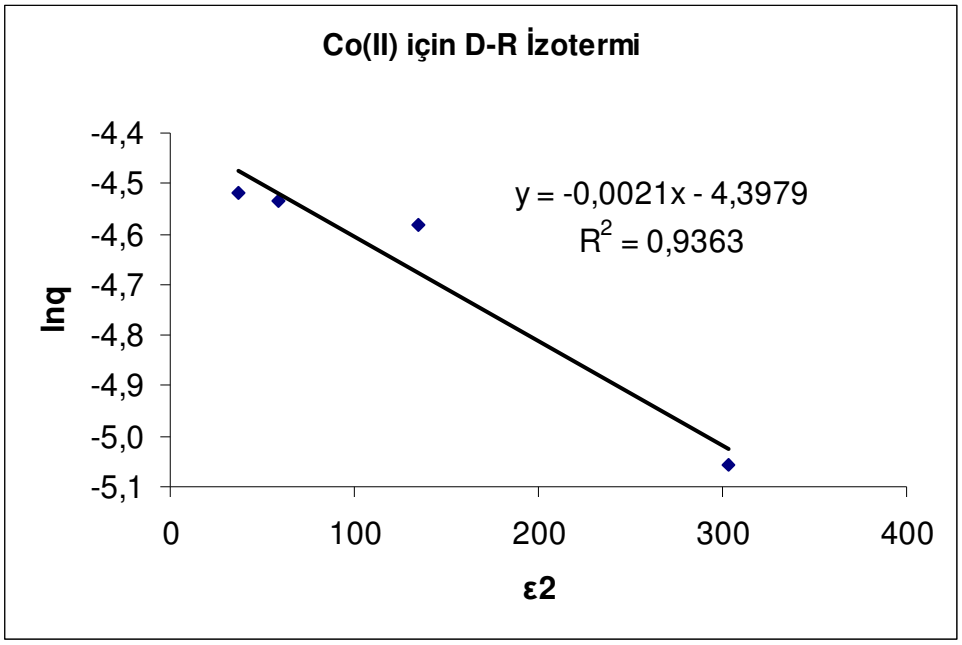
8.3.3.3. Kobalt iyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

8.3.3.3.1. pH :3 te Kobalt İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 3 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 82. Co(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,006359	17,4128	303,204	-5,0579
0,01	0,010243	11,6319	135,301	-4,5812
0,05	0,010712	7,6734	58,881	-4,5364
0,1	0,010908	6,0436	36,525	-4,5183



Şekil 8. 93. Co(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 83. Co(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

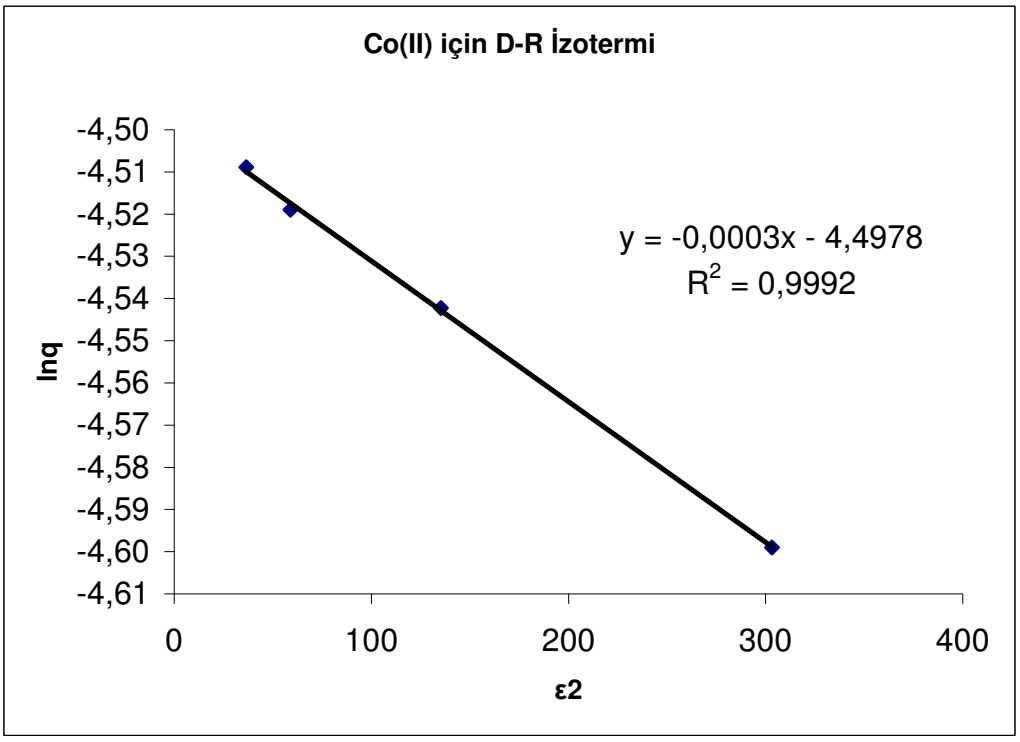
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
15,43	0,002	$1,23.10^{-2}$

8.3.3.3.2. pH :4 te Kobalt İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 4 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 84. Co(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,0100622	17,4128	303,204	-4,5990
0,01	0,0106493	11,6319	135,301	-4,5423
0,05	0,0109001	7,6734	58,881	-4,5190
0,1	0,0110106	6,0436	36,525	-4,5089



Şekil 8. 94. Co(II) için D-R izotermi

Tablo 8.85. Co(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

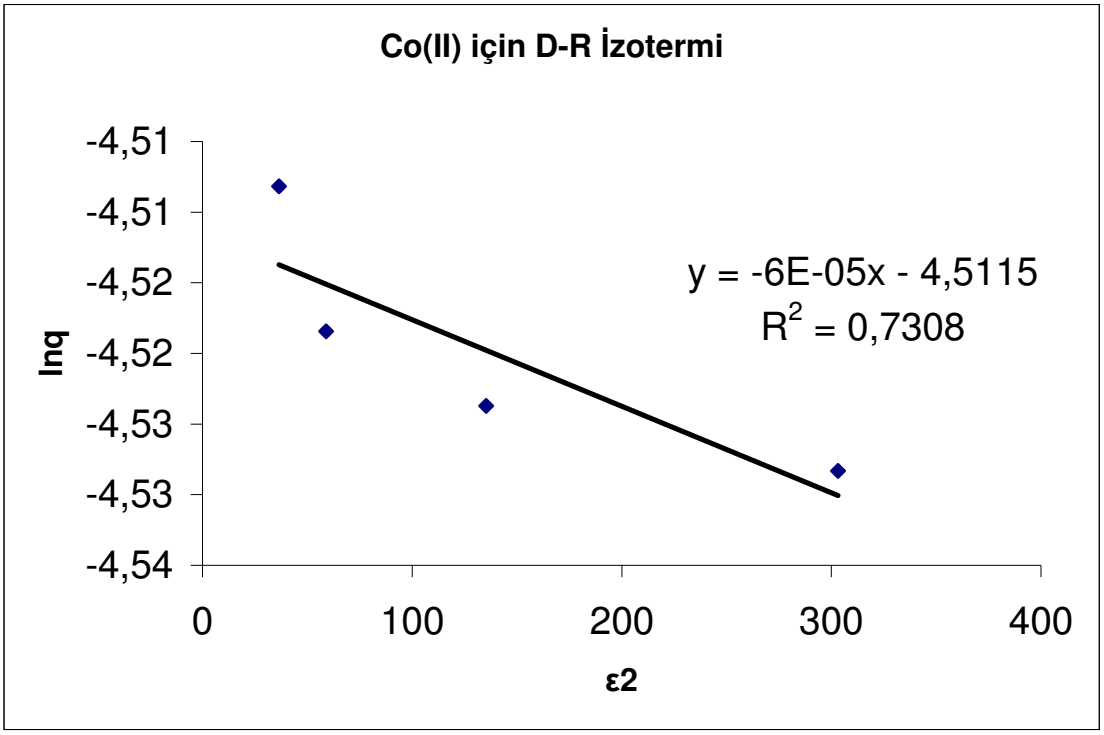
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
40,82	0,0003	$1,11.10^{-2}$

8.3.3.3.3. pH :5 te Kobalt İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 5 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 86. Co(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,0107988	17,4128	303,204	-4,5283
0,01	0,0108487	11,6319	135,301	-4,5237
0,05	0,010906	7,6734	58,881	-4,5184
0,1	0,0110186	6,0436	36,525	-4,5082



Şekil 8. 94. Co(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 87. Co(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

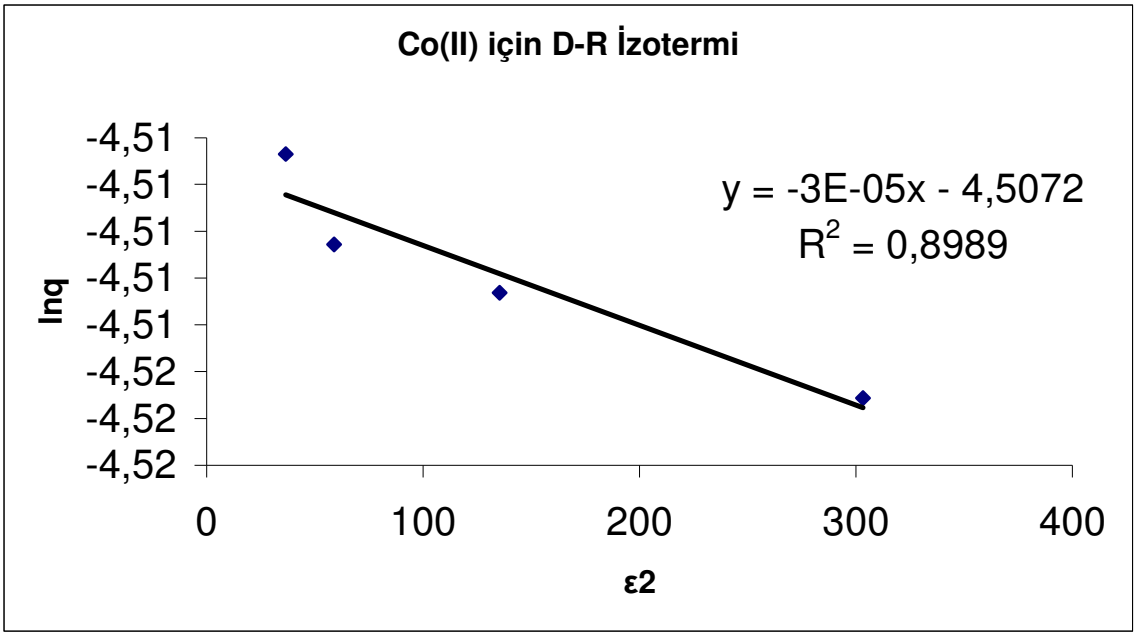
E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
91,29	0,00006	$1,10.10^{-2}$

8.3.3.3.4. pH :6 te Kobalt İyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

pH sı 6 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden D-R adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır

Tablo 8. 88. Co(II) için D-R izoterminin çıkarılmasında kullanılan değerler

C	q (mmol/glmHA)	ε	ε^2	lnq
0,001	0,01092	17,4128	303,204	-4,5171
0,01	0,01097	11,6319	135,301	-4,5126
0,05	0,010992	7,6734	58,881	-4,5106
0,1	0,011035	6,0436	36,525	-4,5067



Şekil 8. 95. Co(II) için D-R izotermi

Tablo 8. 89. Co(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
129,10	0,00003	$1,10.10^{-2}$

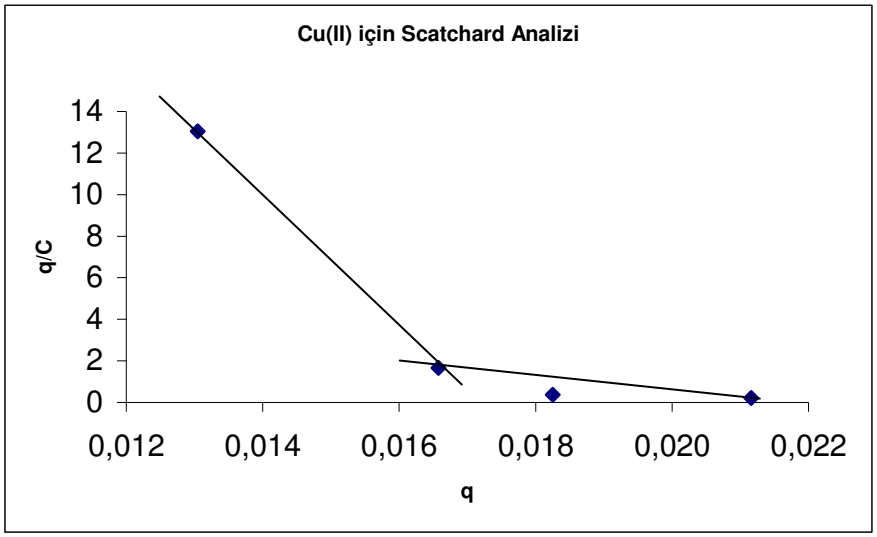
8.4. Scatchard Eğri Analizleri

Scatchard Eğri Analizleri, sorpsiyon işlemlerinin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. q/C-q grafiğinin doğrusallıktan sapması, sorpsiyonun Langmuir Adsorpsiyon İzoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini gösterir. Yani; sorpsiyon mekanizması çok tabakalı sorpsiyona yaklaşır. Adsorpsiyon izotermlerinin irdelenmesini mümkün kıldığı için, Scatchard Eğri Analizlerini vermeyi uygun gördük. Her bir metal iyonu için Scatchard Eğrileri aşağıda verilmiştir.

8.4.1. Bakır için Scatchard Eğri Analizi

8.4.1.1. $Cu(NO_3)_2$ için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 4 olan $Cu(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 96. Cu(II) için Scatchard eğri analizi

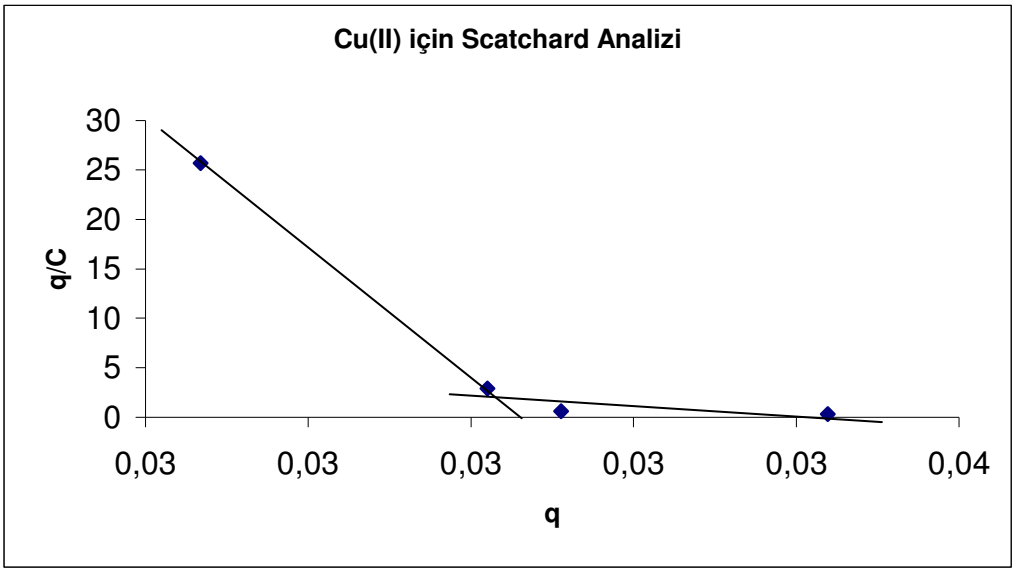
Tablo 8. 90. Cu(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01305	13,0462
0,0100	0,01657	1,6574
0,0500	0,01825	0,3650
0,1000	0,02116	0,2116

Cu(II) için Scatchard Eğri analizi yukarıda verilmiştir. Besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarında Cu(II) iyonlarının Langmuir İzotermine daha çok uyum gösterdiği görülmektedir. Çünkü, Scatchard Eğrisi besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarında doğrusallığa daha çok yaklaşmaktadır

8.4.1.2. $Cu(Ac)_2$ için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 4 olan $Cu(Ac)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 97. Cu(II) için Scatchard eğri analizi

Tablo 8. 91. Cu(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

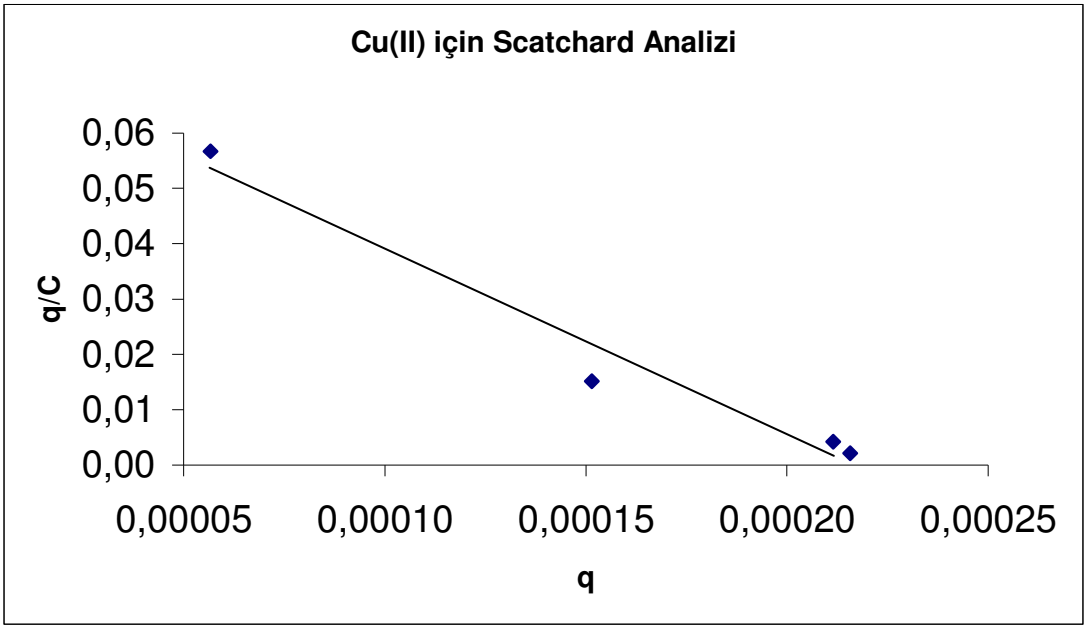
C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,02568	25,6778
0,0100	0,02921	2,9205
0,0500	0,03011	0,6022
0,1000	0,03339	0,3339

Cu(II) için Scatchard Eğri analizi yukarıda verilmiştir. Besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarında Cu(II) iyonlarının Langmuir İzotermine daha çok

uyum gösterdiği görülmektedir. Çünkü, Scatchard Eğrisi besleme çözeltisinin yüksek konsantrasyonlarında doğrusallığa daha çok yaklaşmaktadır

8.4.1.3. CuY^{-2} için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 4 olan CuY için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 98. Cu(II) için Scatchard eğri analizi

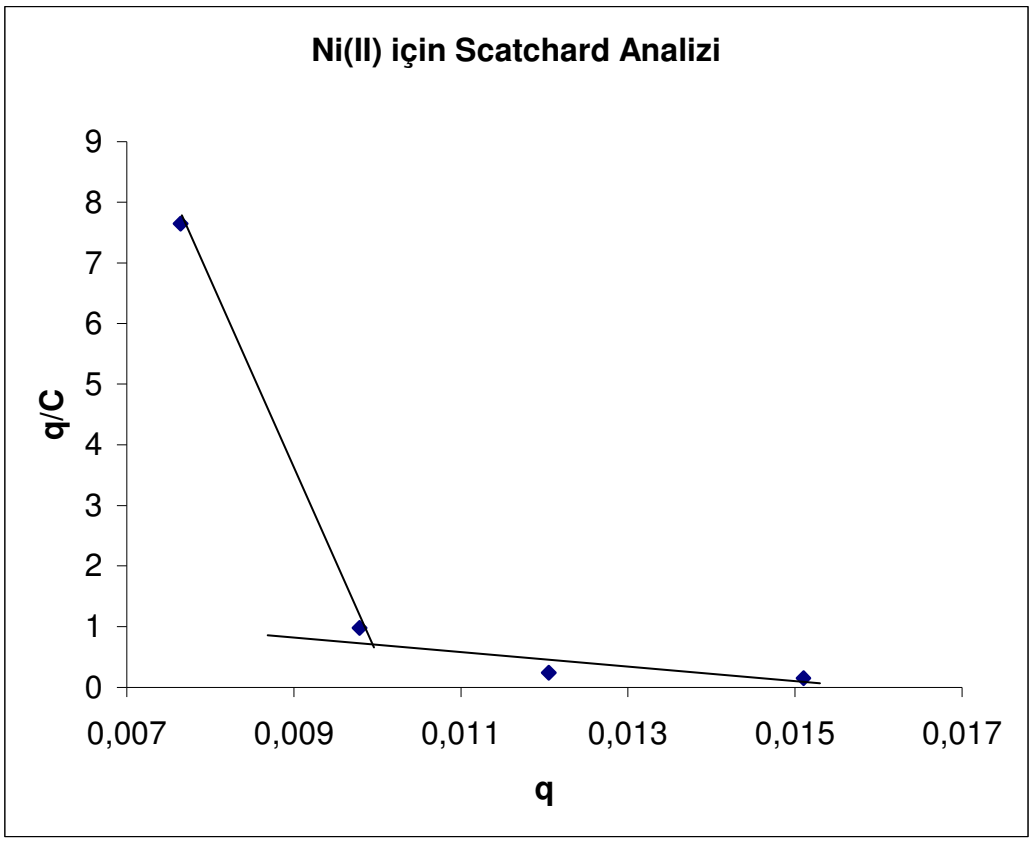
Tablo 8. 92. Cu(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,00006	0,0567
0,0100	0,00015	0,0151
0,0500	0,00021	0,0042
0,1000	0,00022	0,0022

8.4.2. Nikel için Scatchard Eğri Analizi

8.4.2.1. pH :3 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 3 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 99. Ni(II) için Scatchard eğri analizi

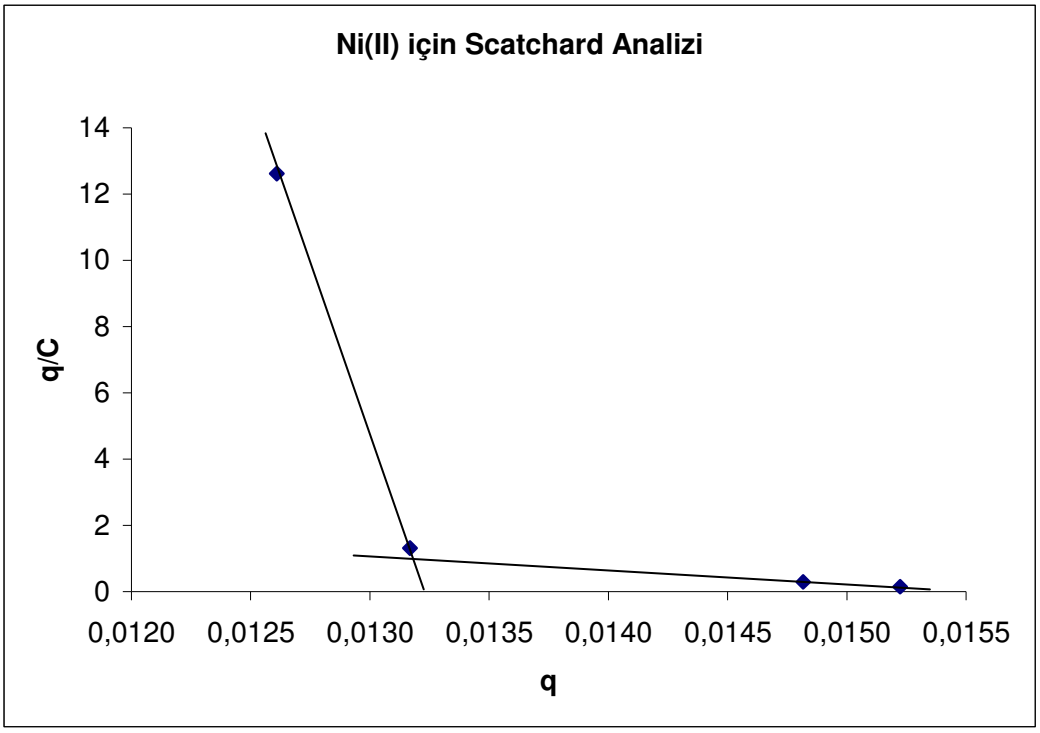
Tablo 8. 93 Ni(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,00765	7,6461
0,0100	0,00979	0,9787
0,0500	0,01205	0,2410
0,1000	0,01510	0,1510

Ni(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Ni(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.2.2. pH :4 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 4 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 100. Ni(II) için Scatchard eğri analizi

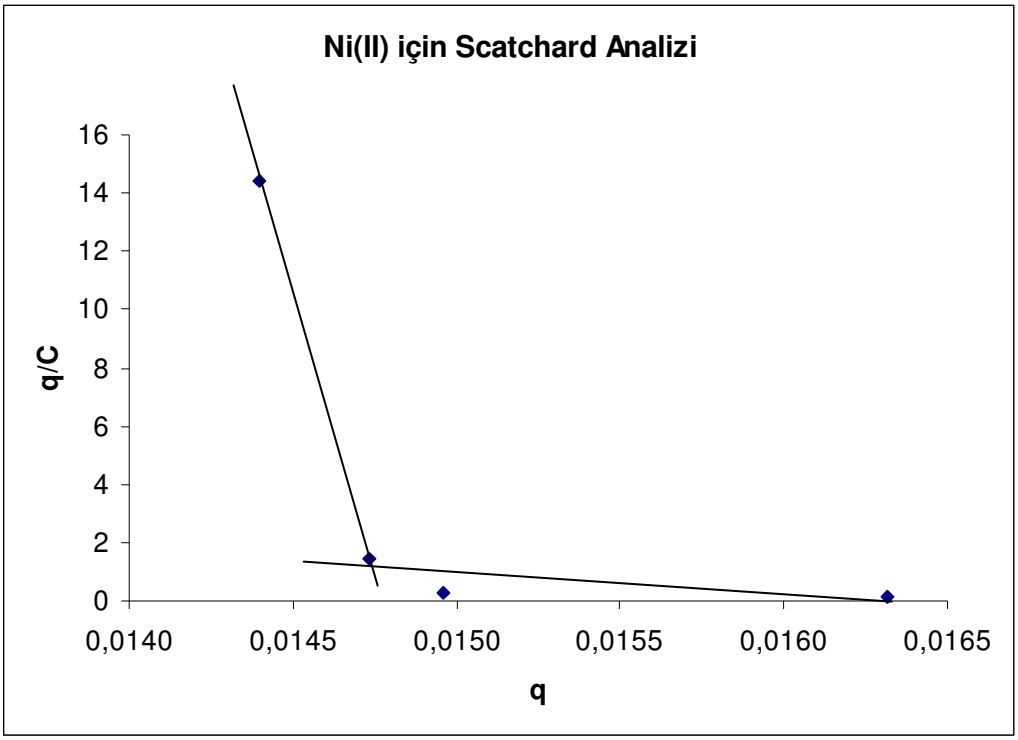
Tablo 8. 94 Ni(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01261	12,6098
0,0100	0,01317	1,3168
0,0500	0,01482	0,2963
0,1000	0,01522	0,1522

Ni(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Ni(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.2.3. pH :5 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 5 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 101. Ni(II) için Scatchard eğri analizi

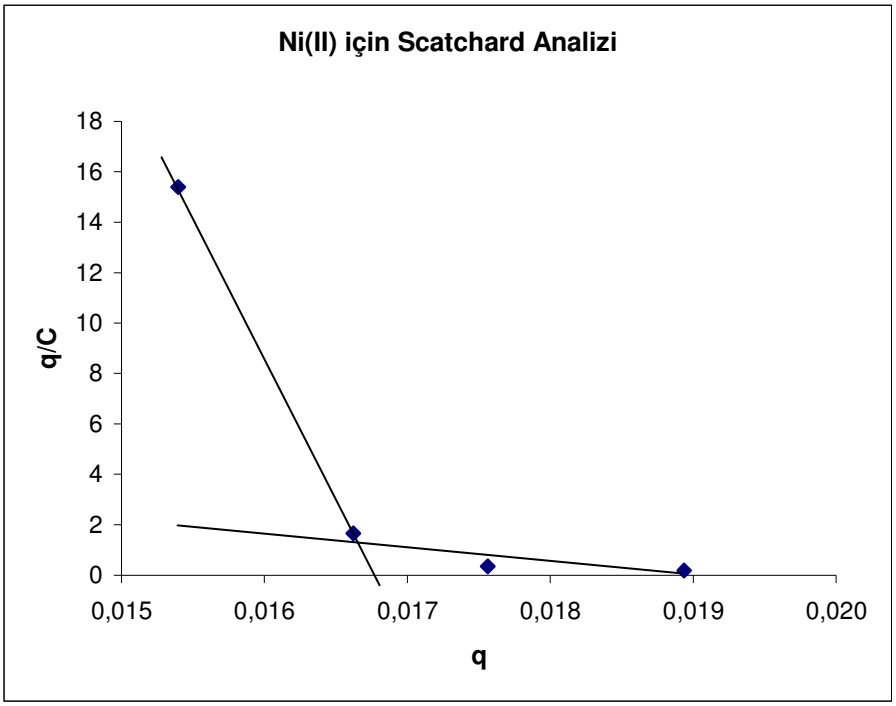
Tablo 8. 95 Ni(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01440	14,3980
0,0100	0,01473	1,4735
0,0500	0,01496	0,2992
0,1000	0,01632	0,1632

Ni(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Ni(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.2.4. pH :6 te Nikel İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 6 olan $Ni(NO_3)_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 102. Ni(II) için Scatchard eğri analizi

Tablo 8. 96 Ni(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

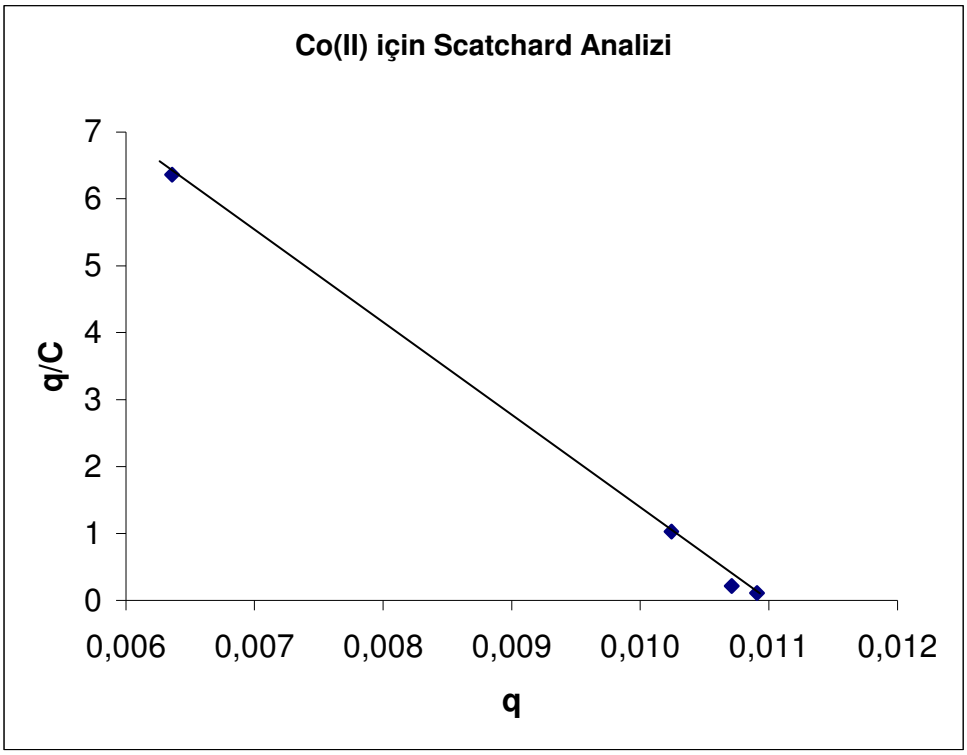
C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01540	15,3962
0,0100	0,01662	1,6621
0,0500	0,01756	0,3512
0,1000	0,01894	0,1894

Ni(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Ni(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.3. Kobalt için Scatchard Eğri Analizi

8.4.3.1. pH :3 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 3 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 103. Co(II) için Scatchard eğri analizi

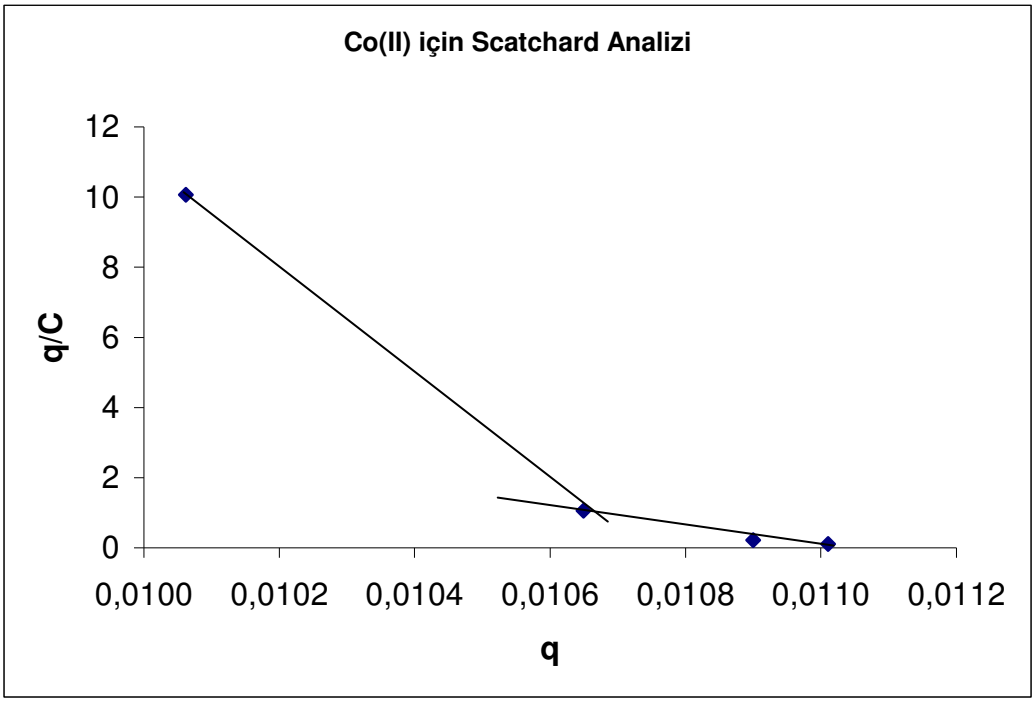
Tablo 8. 97 Co(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,00636	6,3589
0,0100	0,01024	1,0243
0,0500	0,01071	0,2142
0,1000	0,01091	0,1091

Co(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Co(II)'nin Freundlich izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.3.2. pH :4 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 4 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 104. Co(II) için Scatchard eğri analizi

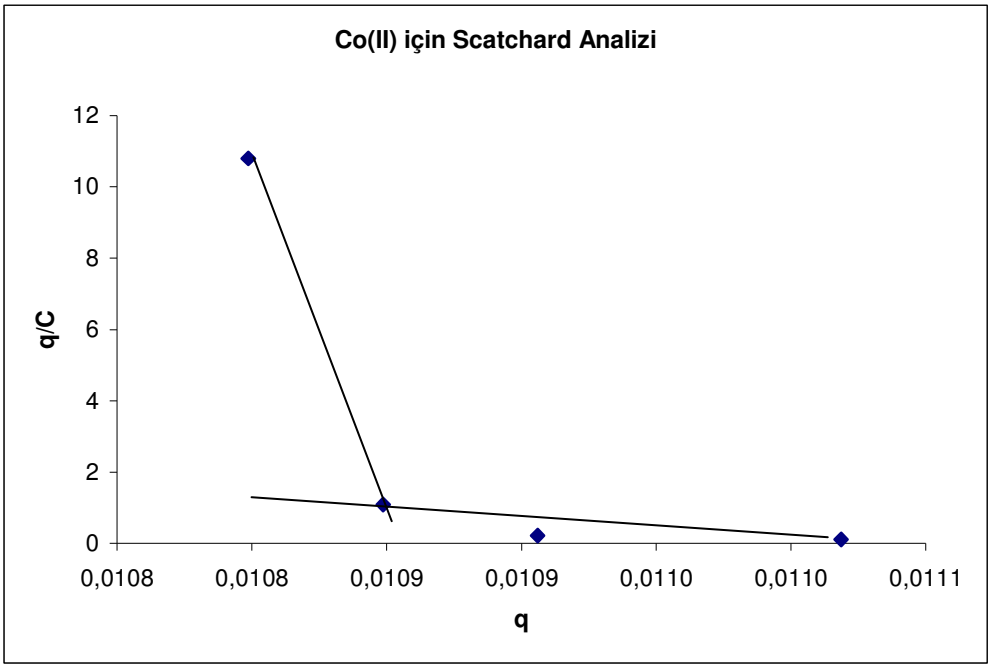
Tablo 8. 98 Co(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01006	10,0622
0,0100	0,01065	1,0649
0,0500	0,01090	0,2180
0,1000	0,01101	0,1101

Co(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Co(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.3.3. pH :5 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 5 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 105. Co(II) için Scatchard eğri analizi

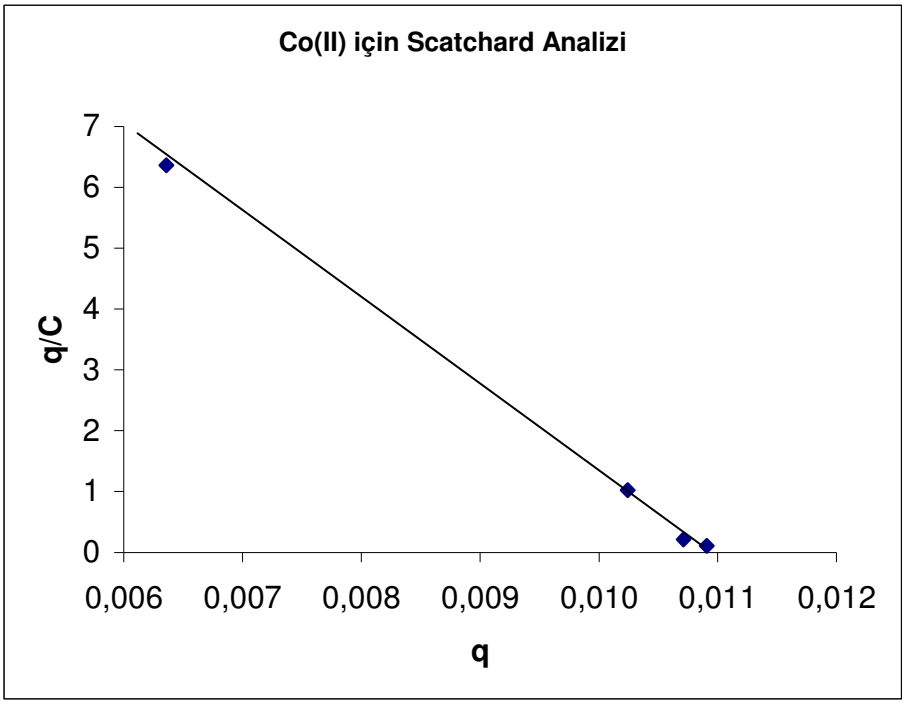
Tablo 8. 99 Co(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01080	10,7988
0,0100	0,01085	1,0849
0,0500	0,01091	0,2181
0,1000	0,01102	0,1102

Co(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Co(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

8.4.3.4. pH :6 te Kobalt İyonları için Scatchard Eğri Analizi

pH sı 6 olan $CoCl_2$ için belirlenen konsantrasyonlarda denemeler yürütülmüş; elde edilen verilerden Scatchard Eğri Analizi çıkarılmıştır.



Şekil 8. 106. Co(II) için Scatchard eğri analizi

Tablo 8. 100 Co(II) için Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerler

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0010	0,01092	10,9203
0,0100	0,01097	1,0970
0,0500	0,01099	0,2198
0,1000	0,01103	0,1103

Co(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Co(II)'nin Freundlich izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

9. SONUÇ

Sulu ortamda 3'ten büyük pH'larda çözünmeye başlayan ve pH 7 civarında neredeyse tamamen çözünmüş hale geçen hümik asit, sulu ortamda çözünme özelliği göstermeyen immobilize hümik asidin sodyum tuzuna dönüştürülmüş ve SPE'de sabit faz olarak kullanılmıştır.

ImNaA'nın sabit faz olarak kullanıldığı ve SPE basamaklarının UV dedektör ile sürekli olarak gözlendiği bir SPE sisteminde, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tutulma özellikleri incelenmiştir. Metal iyonu tutulmasına; besleme çözeltisinin pH'sının ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Ayrıca; farklı Cu(II) bileşiklerinin Cu(II) tutulmasına etkisi de incelenmiştir.

pH denemeleri Cu(II)`nin nitrat, asetat ve EDTA tuzları ve Ni(II)`nin nitrat tuzu ve Co(II)'nin klor tuzu ile yürütülmüş ve besleme çözeltilerinin pH'sı arttıkça, ImNaA tarafından tutulan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) miktarlarının da arttığı görülmüştür. Besleme çözeltisi olarak pH'sı 4 olan 0,05 mol/L $Cu(NO_3)_2$ kullanıldığında, tutulan Cu(II) miktarının 0,013 mmolCu/gImNaA olduğu tespit edilmiştir. pH'sı 6 olan 0,1 mol/L $Ni(NO_3)_2$ besleme çözeltisi olarak kullanıldığında tutulan Ni(II) miktarının 0,019 mmolNi/gImNaA olduğu bulunmuştur. pH'sı 6 olan 0,1 mol/L $CoCl_2$ besleme çözeltisi olarak kullanıldığında tutulan Co(II) miktarının 0,011 mmolCo/gImNaA olduğu bulunmuştur. Her üç metal iyonu için besleme çözeltisinin pH'sı 4 ve konsantrasyonunun 0,01 mol/L olduğu durumda tutulan Cu(II) miktarının 0,017 mmolCu/gImNaA; Ni(II) miktarının 0,013 mmolNi/gImNaA ve tutulan Co(II) miktarının 0,011 mmolCo/gImNaA olduğu tespit edilmiştir. Bu da, söz konusu şartlarda Cu(II)'nin Ni(II)'den; Ni(II) de Co(II)`den daha fazla tutulduğunu göstermektedir.

En fazla Cu(II) tutulması; pH'sı 4 olan 0,1 mol/L $Cu(Ac)_2$ çözeltisinin besleme olarak seçildiği durumda, 0,033 mmolCu/gImNaA olarak tespit edilmiştir. En fazla Ni(II) tutulması ise; pH'sı 6 olan 0,1 mol/L $Ni(NO_3)_2$'ın besleme çözeltisi olarak kullanıldığı durumda, 0,019 mmolNi/gNaA olarak kaydedilmiştir. Ni(II) tutulmasının, besleme çözeltisinin konsantrasyonundaki artışa, Cu(II) iyonlarından daha duyarlı olduğu anlaşılmıştır.

$Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ ile yürütülen denemelerde Cu(II), besleme çözeltisi $CuNa_2Y$ iken en az tutulmuştur. Bu durum, EDTA'nın Cu(II) ile kuvvetli bir şekilde şelatlaşmasına bağlanmıştır. Bu kuvvetli şelatlaşma nedeniyle, çözelti fazından ImNaA fazına Cu(II) geçişi azalmıştır. $Cu(CH_3COO)_2$'ın

kompleks halinde ImNaA'daki gruplar ile etkileşebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, ImNaA'daki hidrofobik şebekenin de metal iyonu tutulmasında etkili olabileceği görülmüştür.

Cu(II) ve Ni(II) iyonları Langmuir, Co (II)iyonlarının ise hem Freundlich hemde Langmuir izotermlerine uyan sorpsiyon davranışı sergilemişlerdir. Bu realite, Scatchard Eğri analizi ile de teyit edilmiştir. Scatchard eğri analizinde High ve Low Effinity olmak üzere iki doğru elde edilmiştir. Bu doğrulardan yüksek ve düşük enerjili etkileşimlerle tutunmanın gerçekleştiği görülmüştür. D-R izotermlerinden, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) 'nin ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile, tutuldukları anlaşılmıştır.

Sonuç olarak ImNaA, SPE'de sabit faz olarak verimli bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan, ImNaA'nın metal iyonlarını adsorpsiyon, iyon değişimi ve kompleks oluşumu mekanizmaları ile tuttuğu görülmüştür. ImNaA, 3 farklı Cu(II) bileşiğine karşı belirgin bir seçicilik göstermiştir. Buna ilaveten; şartlar değiştirildiğinde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tutulan miktarlarındaki önemli değişme, ImNaA'nın söz konusu iyonlara karşı seçicilik gösterebildiği ve bu nedenle, iyon kromatografisinde sabit faz olarak kullanımının incelenmeye değer olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Meng, J., "Spekctroscopic Study of Organo-Clay and Humic Acid", Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie, 1998.

2. Mayhew,L., www.acresusa.com/toolbox/reprints/Jan04_Humic%20Substances.pdf, 2004

3. Kara, H., "Bazı Linyitlerden Elde Edilen Hümik Asitlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1989, Konya.

4. Radiochemie - Heise, Karl-Heinz; Brendler, Vinzenz, 22.12.1999.

5. Seki, H., Suzuki, A., "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", Journal of Colloid and Interface Science, 17t. 490-494 (1995).

6. Jang, L. K. ve ark., (1990) ve (1991).

7. Schnitzer, M., Khan, S. U., (1972).

8. Senn, T. L., Head, Department of Horticulture A. R. Kingman, Instructor in Horticulture, Horticulture Department Research Series No. 165, The South Carolina Agricultural Experiment Station, Clemson University, Clemson, SouthCarolina

9. Hutchinson, G. E., A Treatise on Limnology, John Willey and Sons, Inc., New York, 1957, Vol 1.

10. Foissy, A., Elattar, A., Lamarche, J. M., J. Colloid Interface Sci., 1983, 96, 275-287.

11. F. J. Stevenson, Humus Chemistry Genesis, Composition, Reactions, Wiley, Canada, 1982, pp. 285-288

12. Chopin, G., Chemical Seperation Technologies and Related Method of Nuclear Waste Management, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, pp. 247-260

13. Chopin, R., N. Labonne-Wall, J. Radioanal. Nucl. Chem., 221, (1-2), 1997, 67-71

14. Davies, G., A. Fataftah, A. Cherkasskiy, E. A. Ghabbour, A. Radwan, S. A. Jansen, S. Kolla, M. D. Paciolla, L. T. Sein Jr., W. Buermann, M. Balasubramanian, J. Budnick, B. Xing, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 4047-4060

15. Filella, M., J. Buffle, Anal. Chim. Acta, 232, 1990, 209-223

16. J. Buffle, Anal. Chim. Acta, 232, 1990, 1-2

17. Gündüz T., Koordinasyon Kimyası , Gazi Kitabevi İkinci Baskı, Ankara 1998.

18. Tan, K. H. (1994), Environmental Soil Science, pp. 159 – 177. Dekker, New York

19. James S. Fritz, "Analytical Solid–Phase Extraction", Copyright by Wiley, Canada, 1999

20. Ho., C.H.,N.H. Miller, J. Colloid İnterface Sci. 106 (1985). 281

21. Heitkamp, D.K., Wagener, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (1982) 781

22. Seki, H.,A. Suzuki,I.,Kashiki, J. Colloid İnterface Sci. 134 (1990) 59.

23. Guczi, J.,A. Angelova, R.A. Bulman, G. Szabo, React. Polym. 17 (1992) 61.

24. Bulman, R.A.,G. Szabo, Lect. Notes Earth Sci. 33 (1991) 329.

25. Szabo, G., G. Farkas, R.A. Bulman, Chemosfer 24 (1992) 403

26. Kopal, L.K., Electrochim. Acta 41 (1996) 2293.

27. Pandey, A., S. Pandy, V. Misra, P. N. Vistwanathan, Chem. Ecol. ,16, 1999, 269-282

28. Sahu, S., D. K. Banerjee, in: Pawlowski, et al. (Eds.), Chemistry of the Protection of the Environment, vol. 2, Plenum Pres, New York, 1996, pp. 375-387

29. Alírio E. Rodrigues, "Ion Exchange: Science and Technology", Copyright by Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986

30. Berkem, A.R: ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları

31. Berkem, A.R: ve Baykut,S., Berkem, M.L., 1994 Fizikokimya II. Cilt , İ.Ü. Yayınları

32. Ünlü ,N., "Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi" , S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya 2004

33. Öztüre, A.,Ö., "Çözücü Ekstraksiyonu İle Yapısı Değişen Linyitin Adsorpsiyonm Özelliklerinin İncelenmesi", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya 1999

34. Mortimer, R.,G.,2004 Fizikokimya cilt II., Palme Yayıncılık,Ankara.

35. Kılınç,A., "Al(III) ve Fe(III) Adsorpsiyonunda Ölü Alg Biyokütlesi (Cladophora Glomerata)ve Aktif Karbon Kullanımının Etkinliğinin Kıyaslanaması" S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya 2005

36. Şengül, F., Küçükgül, E.,Y.,1997, Çevre Mühendisliği Fiziksel Kimyasal temel işlemler ve süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

37. Göçhan, C.,1998,"Endüstriyel Atıksulardaki İkili Ağır Metal İyonları Karışımlarının Tutuklanmış Chlorella Vulgaris`E Biyosorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörlerde İncelenmesi" Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

38. Çabukçu, E.,1998 "Krom(IV), Bakır(II), Demir(III) İyonlarının Tek Ve Çok Bileşenli Metal Sistemelerinde R. Arzhinus`La Biyosorpsiyonunun Süreklikarıştırmalı Kaplarda İncelenmesi" Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

39. Pekin, B., 1996, "Fizikokimya 2", Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

40. Reed,B.,E.,Matsumoto,M,R.,1993, Modelling Catmium Adsorption By Activated Carbon Using the Languir and Freundlich İsotherm Expressions, Separation Science and Technol.28 (13&14),179,

41. Jain,C.K., Sharma,K., 2002. Addsoprtion of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Models And kinetics,Water Air and Soil Pollution, 137.1.

42. Baran D., 2004, "Konya İli Doğan Hisar Yöresi Ayaslar Kilinin Bazı Ağır Metalleri Adsorpğsiyonu", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya 2004

43. Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution* 141: 1-33, 2002.

44. Ceyhan, Ö., Baybaş, Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, D., Turk J Chem, 25 (2001), 193-200, © TÜBİTAK

45. Uçan, M., "Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi ", N. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2002.

46. Ayar A., 1997 "Fonksiyonel Gruplar Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi" S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya

47. Skoog, West, Holler, "Analitik Kimya Temelleri", Bilim Yayıncılık, 7. Baskı, 2. Cilt, 1999.

48. Yavuz, O., Aksoy,A,."Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu" F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi 2006, 20(3), 259-269

49. Macherey-Nagel. Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue 2004:184-241.

50. Shulamit L. "Solid phase extraction (SPE)".http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe_abic.pdf/ Erişim tarihi: 29.1.2005.

51. Zief M. Solid Phase Extraction for Sample Preparation. Phillipsburg: JT Baker, 2005.

52. Haginaka J. Selectivity of affinity media in solidphase extraction of analytes. Trends in Analytical Chemistry 2005; 24-5: 407-15.

53. Cobert Associates Catalogue. Solid Phase Extraction (SPE) Guide. http://www.cobertassoc.com/

54. Beney P.J., Breuer G.M., Jacobs G.H., et. al. Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods. Hotlines, 1996; 35: 1- 5.

55. LeBlanc G. A review of EPA sample preparation techniques for organic compound analysis of liquid and solid samples. LCGC North America 2001; 19: 1120-1130.

56. Spiro, G.,T., Stigliani, W., M., 1996. Chemistry of Enviromental, Prentice Hall, New Jersey.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Konya/Beyşehir'de dünyaya gelen Mustafa TOPKAFA, ilk ve orta öğrenimini Konya'da tamamlamış ve 2000 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. Stajını S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuarlarında Doç. Dr. Hüseyin KARA denetiminde tamamlamış ve bu süre zarfında hümik asitlerin iyon değiştirici, adsorban özellikleri üzerinde çalışmıştır. 2004 yılında lisans öğrenimini bölüm birincisi olarak tamamlamış ve aynı yıl S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır.