T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜMİK ASİTLERİN METAL TUTMA ve LİGAND DEĞİŞTİRME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MELİHA KUTLUCA

KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HÜMİK ASİTLERİN METAL TUTMA ve LİGAND DEĞİŞTİRME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Meliha KUTLUCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 22.01.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hüseyin KARA
(Danışman)

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜMİK ASİTLERİN METAL TUTMA ve LİGAND DEĞİŞTİRME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Meliha KUTLUCA
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin KARA
2007, Sayfa: 103

Jüri:
Doç. Dr. Hüseyin KARA (Danışman)
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN (Üye)
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK (Üye)

Sunulan bu çalışmada; sulu ortamda pH 3'ten itibaren çözünmeye başlayan ve pH 7'de tamamen çözünmüş halde bulunan hümik asit, çözünürsüzleştirme ve aminopropilsilika üzerine immobilizasyon işlemi ile sulu ortamda geniş bir pH aralığında (pH 10'a kadar) çözünmeyen bir şekle dönüştürülmüştür. Elde edilen çözünürsüzleştirilmiş hümik asit (IHA) ve immobilize hümik asit (HA_{imm}) kesikli sistemlerde ve sürekli sistemlerde katı faz olarak kullanılmıştır.

Kesikli sistemlerde; Cu(II) ve Ni(II) ile çalışılmış ve Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi, HA_{imm} ve IHA' in etkisi, ortamda bulunan farklı metalin etkisi incelenmiştir. Sürekli sistemlerde ise Co(II) ile çalışılmış ve metal tutulmasına

pH etkisi, konsantrasyonun etkisi, sıcaklığın etkisi ve besleme akış hızının etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum şartlar belirlenmiş ve sabit faz olan HA_{imm} üzerine, Co(II) yüklemesi gerçekleştirilerek yeni bir sabit faz elde edilmiştir. Hazırlanan bu sabit fazla ligand değişimini incelemek için adenozin yüklemesi ve sıyırması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında ligand değiştirme özellikleri incelenmiştir.

Sürekli sistemle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarla, adsorbsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Langmuir izotermine uyum göstermesi ve freundlich izoterminde doğrusallıktan azda olsa sapmanın gözlenmesi Co(II)' nin, katı faz olan HA_{imm} üzerine tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Scatchard Eğri analizi de bu sonuçları desteklemektedir. D-R izoterminde elde edilen sonucun 50 kJ/mol olması tutulmalarda metal ile katı faz arasında kimyasal etkileşmelerin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Her iki sistemde de elde edilen sonuçlarla hümik asitin metalleri seçici adsorbladığını ve adsorban/ iyon değiştirici madde olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca HA_{imm}' in; adenozin ile yapılan çalışmalar sonucunda hümik asit üzerine kompleks oluşumuyla ligand değişiminin gerçekleştiği görülmüştür.

Sonuç olarak hümik asitler, hem adsorban/iyon değiştirici madde olarak metallerin giderilmesi ve geri kazanılmasında kullanılabileceği gibi hem de uygun işlemler sonucunda ligand değiştirici madde olarak da kullanılabileceği noktasında incelenmeye değer olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çözünürsüzleştirilmiş hümik asit, İmmobilize hümik asit, Cu(II), Ni(II), Co(II), Kompleksleşme, Ligand Değişimi, HPLC, Kesikli Sistem, Langmuir Adorpsiyon İzotermi, Freundlich Adorpsiyon İzotermi, Dubinin-Radushkevich (D-R) Adorpsiyon İzotermi, Scatchard Eğri Analizi, Katı Faz Ekstraksiyonu.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTİGATION OF METAL SORPTION AND LIGAND EXCHANGE PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARA
2007, Pages: 103

Jury:
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARA (Supervisor)
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN (Member)
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK (Member)

In the present study, humic acid that starts to disolve from pH=3 and dissolve completely ligher than pH=7 was converted into their insoluble derivative, not soluble at wide pH range (to pH=10), by insolubilization and immobilization on aminopropylsilica. The unsoluble humic acid (IHA) and immobilized humic acid (HA_{imm}) was used in discontinuous and continuous systems as a solid phase.

In discontinuous systems, Cu(II) and Ni(II) ions were used and effects of type of Cu(II) ion, IHA and HA_{imm}, and different metal ion existed in the media on sorbtion of Cu(II) ion were investigated. In continuous systems, Co(II) ion was used and effects of pH, concentration, temperature and feed flow rate on metal retain were investigated. As a result, optimum conditions were determined and a novel stationary phase was obtained by loading Co(II) on HA_{imm}, solid phase. Experiments of loading

and stripping adenosine to the obtained stationary phase were performed. The sorption and ligand Exchange properties of Co-HA_{imm} as a solid phase was investigated.

The absorption isotherms were obtained from the results obtained from the experiments with continuous systems. The results accord with Langmuir isotherms and deviate from linearity in the Freundlich isotherm. Therefore, these results showed that Co(II) ion was retained onto solid phase, HA_{imm}, as a mono layer. The results of Scatchard curve analysis support these findings. That the result of D-R isotherm is 50 kJ/mol shows that chemical interactions are main interaction between metal ion and solid phase.

According to the results obtained from both systems, it was determined that humic acid selectively adsorbs metal ions and can be used as adsorbent/ion exchanger. In consequence of studies performed with HA_{imm} and adenosine, it was seen that ligand exchange was realized by complex formation onto Co-HA_{imm}.

Consequently, it was seen that the present study is worth investigating for that humic acid can be used as both adsorbent/ion exchanger material in the metal removing and recovery, and as a ligand exchanger in consequence of the appropriate processes.

Keywords: Insolubilazed humic acid, immobilized humic acid, Cu(II), Ni(II), Co(II), complexation, ligand exchange, HPLC, discontinuous system, Langmuir adsorption isotherm, Freundlich adsorption isotherm, Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm, Scatchard curve analysis, Solid phase extraction.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Hüseyin KARA yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, her zaman destek olan sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin KARA' ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI olmak üzere analitik kimya araştırma laboratuarında bulunan tüm arkadaşlarıma, Arş. Grv. İmren HATAY, Arş. Grv. Önder ALICI, Arş. Grv. Sait MALKONDU ve manevi destekleriyle her an yanımda olan değerli yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tahsil hayatım boyunca her türlü fedakarlığı gösteren, bugünlere gelmem için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, sahip olduğum manevi ve ahlaki değerlerimin temeli olan ailem; sevgili kardeşlerim ve annem Beyhan KUTLUCA ile babam Mustafa KUTLUCA' ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Meliha KUTLUCA

Konya-2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET ---------- İİİ

ABSTRACT ----------V

ÖNSÖZ ---------- Vİİİİ

İÇİNDEKİLER ---------- Vİİİİİ

ŞEKİLLER LİSTESİ ---------- Xİİİİ

***TABLOLAR LİSTESİ* ---------- XİV**

***KISALTMA VE SEMBOLLER* ---------- XV**

1. GİRİŞ ---------- 1

1.1. HÜMİK MADDELER ---------- 2

1.1.1. HÜMİK VE FULVİK ASİTLERDEKİ FONKSİYONEL GRUPLAR ---------- 5

1.1.2. HÜMİK ASİTİN YAPISI VE ELDE EDİLMESİ ---------- 6

1.2. HÜMİK ASİTİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ ----------11

1.3. HÜMİK ASİTİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ----------13

1.3.1. MADDELERLE ETKİLEŞME MEKANİZMALARI ----------13

1.3.2. SULU ORTAMDA ÇÖZÜNEBİLME ÖZELLİKLERİ ----------14

1.3.2.1. Hümik asitin çözünürsüzleştirilmesi ----------15

1.3.2.2. Hümik asitin immobilizasyonu ----------16

1.4. HÜMİK ASİTLERİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ----------17

1.5. İYON VE LİGAND DEĞİŞİMİ ----------18

1.5.1. İYON DEĞİŞTİRİCİ MADDELER VE ÖZELLİKLERİ ----------18

İNORGANİK İYON DEĞİŞTİRİCİLER ----------18

ORGANİK İYON DEĞİŞTİRİCİLER ----------18

1.5.2. LİGAND DEĞİŞTİRME ----------19

1.5.2.1. Ligand değiştiriciler ----------20
1.5.2.2. Ligand değiştiricilerde şelatlaşma ----------22
1.6. ADSORPSİYON ----------23
1.6.1. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ----------26
1.6.1.1. Freundlich izotermi ----------26
1.6.1.2. Langmuir izotermi ----------27
1.6.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ----------29
1.6.2. SCATCHARD ANALİZİ ----------30
1.6.3. ÇÖZÜNMÜŞ MADDELERİN KATILAR TARAFINDAN ADSORPSİYONU----------31
1.6.3.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon----------31
1.6.3.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon----------32
1.6.4. ADSORPSİYONUN ÖZELLİKLERİ----------32
1.6.5. ADSORPSİYON TÜRLERİ ----------33
1.6.5.1. Fiziksel adsorpsiyon ----------33
1.6.5.2. Kimyasal adsorpsiyon ----------33
1.7. EKSTRAKSİYONLA AYIRMA TEKNİKLERİ ----------34
1.7.1. SIVI–SIVI EKTRAKSİYONU----------35
1.7.2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (SPE)----------35
1.7.2.1. Kesikli yöntem ----------35
1.7.2.2. Sürekli Yöntem----------35
1.7.3. SPE' nin üstünlükleri ----------36
1.7.4. SPE VE HPLC ----------36
1.7.5. GENEL OLARAK SPE İŞLEMLERİNİN BASAMAKLARI ----------37
1.7.5.1. Katı fazın şartlandırılması ----------37
1.7.5.2. Analitin katı fazda tutulması (Besleme) ----------39
1.7.5.3. Katı fazda tutulmayan türlerin giderilmesi (Yıkama)----------40
1.7.5.4. Analitin katı fazdan sıyırılması (Sıyırma) ----------40
1.7.6. BREAKTHROUGH EĞRİLERİ----------41
1.7.6.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi ----------41
1.7.6.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi ----------47
1.7.6.3. Sıyırma basamağındaki breakthrough eğrisi ----------48

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ----------50

3. MATERYAL VE METOD ----------60

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ----------60
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR ----------60
3.3. METOT ----------61

4. DENEYSEL KISIM ----------62

4.1. ÇÖZÜNÜRSÜZLEŞTİRİLMİŞ HÜMİK ASİTİN (IHA) ELDE EDİLMESİ----------62
4.2. ÇÖZÜNÜRSÜZLEŞTİRİLMİŞ HÜMİK ASİTİN SODYUM TUZU (NAA) İÇİN ÇÖZÜNÜRLÜK TESTİ ----------62
4.3. HÜMİK ASİTİN İMMOBİLİZE EDİLMESİ (HA_{iMM}) ----------62
4.3.1. HÜMİK ASİTİN SAFLAŞTIRILMASI ----------63
4.3.2. HÜMİK ASİTİN İMMOBİLİZASYONU ----------63
4.4. İMMOBİLİZE HÜMİK ASİTİN (HA_{iMM}) ÇÖZÜNÜRLÜK TESTİ ----------63
4.5. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI ----------63
4.6. KESİKLİ SİSTEMLE YAPILAN DENEYLER----------64
4.6.1. FARKLI CU(II) BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ----------64
4.6.2. METAL TUTULMASINA HA_{iMM} VE IHA' İN ETKİSİ ----------65
4.6.3. METAL TUTULMASINA ORTAMDA BULUNAN FARKLI METALİN ETKİSİ ---------65
4.7. SÜREKLİ SİSTEMLE YAPILAN DENEYLER ----------65
4.7.1. CO(II) TUTULMASINA PH ETKİSİ----------68
4.7.2. CO(II) TUTULMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ ----------68
4.7.3. CO(II) TUTULMASINA SICAKLIĞIN ETKİSİ ----------69
4.7.4. CO(II) TUTULMASINA BESLEME AKIŞ HIZININ ETKİSİ ----------69
4.8. HA_{iMM} ÜZERİNE CO(II) İYONLARININ YÜKLENMESİ ----------69
4.9. CO(II) İYONLARININ ÜZERİNE ADENOZİN YÜKLENMESİ VE SIYIRILMASI -----70

5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ ----------71

5.1. HÜMİK ASİDİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ ----------71

5.2. KESİKLİ SİSTEMLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR----------72

5.2.1. FARKLI CU(II) BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ----------72

5.2.2. METAL TUTULMASINA $HA_{İMM}$ VE IHA' İN ETKİSİ ----------74

5.2.3. METAL TUTULMASINA ORTAMDA BULUNAN FARKLI METALİN ETKİSİ ---------76

5.3. SÜREKLİ SİSTEMLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR ----------78

5.3.1. CO(II) TUTULMASINA PH ETKİSİ----------80

5.3.2. CO(II) TUTULMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ----------82

5.3.3. CO(II) TUTULMASINA SICAKLIĞIN ETKİSİ ----------83

5.3.4. CO(II) TUTULMASINA BESLEME AKIŞ HIZININ ETKİSİ ----------84

5.4. $HA_{İMM}$ ÜZERİNE CO(II) YÜKLENMESİ ----------86

5.5. $HA_{İMM}$-CO(II) ÜZERİNE ADENOZİNİN YÜKLENMESİ VE SIYIRILMASI----------87

5.6. ADSORBSİYON İZOTERMLERİ ----------89

5.6.1. LANGMUİR ADSORBSİYON İZOTERMİ----------90

5.6.2. FREUNDLİCH ADSORBSİYON İZOTERMİ----------91

5.6.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorbsiyon İzotermi ----------92

5.6.4. SCATCHARD EĞRİSİ ----------93

6. SONUÇ VE TARTIŞMA ----------95

7. KAYNAKLAR ----------99

ÖZGEÇMİŞ ---------- 103

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri _____ *4*

Şekil 1.2. Fulvik asitin moleküler yapısı _____ *5*

Şekil 1.3. Hümik ve Fulvik Asitlerdeki Fonksiyonel Gruplar _____ *5*

Şekil 1.4. Hümik asitin 35.000 defa büyütülmüş görüntüsü _____ *7*

Şekil 1.5. Hümik Asit İçin Önerilen Moleküler Yapı _____ *9*

Şekil 1.6. Hümik Asitin IR-Spektrumu _____ *10*

Şekil 1.7. Metallerin Hümik Asit İle Kompleks Oluşturma Şekilleri _____ *14*

Şekil 1.8. Hümik Asitin Çözünme Özelliği _____ *15*

Şekil 1.9. Çözünürsüzleştirilmiş hümik asitin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği _____ *16*

Şekil 1.10. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik _____ *27*

Şekil 1.11. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik _____ *28*

Şekil 1.12. Scatchard eğrisi _____ *31*

Şekil 1.13 Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon _____ *33*

Şekil 1.14 Su molekülleri ile etkileşmemiş oktilsilan sabit fazının görünümü _____ *38*

Şekil 1.15. Su molekülleri ile etkileşmiş oktilsilan sabit fazının görünümü _____ *38*

Şekil 1.16 Ortama metanol ilave edildiğinde oktilsilan sabit fazının görünümü ___ *39*

Şekil 1.17Besleme basamağında detektörden gözlenen eğrinin genel profili _____ *42*

Şekil 1.18. Besleme eğrisinde analitik amaçlar için kullanılan terimler _____ *42*

Şekil 1.19. Alıkonma zamanından teorik tabaka sayısının hesaplanması için kullanılan yöntem _____ *44*

Şekil 1.20. Teorik tabaka yüksekliği ile numunenin kolona beslenme hızı arasındaki ilişki _____ *46*

Şekil 1.21. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ___ *47*

Şekil 1.22. Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ve simetrisi _____ *48*

Şekil 1.23. Sıyırma basamağında elde edilen piklerin verimliliği ve simetrisi _____ *49*

Şekil 4.1. SPE basamaklarının yürütüldüğü sürekli SPE sisteminin şematik olarak gösterimi _____ *66*

Şekil 5.1. Hümik asit için IR Spektrumu _____ *71*

Şekil 5.2. Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi deneylerinin elde edilen sonuçları ____ *73*
Şekil 5.3. Cu(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi ____ *74*
Şekil 5.4. Ni(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi ____ *75*
Şekil 5.5. HPLC' den elde edilen örnek eğri ____ *78*
Şekil 5.6. HPLC' den elde edilen besleme basamağı için örnek bir eğri ____ *79*
Şekil 5.7. HPLC' den elde edilen sıyırma basamağı için örnek bir eğri ____ *80*
Şekil 5.8. Co(II) Tutulmasına pH' ın Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri ____ *81*
Şekil 5.9. Co(II) Tutulmasına pH' ın Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri ____ *82*
Şekil 5.10. Sıcaklığın Co(II) Tutulmasına Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri _ *84*
Şekil 5.11. Co(II) tutulmasına Besleme hızının Etkisi ile ilgili Besleme Eğrisi ____ *85*
Şekil5.12. Co(II) tutulmasına Besleme hızının Etkisi ile ilgili Sıyırma Eğrisi ____ *86*
Şekil 5.13. Co(II) Yüklemesine Ait Eğri ____ *87*
Şekil 5.14. HA_{imm}-Co(II) Üzerine Adenozin Yüklemesine ve Sıyırılmasına Ait Eğri *88*
Şekil 5.15. HA_{imm}-Co(II) Üzerine Adenozin Yüklemesine Ait Eğri ____ *89*
Şekil 5.16. Co(II) için Langmuir İzotermi ____ *90*
Şekil 5.17. Co(II) için Freundlich izotermi ____ *91*
Şekil 5.18. Co(II) için D-R izotermi ____ *92*
Şekil 5.19. Co(II) için Scatchart Grafiği ____ *93*

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Hümik Maddelerdeki Fonksiyonel Gruplar ---------- *6*

Tablo 1.2. Hümik ve Fulvik Asitler İçin Yaklaşık Elementel İçerikler ---------- *6*

Tablo 1.3. Ayırmada kullanılan bazı teknikler ve uygulamaları ---------- *34*

Tablo 5.1. Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi deneylerinin elde edilen sonuçları ---------- *72*

Tablo 5.2. Cu(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi ---------- *74*

Tablo 5.3. Ni(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi ---------- *75*

Tablo 5.4. Cu(II) ve Ni(II) Tutulmalarına Farklı Metalin Etki ---------- *77*

Tablo 5.5. Co(II) için Langmuir Sabitleri ---------- *90*

Tablo 5.6. Co(II) için Freundlich sabitleri ---------- *91*

Tablo 5.7. Co(II) için D-R İzoterminden Hesaplanan Değerler ---------- *92*

Tablo 5.8. Co(II) için Scatchart Eğri Analizinden Hesaplanan Değerler ---------- *94*

KISALTMA ve SEMBOLLER

HA_{imm} : İmmobilize hümik asit

IHA : Çözünürsüzleştirilmiş hümik asit

NaA : Çözünürsüzleştirilmiş hümik asidin sodyum tuzu

SPE : Katı faz ekstraksiyonu

C : Konsantrasyon (mol/L)

q : 1 g katının tuttuğu iyon miktarı (mmol İyon/gKatı)

k : Freundlich sabiti

n : Freundlich sabiti

q_m : Maksimum kapasite (mmolİyon/gKatı)

K_d : Ayrışma sabiti (L/mmol)

E : Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi

1. GİRİŞ

Çevre; canlıların biyolojik, kimyasal, ekonomik ve kültürel aktivitelerini meydana getirdikleri ortamların tümüdür. Yani; çevrede meydana gelebilecek tahribatlar, canlıları direk veya dolaylı olarak etkileyecektir. Nitekim; onlarca canlının neslinin tükenmiş ve tükenmekte olduğu bir gerçek olup, bunun altında yatan temel neden de hiç kuşkusuz; bu canlıların yaşadığı ortamların tahribata uğramasıdır.

Toprak ve sudaki ağır metaller, belirli konsantrasyon seviyelerinden sonra canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakır. Bu nedenle, özellikle son yıllarda sivil toplum örgütlerinin de etkisiyle, çevre ile ilgili kanunlarda bir dizi düzenleme yapılmıştır. Bunların içinde son yıllarda en çok başvurulan yöntemlerden biri olarak ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için biyopolimerlerin iyon değiştirici madde olarak kullanımı yaygınlaşmıştır.

İyon değiştirici özelliğe sahip doğal biyopolimerik maddeler olan hümik asitlerin iyon değiştirici ve adsorban madde olarak kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Fakat, bu çalışmalar için en büyük kısıtlamalardan biri, hümik asitin bir adsorban/iyon değiştirici katıda bulunması gereken en önemli özelliklerden biri olan, "sulu ortamda çözünmeme" şartını sağlayamamasıdır. Çünkü hümik asit, sulu ortamda pH 3'te çözünmeye başlar ve pH 7'de tamamen çözünmüş halde bulunur. Bu kısıtlamayı gidermek için hümik asitin çözünürsüzleştirilmesi (insolubilizasyon) veya katı bir destek maddesine immobilize edilmesi tekniklerinden yararlanılabilir. Bu sayede, pH 10' da dahi çözünmeyen hümik asitler elde edilebilir ve adsorban/iyon değiştirici madde olarak kullanılabilirler.

1.1. Hümik Maddeler

Bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasıyla meydana gelen hümik maddeler proteinler, polisakkaritler ve polinükleotitler gibi bileşiklere dönüşmeyen polikondanse biyopolimerlerdir. Yerkürede toprağın veya suyun organik maddelerle beraber bulunduğu tüm yerlerde hümik maddeler de bulunur. Hümik maddelerin meydana gelişleri sırasındaki biyokimyasal ve kimyasal etaplar tam olarak aydınlatılamamış olmasına rağmen yapılarında çok sayıda aromatik, alisiklik ve heterosiklik halkalar bulunduğu bilinmektedir. Hümik maddeler; aromatik, hidroaromatik, alisiklik ve heterosiklik yapıların birbirlerine alifatik ve eterik bağlarla bağlandığı, karboksil, fenolik hidroksil gibi çok sayıda hidrofilik grup içeren molekül ağırlığı yüksek polikondanse yapılardır.

Doğal sularda sıkça gözlenen kahverengi renk tonları, koyu toprakların koyulukları ve linyitlerin koyu kahverengi renkleri, hümik maddelerden kaynaklanmaktadır. Hümik maddeler, yerküre yüzeyinde en geniş alana dağılmış biyosentez ürünleridir. Toprağın yanı sıra; nehirlerde, göllerde, okyanuslarda, çürümüş kalıntılarda, sedimentlerde, turba bataklıkları ve yumuşak kömür gibi birçok farklı kaynakta, çeşitli konsantrasyonlarda bulunabilirler (Mayhew, L., 2004).

Hümik maddeler; kolloidal yapıdaki heterojen makromoleküller olup, topraktaki organik maddelerin % 60-70'lik bir oranını temsil etmektedir. Ayrıca; topraktaki yüzey organik maddelerin de % 30-50'lik bir kısmını işgal eden hümik maddeler, belki de yer kürede en çok bulunan doğal olarak oluşmuş makromoleküllerdir. Sarıdan siyaha değişebilen renk tonlarındaki bir görünüme sahip olan hümik maddelerin, bitki ve hayvan kalıntılarından toprakta, sedimentlerde ve doğal sularda meydana gelen ve mikrobiyal bozunmaları kapsayan hümifikasyon işleminin sonucunda oluştuklarına inanılmaktadır (Tochiyama, O., 2000).

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. Sulu sistemlerde organik veya inorganik kirleticilerin hümik maddelere bağlanması, kirleticilerin hareketliliğini ve biyolojik kullanılabilirliğini değiştirebilir. Birçok durumda humik

maddeler ile birleşmiş toksik metaller daha düşük bir toksik etkiye sahiptir. Ayrıca hümik asitlerin yararlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Topraktaki minerallerin bitkiler tarafından alımını düzenler.
- Toprağın su tutma kapasitesini artırır.
- Kuraklığı önlemeye yardımcıdır.
- Erozyonu azaltır.
- Pestisitlerin zararlı etkilerini azaltır.
- Toprağın ve doğal suların pH' sını düzenler.
- Bitkinin vitamin değerini artırır.
- Bitkiler için yaralı minerallerin oluşumuna yardımcı olur.

Yukarıdaki yararlarıyla gübre olarak yaygın şekilde kullanılan hümik asitlerin bu faydalarının yanında inşaat sektöründe yüksek su tutma kapasiteleri sebebiyle kullanılır. Ayrıca özellikle hayvanlar için ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır.

Hümik maddeleri incelemek oldukça zordur. Çünkü hümik maddeler; bileşenlerinin sıra dışı kompleksleşmesinden oluşur. Kimyacılar ve biyokimyacılar tarafından geliştirilen neredeyse tüm ayırma teknikleri hümik maddelere de uygulanmıştır. Ayırma amaçlı bu girişimlerin çoğu, numunenin heterojenlik derecesini azaltmıştır, ancak "saf hümik madde" olarak tanımlanabilecek bir materyal izole edilememiştir. Bununla birlikte hümik maddeleri 3 alt grupta kategorize etmek mümkündür.

Fulvik Asit

Hümik maddelerin herhangi bir pH değerinde suda çözünebilen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları 1500'den küçük olup, hümik asitlerden daha polar karakterdedirler.

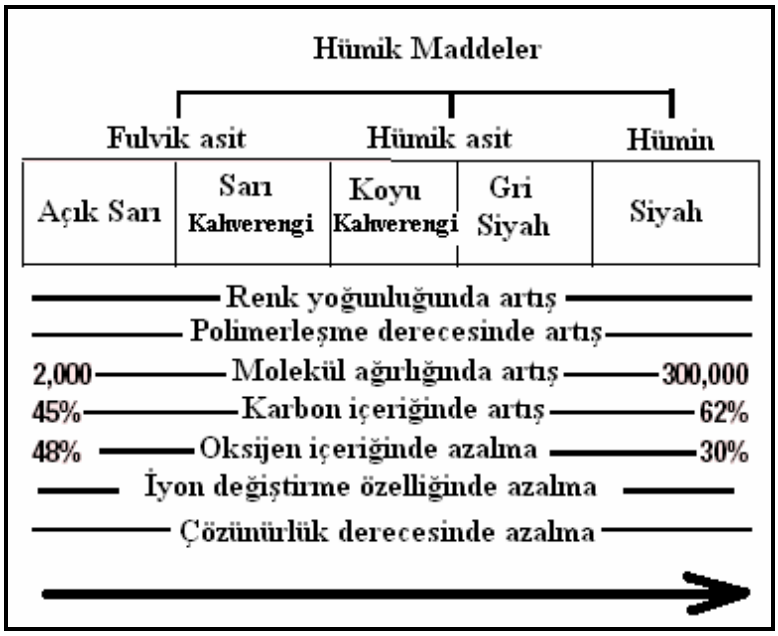
Hümik Asit

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.

Hümin

Hümik maddelerin bütün pH değerlerinde suda çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları hümik asitlerden oldukça yüksektir.

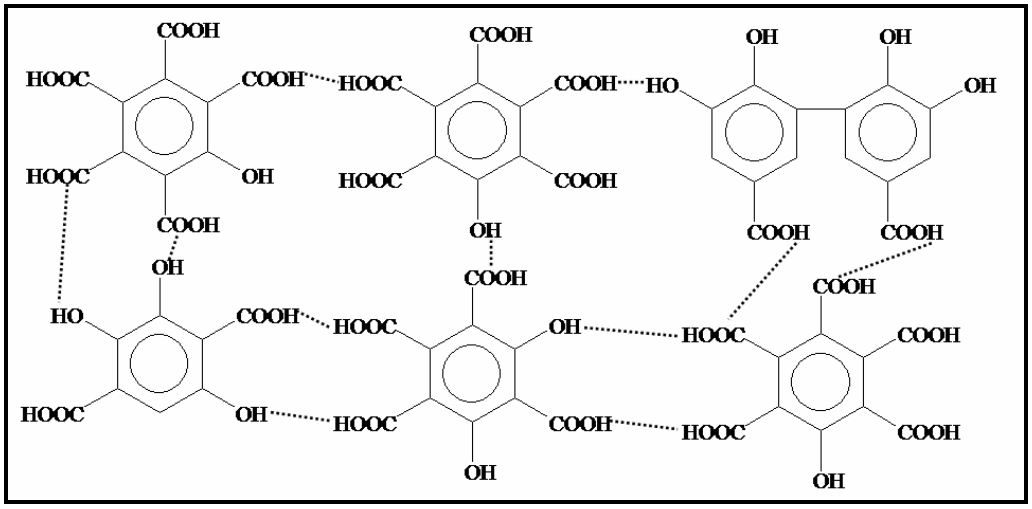
Hümik asit, fulvik asit ve hümin birer hümik madde fraksiyonu olmasıyla beraber, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklardan bazıları aşağıda şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri (Stevenson, F. J., 1982)

Hümik maddeleri bu üç türden başka tanninler, ligninler ve ulmik asitler gibi birçok alt birimde inceleyebiliriz. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi fulvik asitten hümine doğru gidildikçe molekül ağırlığında ve karbon içeriğinde artış gözlenmektedir.

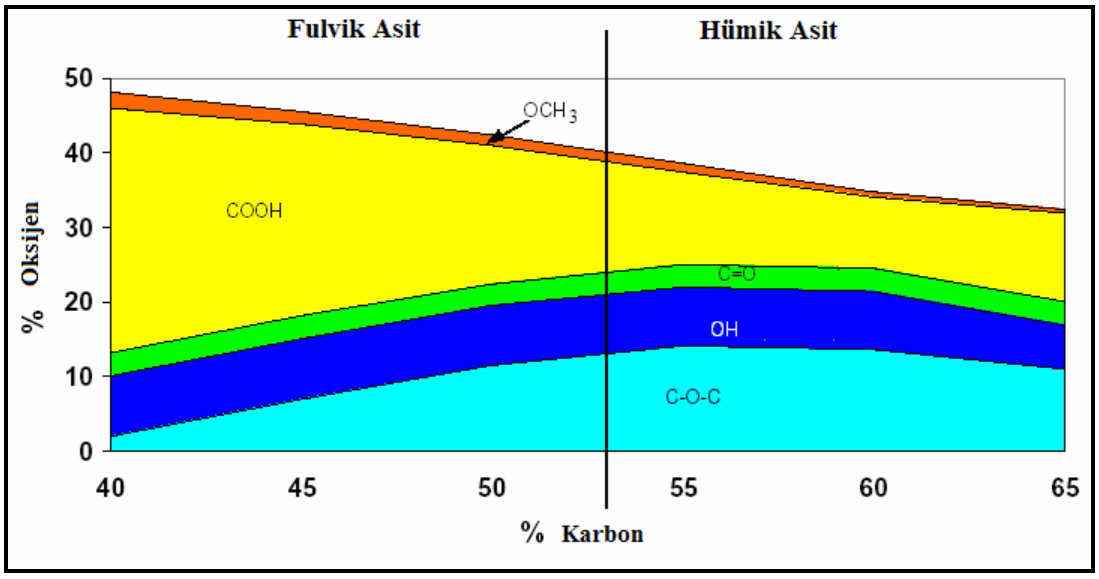
Hümik ve fulvik asitlerin yapısı hakkında kesin bir bilgi yoktur. Ancak yapılarında bulunan fonksiyonel gruplara bağlı olarak hümik ve fulvik asit için moleküler yapılar sunulmuştur. Fulvik asit için öngörülen moleküler yapı aşağıdaki gibidir. Hümik asitin moleküler yapısı ise daha sonra sunulacaktır.



Şekil 1.2. Fulvik asitin moleküler yapısı (Stevenson, F. J., 1982)

1.1.1. Hümik ve Fulvik Asitlerdeki Fonksiyonel Gruplar

Benzer fonksiyonel gruplar içeren fulvik ve hümik asitlerin genel fonksiyonel gruplarını aşağıdaki gibi karşılaştırmak mümkündür.



Şekil 1.3. Hümik ve Fulvik Asitlerdeki Fonksiyonel Gruplar

Burada da görüldüğü gibi karbon miktarı azaldıkça ve oksijen miktarı arttıkça hümik maddenin fulvik asit olma ihtimalide artmaktadır. Dikkat çekici önemli bir nokta fulvik asitteki –COOH ve $–OCH_3$ gruplarının hümik asitteki miktarından fazla olduğudur. Buna karşılık hümik asitte de eter gruplarının miktarı artmaktadır. Burada

fulvik asitteki –COOH ve $–OCH_3$ grupları parçalanarak hümik asitte eter gruplarına dönüşmüştür şeklinde bir teori sunulabilir.

Hümik maddelerdeki fonksionel grupları incelediğimizde hümin, hümik asit ve fulvik asit sırasında toplam asidite miktarlarında artış görülmektedir.

Tablo 1.1. Hümik Maddelerdeki Fonksiyonel Gruplar (mmol/kg)

	Toplam Asidite	**Karboksil**	**Fenolik Hidroksil**	**Alkolik Hidroksil**	**Karbonil**
Hümin	5100±200	2000±200	3100±200	3600±300	2600±200
Hümik Asit	7200±400	3100±200	4200±300	1300±300	1300±100
Fulvik Asit	8600±400	4000±200	4600±200	800±200	4300±100

1994' te Tan, hümik maddelerin toplam asitliğinin karboksilik ve fenolik hidroksil içeriklerinin toplamıyla ilgili olduğunu bildirmiş ve hümik maddelerin katyon değiştirme ve kompleksleşme kapasitelerini göstermiştir. Yüksek bir toplam asitlik değeri, hem katyon değiştirme kapasitesinin ve hem de kompleksleşme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir (Tan, K. H., 1994).

Tablo 1.2. Hümik ve Fulvik Asitler İçin Yaklaşık Elementel İçerikler

%	**Hümik Asit**	**Fulvik Asit**
Karbon	53,8-58,7	40,7-50,6
Hidrojen	3,2-6,2	3,8-7,0
Oksijen	32,8-38,3	39,7-49,8
Azot	0,8-4,3	0,9-3,3
Kükürt	0,1-1,5	0,1-3,6

1.1.2. Hümik Asitin Yapısı ve Elde Edilmesi

Hümik maddelerin toprağın her zerresinde ve suyun her damlasında bulunuyor olmalarına karşın, son 200 sene zarfında yapıları hiç kimse tarafından tam olarak tanımlanamamıştır. Hümik maddeler, bulundukları ortamın şartlarına göre moleküler yapılarını yeniden düzenleyebilme özelliğine sahiptir (Mayhew, L., 2004).

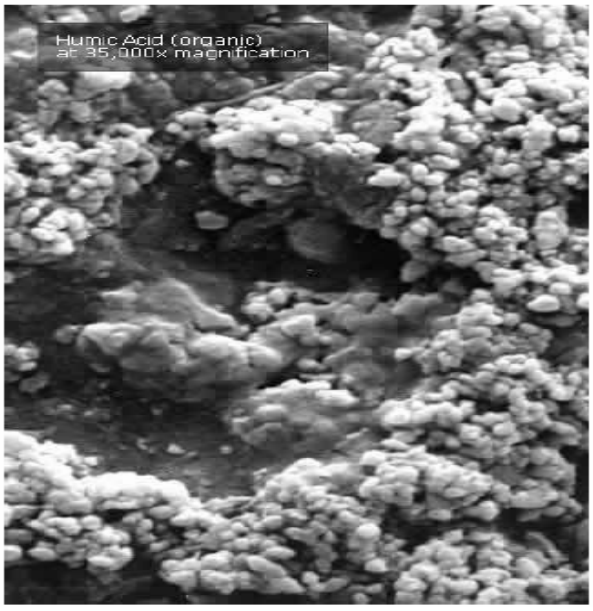
Hümik asitleri, doğada bulundukları kaynaklara göre iki alt sınıfta incelemek mümkündür:

1) Toprak kaynaklı hümik asitler

2) Su 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.

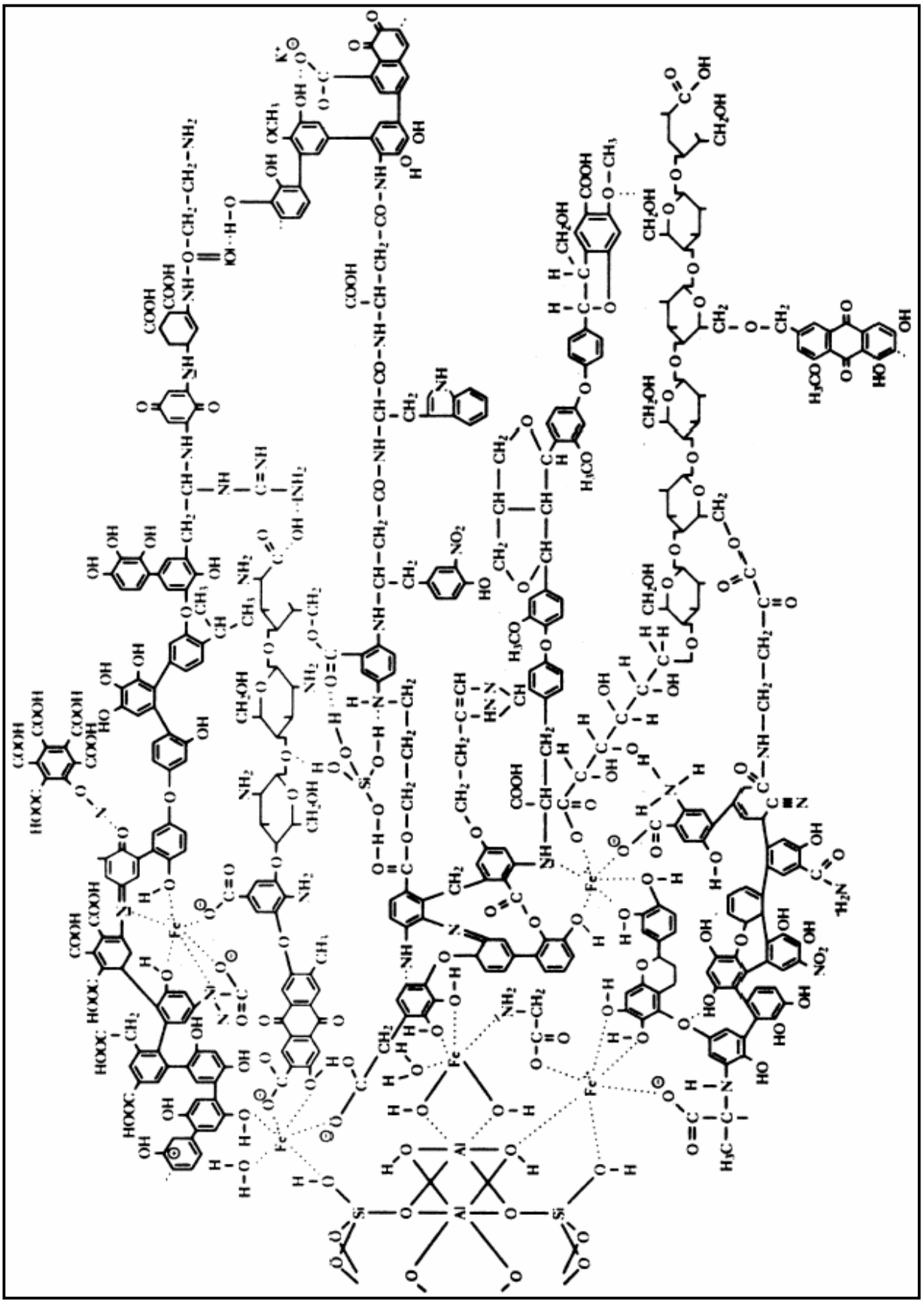
Hümik asitler çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilirse de, "linyit" ve "leonardite" en yaygın hümik asit kaynakları olarak bilinir. Bu kaynaklardan hümik asitlerin ekstrakte edilmesi, esas olarak iki basamaklı bir işlemdir. Hümik asit kaynağı bazik bir çözeltiyle etkileştirilerek hümik asit önce alkali tuzuna dönüştürülür, sonra bazik ortamda çözünmüş halde bulunan hümik asit çözeltisi asitlendirilerek siyah yumaklar halinde hümik asit elde edilir.



Şekil 1.4. Hümik asitin 35.000 defa büyütülmüş görüntüsü

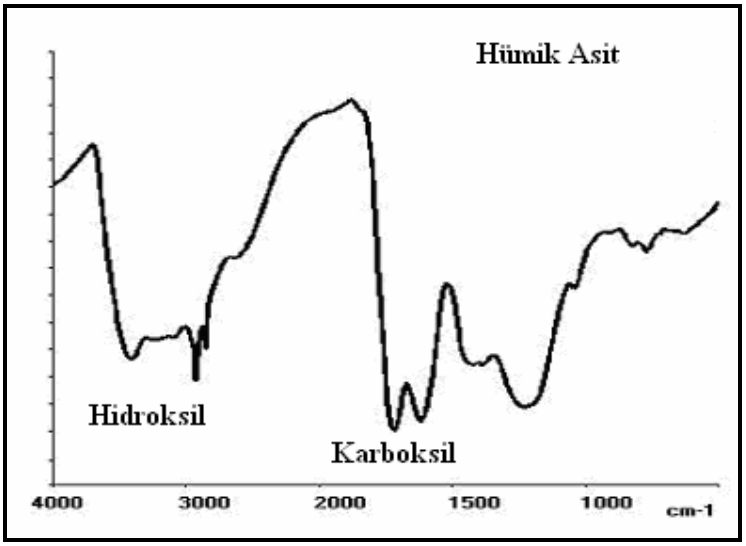
Alifatik ve aromatik birimlere bağlı fonksiyonel gruplar üniform bir dağılım sergilemediklerinden, molekül ağırlıklarını daha detaylı bir şekilde belirtmenin mümkün olmadığı hümik asitler, molekül ağırlıkları 2000 ile 5000 Dalton arasında

değişebilen hümik maddelerdir. Hümik asitteki karbon, oksijen, hidrojen ve azot gibi elementler; çok sayıda alifatik ve aromatik halkadan meydana gelen yapıda bir arada bulunurlar. Şekil 1.5'de görüldüğü gibi 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, G., 1999), (Chopin, R., 1997). Hümik asitlerin yapısında, kaynağına bağlı olarak; Ca, Mg, Cu ve Zn gibi metal iyonları da bulunabilmektedir. Bu iyonlar, doğal ortamda hümik asit ile şelatlaşmış olarak bulunurlar.



Şekil 1.5. Hümik Asit İçin Önerilen Moleküler Yapı

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. Aşağıda hümik asit için örnek bir IR spektroskopisi görülmektedir.



Şekil 1.6. Hümik Asitin IR-Spektrumu

Son zamanlarda "leonardite" (linyit kömürünün yükseltgenmiş bir formu) nin özelliklerini anlamak için yapılan çalışmalar sonucunda, bu maddenin büyük oranda hümik asit tuzlarının bir karışımı olduğu tespit edilmiştir.

Hümik moleküldeki katyon değiştirici gruplar büyük oranda hidrojenler tarafından doldurulduğundan, molekül asit gibi davranır ve buna göre isimlendirilir. Katyon değiştirici gruplar büyük oranda protondan farklı bir katyon tarafından işgal edilmişse madde, hümat olarak isimlendirilir. Tek yüklü alkali metallerinin hümatları suda çözünür, fakat çok değerlikli metallerin hümatları genellikle çözünmez (Senn, T. L.).

1.2. Hümik Asitin Kimyasal Özellikleri

Hümik asitlerin kimyasal özellikleriyle ilgili sınırlamalara rağmen, bu maddelerin bileşimi hakkında pek çok şey bilinmektedir. Hümik maddelerin bileşimi; elde edildiği kaynağa, ekstraksiyon metoduna ve diğer parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir. Bununla birlikte; farklı hümik maddeler arasındaki benzerlikler, genelde farklılıklarından daha fazladır (Cafe, M. C., 1982).

Hümik asitin yapısında bulunan en önemli fonksiyonel gruplar, hiç şüphesiz –COOH gruplarıdır. Bu gruplar moleküle, metal iyonları ile şelatlaşabilme özelliği kazandırır. Hümik asitin 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 .

Bütün bu etkilerinin yanı sıra hümik asitler, ultraviyole ve görünür bölge ışınlarının iletiminde de rol almaktadır. Bu da; canlılar için son derece önemlidir (Filella, M., 1990).

Hümik asitler içme suyuna tat ve koku verebildiği için, genellikle içme sularından uzaklaştırılır. Bu amaçla; ters osmoz ve ultrafiltrasyon işlemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte; hümik asitlerdeki hidrofilik ve hidrofobik gruplar hem organik hem de inorganik maddeler ile etkileşebildiğinden, bu maddeler suyun saflaştırılmasında kullanılabilir (Meng, J., 1998).

Hümik asit/hümat sistemi aynı zamanda doğal tampon sistemleridir. Doğadaki pH değerlerinde meydana gelen küçük sapmaların bile canlılar için son derece önemli sonuçlar doğurabildiği düşünülürse, hümik asitlerin önemi daha iyi anlaşılabilir.

Reaktivitelerinden dolayı hümik maddelerin su ve toprak üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Suffet ve MacCarthy akuatik (su kaynaklı) hümik maddelerin kirleticiler üzerine etkisini gözden geçirmiş ve hümik maddelerin organohalidler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, ağır metal iyonları, indirgenebilen metal iyonları, çözünebilen yükseltgenler, demir bileşikleri, alüminyum bileşikleri, kuvvetli asitler ve bazlar ile etkileşebildiğini tespit etmişlerdir. Lobartini, Chiou ve Garbarini hümik asitin inorganik ve organik

maddelerle etkileşme şeklinin büyük oranda hümik asitin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle; hümik asitlerin yapıları hakkında daha doğru bilgi elde etmek son derece önemlidir. Bununla birlikte; hümik asitlerin polifonksiyonel yapıda olması ve tekrarlanan yapı birimlerinin olmaması, proteinler ve karbonhidratlar gibi biyomoleküllerin tayin edildiği birçok yaygın fraksiyonlama ve yapı karakterizasyon tekniklerinin kullanılırlığını azaltmaktadır (Meng, J., 1998).

Metal iyonlarının hümik asit ile kompleks oluşturması, zararlı metal iyonlarının topraktaki ve sudaki tutulmasını ve hareketliliğini etkilediği için son derece önemlidir. Şelatlaşma kapasitesinin çok yüksek olmasından dolayı hümik asitler, metal kirliliklerine maruz kalmış göllerin ıslahında kullanılabilir (Tan, K. H., 1994).

Hümik maddelerin dünya çapındaki kullanımı oldukça yaygındır ve toprak için önemi kanıtlanmıştır. Bütün ekosistemlerin önemli bir parçası olup, besleyici madde ve karbon döngüsünde önemli roller üstlenir. Topraktaki humus azalmasını giderebilecek organik maddeler için zengin ve ekonomik bir kaynak teşkil eder. Hümik maddelerin toprağa (örneğin kalkerli topraklara) ilavesiyle bitki gelişimi, mineral besleyicilerin tek başına sağladığından daha ileriye çıkar (Mayhew, L., 2004).

Hümik maddeler kaya ve minerallerin ayrışmasına aktif olarak katılır. Bazı minerallerin hümik asit çözeltisi ile ayrışmaları birçok araştırmacı tarafından kanıtlanmıştır. Bu davranışın karakteri mineralin dayanıklılığına olduğu kadar, hümik asitin özelliğine de bağlıdır.

Hümik maddelerin, tohumun çimlenme hızını ve bitkinin vitamin içeriğini arttırdığı kanıtlanmıştır. Lieske, hümik asit ve türevlerinin bitki membranlarının geçirgenliğini arttırarak besleyici maddelerin bitki tarafından alımını kolaylaştırdığını bildirmiştir.

Khristeva, hümik asitlerin bitki gelişiminin ilk evrelerinde bitkiye nüfûz ederek solunumda katalizör olarak davrandıkları bilinen polifenoller için ek bir kaynak olarak davrandığını ileri sürmüştür. Bu da; enzim sistemlerinin güçlenmesi, hücre bölünmesinin hızlanması, kök sistemlerinin daha fazla gelişmesi ve son olarak kuru madde veriminin artmasıyla sonuçlanarak bitkinin yaşam aktivitesini arttırır (Senn, T. L.).

1.3. Hümik Asitin Fizikokimyasal Özellikleri

Hümik asitlerin fizikokimyasal özellikleri iki başlık altında incelenebilir:

1) Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları
2) Sulu Ortamda Çözünme Özellikleri

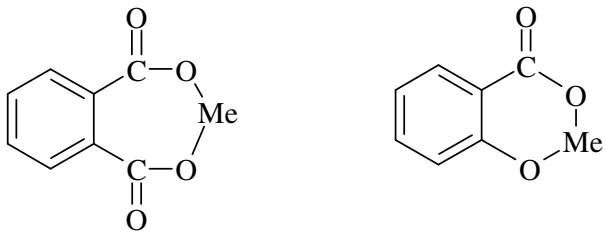
1.3.1. Maddelerle Etkileşme Mekanizmaları

Hümik asitlerin yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bu grupların sayesinde maddelerle etkileşebilme olanağına sahiplerdir. Yapılarındaki bu gruplarla hümik asitler; maddelerle aşağıdaki şekillerde etkileşebilirler:

1) İyon Değişimi	-COOH ve kısmen –OH grupları
2) Kompleks Oluşumu	-COOH, -OH, -NR_2, -SH, heterosiklik yapılar
3) Adsorpsiyon	Polar ve apolar yapılar
4) Redoks Tepkimeleri	Kinon ve hidrokinon yapıları

İyon değişiminde maddelerle hümik asitlerin etkileşiminde, metal iyonu polielektrolitteki aynı yüklü iyonla yer değiştirir. Bu işlemdeki başlıca yürütücü güç; elektorstatik etkileşmeler ve metal iyonlarının dehidrasyonudur. Hümik asitlerdeki asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği bölgelerdir. Karboksil grupları, hümik asit molekülünde zayıf, orta kuvvette ve kuvvetli katyon iyon değiştirici bölgeleri teşkil eder.

Metallerin hümik asitlere tutunabileceği bir diğer yol ise kompleks oluşumudur. Metaller hümik asitin yapısında bulunan gruplarla o-fitalat da olduğu gibi iki -COOH grubu arasına ya da salisilatta olduğu gibi bir –COOH ve bir –OH grupları arasına bağlanabilirler. Metal iyonları bu bölgelere koordine kovalent bağlarla bağlanırlar. Yine metaller hümik asitlere karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında metal iyonunun şelatlaşması, bir karboksil grubuyla metal iyonunun kompleksleşmesi veya fenolik hidroksil ve fenolik eter grupları ile metal iyonunun kompleksleşmesi şeklinde de bağlanabilirler (Pandey, A., 1999), (Sahu, S., 1996).



o-fitalat salisilat

Şekil 1.7. Metallerin Hümik Asit İle Kompleks Oluşturma Şekilleri

Metal-hümat kompleksinin dayanıklılığını sorgulamak için, durum kararlılık sabitleri hesaplanır. Bunun için de, toplam ligand konsantrasyonunun bilinmesi gereklidir. Fakat; hümik asitin heterojenliği nedeniyle bu değerin deneysel olarak tespit edilmesi oldukça zordur. İlk yaklaşım olarak; standart metotlara göre - COOH, fenolik ve enolik – OH gruplarından elde edilmiş toplam asitlik değerini kullanmak mümkündür (Stevenson, F. J., 1982), (Senkyr, J., 1999). Toplam asitlik değeri uygulanan metoda bağlıdır.

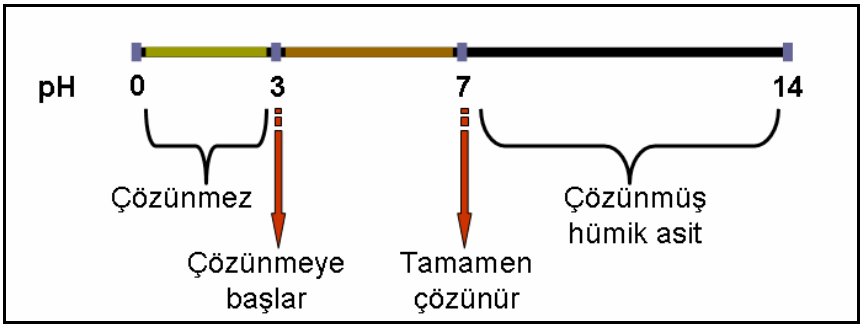
1.3.2. Sulu Ortamda Çözünebilme Özellikleri

Sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonları düşük pH' larda bırakabilmesi, rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır. Fakat bütün hümik madde kaynaklarından alkali ekstraksiyonu yoluyla elde edilen hümik ve fulvik asitler, pH>3 olan bütün sulu çözeltilerde az veya çok çözünürler ve bu özelliklerinden dolayı doğrudan adsorban madde olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu nedenle; sulu ortamda hümik asitin adsorban/iyon değiştirici katı madde olarak kullanılması zordur. Sulu ortamdan, özellikle metal iyonlarının geri kazanılması, giderilmesi, ön-deriştirilme gibi işlemlerde hümik asitin özelliklerinden faydalanabilmek için uygun bir işleme tabi tutularak çözünürlüğünün azaltılması gerekir. Bunun için uygulanan başlıca iki yöntem aşağıdaki gibidir.

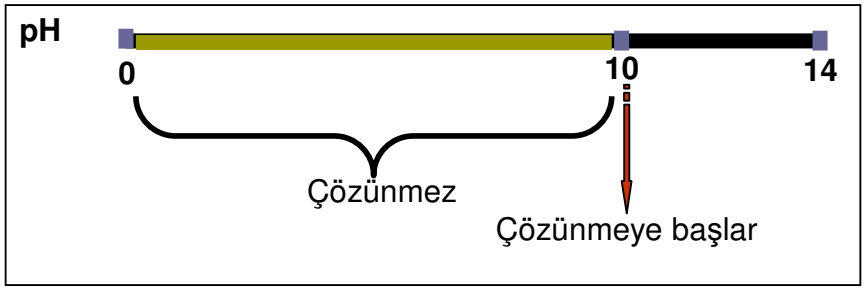
1) Hümik asitin çözünürsüzleştirilmesi.
2) Hümik asitin katı bir destek maddesine immobilize edimesi.

1.3.2.1. Hümik asitin çözünürsüzleştirilmesi

Çözünürsüzleştirme; hümik asitte bulunan ve hümik asitin sulu ortamda çözünmesine önemli oranda katkıda bulunan fonksiyonel gruplardan bir kısmının yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Bunun için; Seki ve Suzuki tarafından denenen teknik kullanılabilir. Bu yöntemde (Seki, H., 1995), hümik asit 330 ^{o}C'ta 1 saat ısıtılarak hümik asitteki karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında bir kondenzasyon reaksiyonu meydana getirilir ve sonuçta hümik asit, sulu ortamda pH 10'a kadar çözünmeyen bir şekle dönüştürülmüş olur. Isıtma işlemi sırasında hümik asitten su molekülleri ayrılır. Bununla birlikte hümik asit molekülündeki karboksil gruplarının bozunarak CO_2 gazının açığa çıktığı "dekarboksilasyon" işleminin meydana gelmesi de olasıdır. Bu dönüşüm sonucunda elde edilen hümik asit üzerine uygun işlemler yapıldıktan sonra hümik asit geniş bir pH aralığında kullanılabilecek bir forma dönüştürülmüştür. Çözünürsüzleştirme işlemi sonucunda hümik asitte bulunan ve metallerin bağlanmasına olanak sağlayan aktif – COOH gruplarının sayısı azalmıştır. 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 kondenzasyon reaksiyonundan yani çözünürsüzleştirme işleminden sonra HA üzerindeki asidik grupların %25'inin kaybolduğu belirtilmiştir (Seki, H., 1995).



Şekil 1.8. Hümik Asitin Çözünme Özelliği



Şekil 1.9. Çözünürsüzleştirilmiş hümik asitin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği

Yukarıdaki iki şekilde görüleceği gibi; pH 3'ün üstünde çözünmeye başlayan hümik asitler çözünürsüzleştirme işlemiyle pH 10' da dahi çözünmeyen bir forma dönüştürülmüştür. Çözünürsüzleştirme işleminin bir avantajıda; hümik asitin çözünme özelliğini azaltan diğer işlemler gibi zaman alıcı ve zor kimyasal etaplar içermemesidir.

1.3.2.2. Hümik asitin immobilizasyonu

İmmobilizasyon; istenen 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 işlemi 2 şekilde gerçekleştirilir:

1- Fiziksel adsorpsiyon ile
2- Kimyasal reaksiyonlar ile

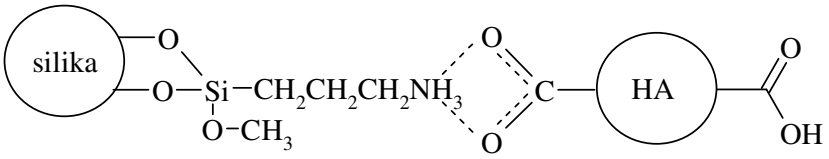
Fiziksel Adsorpsiyon ile İmmobilizasyon

Bu yöntemle hümik asit katı destek maddesinin yüzeyine zayıf Van der Walls etkileşmeleri ile bağlanır. Zayıf etkileşmeler nedeniyle, hümik asitin çözünürlüğü kısmen azaltılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ile immobilizasyon sonucunda elde edilen hümik asitin çözünürsüzlüğü, kimyasal reaksiyon ile immobilizasyon sonucunda elde edilen hümik asitin çözünürsüzlüğü kadar iyi değildir.

Kimyasal Reaksiyonlar ile 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 nedeni ile, hümik asitin çözünürlüğü önemli oranda düşürülebilir.



1.4. Hümik Asitlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Hümik maddeler, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davranmaktadır. Hümik maddelerin metal iyonları üzerine olan önemli bir etkisi de, başlıca iki yolla meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Hümik asit için E^0 değeri 0,70 V olarak hesaplanmıştır ve genellikle indirgeyen madde olarak davranır. Ayrıca hümik maddeler, şelatlama ile indirgenmiş katyonları kararlı hale getirebilir. Örneğin; şelatlaşmamış bir oksoanyon olan $Cr2O_7^{2-}$ 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-} türlerini de indirgeyebilir. Böylece bu türler, çözünebilen formdan şelatlaşabilen katyonik forma dönüşürler (Meng, J., 1998).

1.5. İyon ve Ligand Değişimi

1.5.1. 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. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal veya yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar (Skoog, D. A., 1999).

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.

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

Kimyasal özelliklerine göre iyon değiştiriciler 2 grupta incelenir:

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.

Organik İyon Değiştiriciler

Organik iyon değiştiriciler (reçineler) suda ve birçok organik çözücüde 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.

1.5.2. Ligand Değiştirme

'Ligand değiştirme' terminolojisi ilk olarak 1961 yılında F. G. Helfferich (Helfferich, 1961) tarafından, Walton ve Stokes'un (Walton and Stokes, 1954) 1954 yılındaki araştırmalarından faydalanarak ortaya atılmıştır. Helfferich, bakır (II) yüklü karboksilik katyon değiştirici kolonları kullanarak sulu çözeltilerde diaminin tutulmasını sağlamış ve kolonu amonyak çözeltisi ile rejenere etmiştir (Helfferich, 1962). Ligand değişitirici reçinelerin diğer uygulamalarına alifatik aminlerin, diaminlerin ve hidrazinlerin ayrılmalarıyla devam etmiştir.

Ligand değiştirme kromatografisinde sulu ortamda bulunan aminler, amino asitler ve bunlara benzer ligandlar katı gövdeye tutturulan geçiş metalleri ile kompleksleşme yaptırılarak çok iyi ayırmalar gerçekleştirilmiştir (Helfferich, 1961).

Organik çözeltilerdeki bileşenlerin ayrılması ve saflaştırılması için ligand değiştirme kromatografisi son yılların popüler konusu olmuş ve bu konudaki çalışmalar artmaya başlamıştır. Yaklaşık 20 yıldan beri ligand değiştirme kromatografisi, saflaştırma konusunda ortaya çıkan birçok problemin çözümünü kolaylaştırmıştır. Ligand değiştirme kromatografisi karışımların ayrılması için güçlü ve güvenilir bir metot olmuştur.

Nadir toprak elementlerini ayırmada ortaya çıkan en büyük zorluk; dış elektron kabuklarındaki benzer yapıdan dolayı, kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki benzerliklerdir. Bir elementten diğer bir elemente değişen ayırıcı özellikleri atomik çap ve bu elementlerin şelat yapıcılarla olabilecek kompleksleridir. Bu özellik iyon değiştiricilerde şelat yapıcılar kullanma fikrini geliştirmiştir. Şelatlaşma yanında kullanılacak elüsyon çözeltilerinin önemi artmış ve şelat reçinelerinde hangi çeşit elüent kullanılması gerektiği üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Elüent seçimindeki gelişmeler ayırma piklerinde istenilen piklerin elde edilmesini sağlamıştır.

Ligand değiştiriciler, değişik fonksiyonel gruplarla kompleks teşkil eden metal iyonlarını taşıyan maddelerdir. Bugün, ligand değiştirme, standart bir teknik haline gelmiş olup, aminlerin, amino asitlerin vb. ayrılmasında kullanılmaktadır. Şelat reçineler ve ligand değiştirme olayı iyon değiştirmenin kimyasal reaksiyonlarla kompleks oluşturmasını amaçlayan genel bir düşüncenin ürünü olmuştur.

Ligand değiştirme sistemlerindeki metal iyonunun sabit faza yerleştirilmesine veya metal iyonunun değişken faz tarafından hareket ettirilmesine bağlı olarak ikiye ayrılır. Birinci durumda metal iyonu kompleks, koordinasyon veya başka bağlar vasıtasıyla sabit faz tarafından tutulur. Eğer bu metal iyonunun koordinasyon küresi doyurulmazsa hareketli fazda bulunan farklı ligandları tersinir olarak adsorblar.

Ligand değiştirme heterojen bir reaksiyondur. Sıvı fazdaki ligandlar, katı fazdaki ligandlar ile yer değiştirir. Amonyak, alifatik aminler, polihidrik alkoller, karboksilik anyonlar ve amino asitler potansiyel ligand olarak sayılabilirler. Çözeltiden tutulan ligandlar, metal iyonuna bağlı çözücü molekülleri ile veya daha önce komplekse bağlanmış diğer ligandlar ile yer değiştirir.

Ligand değiştirme, ligand gibi hareket edebilen, çözünen ve kompleks oluşturan katyonlar arasındaki kararsız komplekslerin oluşumuyla ilgilidir (Ayar, 1997). Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Ag(I) gibi kompleksleşmiş katyonlar içeren iyon değiştiriciler, ligand olarak davranabilen moleküller ve anyonlar için yüksek seçici sorbentler olarak kullanılabilirler.

Ligand seçiciliği, metal iyonunun kompleksleri güçlü olduğu zaman yüksektir. Ligandların reçinedeki metal iyonu tarafından yeteri kadar çekilmesi nedeniyle adsorbsiyon için yeteri kadar büyük bir yürütücü kuvvet vardır (Uçan, 2002).

1.5.2.1. Ligand değiştiriciler

Ligand değiştiricilere kompleks yapan iyon değiştiriciler adı verilir. Fonksiyonel grup taşıyan bu reçineler iyon taneciklerine karşı özel bir davranış göstermektedir. Şelatlaşmış gruplar kararlı kompleksler yaptığı için bu reçinelerin önemi büyüktür. Kompleks yapan bu reçinelerin fonksiyonel grupları iyonlarla veya fonksiyonel gruba sahip bileşiklerle şelat yaparlar. Şelat yapan maddelerde, şelat maddesi uygun kararlılığa sahip olmalıdır, şelat maddesi, şelat halkası oluşturabilme özelliğine sahip olmalıdır (Uçan, 2002).

Koordinasyon yapan kopolimerler, metallerle kordinasyon yapabilen ve içerisinde dönor atomu taşıyan fonksiyonel gruplarla kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar(Boef, 1983). Kopolimerler özel ve seçici ligand değiştirciler olarak kullanılırlar.

Fonksiyonel gruplar içerisinde elektron verici olarak görev yapan elementler, oksijen, azot, kükürt, fosfor ve arseniktir. Bazı fonksiyonel gruplar aşığıda gösterilmiştir:

- $NHCH_2COOH$
- $-CH_2N(CH_2COOH)_2$
- $P(OH)_2$
- $PO(OH)_2$
- $OPO(OH)_2$

Şelat reçinelerini diğer reçinelerden ayıran özellikleri şöyle sıralayabiliriz:

- Metal iyonlarının şelat iyonlarına karşı ilgisi şelat grubunun yapısına bağlıdır. İyon büyüklüğü, yükü ve diğer fiziksel özellikleri ikinci derecede önemlidir.
- Alışılan iyon değiştiricilerde bağlanma kuvveti 8-12 kJ/mol iken şelat reçinelerde 60-100kJ/mol' dür.
- Şelat reçinelerde değiştirme işlemi iyon değiştiricilerden daha yavaştır (Benli, 1997).

Ligand değiştirici reçinelerin seçiciliği ligand gruplarının diş sayısı ile ilgilidir. Seçici ligand değiştiricilerde olması istenen özellikler ise aşağıdaki gibidir.

- Çapraz bağın olmaması veya az olması,
- Çok sayıda aktif fonksiyonel grupların olması,
- Aktif fonksiyonel gruplar üzerinde dönor atom sayısının çok olması,
- Metalin liganda ilgisinin fazla olması.

Bugün ligand değiştirme, standart bir kromatografik teknik haline gelmiştir. Oluşan komplekslerin yüksek kararlılığı sebebiyle sorbentler çözelti içinde tuzlar ve elektrolit olmayan maddeler olmasına rağmen hareketli fazdaki ligandları seçici bir şekilde tutablirler. Bu yolla, ligand tutma dönor grupları bulunmayan her tür maddeden kompleks oluşturabilen bileşenlerin ayrılması için ve sulu ligand çözeltilerin konsantre edilebilmesi için kullanılabilirler (Uçan, 2002).

1.5.2.2. Ligand değiştiricilerde şelatlaşma

Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu büyük çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis Asidi denir. Merkezin çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlardır. Merkez atomuna elektron çifti verdiği varsayılarak ligandlara Lewis Bazı denir.

Ligandların çoğu bir katyon ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bunlardan bir koordinasyon bağı oluşturan ligandlara tek dişli ligandlar denir. Bazı durumlarda ise her bir ligand molekülü merkez metal katyonuna birden fazla dişle bağlanırlar, bu tip ligandlara çok dişli ligandlar denir. Bazı ligandlar ise merkez atomuna altı dişle bağlanırlar. Liganlarla katyonlar arsında oluşan bu komplekslere ise şelat kompleksleri denir. Çoğunlukla tek dişli ligandlar çok dişli ligandlar kadar güçlü değildirler.

Bazı ligandlar ise (etilen diamin tetra asetat gibi) merkezi iyona altı dişle yani çok dişli olarak bağlanırlar. Çok dişli ligandlar ve katyonlar arasında oluşan bu kompleks iyonlara "şelat kompleksleri" denir. Bu tür komplekslerde ligandlar, metal iyonu üzerine kıskaç gibi tutunurlar. Genelde çok dişli ligandlar tek dişli ligandlardan daha güçlüdür.

Metal iyonlarını tutan katı desteğin ve şelatların seçimi çok önemlidir. İki dişli ligandlar metal iyonlarını bağlama yönünden zayıftır. Üç dişli ligandlar ise metal iyonlarını bağlama yönünden uygundur. İki dişli ligandların tutmuş oldukları metaller elüent ile sökülebildikleri halde üç dişli ligandlar için böyle bir durum söz konusu değildir. Bu durum göz önüne alınarak fonksiyonel gruplar seçilirken üç dişli ligandlar veya çok dişli ligandlar tercih edilmelidir.

1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda 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. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında zayıf Van der Walls çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Bir molekülün potansiyel enerjisi; molekülün adsorblayıcı madde yüzeyine olan uzaklığı ile değişir. Molekül adsorblayıcı yüzeyine çekilirken önce önce fiziksel adsorpsiyonun meydana geldiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşması sırasında açığa çıkan ısı fiziksel adsorbsiyon ısısına eşittir. Fiziksel olarak adsorblanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorbsiyon meydana gelmektedir. Bu sırada potansiyel enerji de büyük oranda düşmektedir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak; molekül ile adsorblayıcı yüzey arsında kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Walls çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

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.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir ve genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olan adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık

adsorpsiyonu ise Van der Walls adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Walls adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğu zaman meydana gelir.

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 Walls kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

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.

Metaller 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 metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeljeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara mikro-gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo-gözenek, 50 nm 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, o katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

1.6.1. Adsorpsiyon izotermleri

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir.

1.6.1.1. Freundlich izotermi

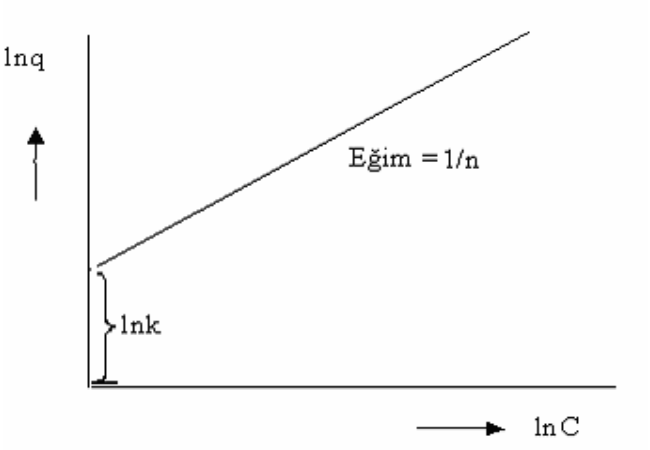
Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

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

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 (Pekin, B., 1996).



Şekil 1.10. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

1.6.1.2. 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 türetmiştir.

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).

$$\mathbf{C/q = 1/(K_d.q_m) + C/q_m}$$

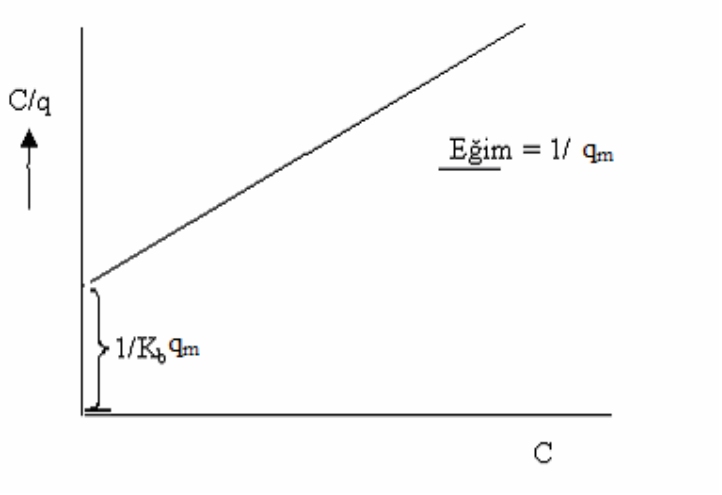
Yukarıdaki bağıntıya göre; C/q ile C arasında çizilecek grafiğin eğimi $1/q_m$ değerine, y-eksenini kestiği nokta ise $1/(Kd.q_m)$ değerine eşit olacaktır. Burada;

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.



Şekil 1.11. 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, S., 2000).

1.6.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho, Y. S., 2002).

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon $1/bq_m$ 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, Ö., 2001).

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)

$lnq-\varepsilon^2$ 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. 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. E değerinin 16 kJ/mol'den daha

büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir.

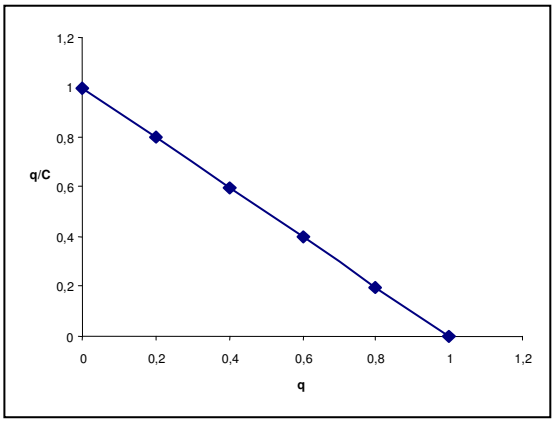
1.6.2. Scatchard analizi

Adsorbsiyon parametreleri ve adsorplanan maddenin karakteristik özellikleri Scatchard analizi kullanılarak da incelenebilir. Scatchard eğrileri Langmuir izoterm ve Freundlich izoterm grafiklerine gerek kalmadan adsorplanan maddenin hangisine uyduğunu tek bir grafik kullanarak yorumlamamıza olanak sağlayan doğrusal bir grafiktir. Scatchard grafiği doğrusallıktan önemli derecede bir sapma gösterdiği zaman, adsorbsiyon izotermlerinin langmuir izotermlerinden uzaklaştığı ve kimyasal bir adsorbsiyonun gerçekleşmediğini yani fiziksel bir adsorsiyonun gerçekleştiğini gösterir. Dolayısıyla adsorbsiyonun Freundlich izotermine uyum gösterdiğini belirtir. Scatchard analiz sistemine göre çizilen grafikler, lineer bir grafik verirse bu da Langmuir modelinin uygulanabilirliğinin bir göstergesidir. Bu doğru da ligandın spesifik bağlanacağı yerlerin tür sayısını belirlemede yardımcı olmaktadır.

Adsorbsiyon olayının bir denge reaksiyonu olduğu düşünüldüğünde; Scatchard eğrisi için kullanılan denklemleri aşağıdaki şekilde elde edebiliriz:

$$\mathbf{q / C = (q_m / K_D) - (q / K_D)}$$

Scatchard denklemi Langmuir'in kendi adıyla bilinen izoterminin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Buradaki q; doygunluk kesrini, K_D; ayrışma sabitini, C' de hareketli fazdaki ligand konsantrasyonunu vermektedir. Bu denklemi kullanarak q / C' ye karşı q grafiği çizildiğinde lineer bir grafik elde edilir. Grafiğin eğiminden $-1/K_D$, x eksenini kesme noktasında adsorbanın maksimum kapasitesi q_m elde edilebilir.



Şekil 1.12. Scatchard eğrisi

1.6.3. Çözünmüş maddelerin katılar tarafından adsorpsiyonu

1.6.3.1. Yüzey gerilimdeki 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. Bu tipteki adsorbsiyon genel olarak şu özellikleri gösterir..

1- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorblanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorsiyon durur.

2- Adsorbsiyon iki yönlüdür; ancak desorbsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

3- Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli çözücüye oranla daha fazla adsorblanır.

4- Adsorblanmış bir madde, kendisine oranla daha güçlü adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir.

1.6.3.2. 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 fark, 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).

1.6.4. Adsorpsiyonun özellikleri

Adsorpsiyon, hem edilenin hem de ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı bir olaydır (Gündüz, 1999).

- Az çözünen çökelek, kendisiyle temasta bulunan iyonlardan, şartlar aynı olduğu zaman kendi kristal yapısında olanlar, diğerlerine tercihen adsorbe edilirler.
- Diğer şartlar aynı olmak üzere, yükü büyük olan iyon yükü küçük olan iyonlara göre daha kolaylıkla adsorbe edilir.
- Bir iyonun adsorblanması, çözeltideki konsantrasyonuyla belirli bir orana kadar artar. Sonra ise bir doymuşluğa varır.
- Adsorbe edenin bağıl yüzeyinin artması da, adsorbsiyonu artırır. Bağıl yüzey; maddenin miktarı sabit kalmak şartıyla yüzeyinin artmasıdır.
- Aynı grup içinde iyon yarıçapı küçük olan, daha kolaylıkla adsorbe edilir. Örneğin; alkaliler arasında Li^+ en kolay, Cs^+ ise en güç adsorbe edilir.
- Özel şartlarda moleküllerde adsorbe edilirler.

1.6.5. Adsorpsiyon türleri

Maddelerin bir adsorbana adsorbe edilmesi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki genel şekilde gruplanabilir.

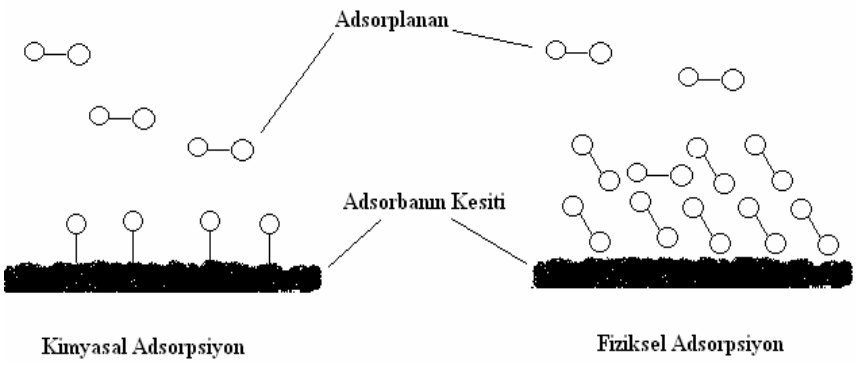
1.6.5.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorbsiyonda moleküller adsorban yüzeyine London kuvvetleriyle tutunurlar. Bu sırada meydana gelen etkileşmeler moleküller arasıdır. Bu yüzden adsorpsiyon ısısı büyüklük olarak gizli ısı ile kıyaslanabilecek seviyededir (10 – 70 kJ/mol). Katı yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış türler, yüzeyden ısı ile kolayca uzaklaştırılabilirler yani; işlem tersinirdir. Sıcaklığın artması adsorpsiyon veriminde ve kapasitesinde düşüşe neden olur.

1.6.5.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorban arasında kovalent veya iyonik bağların meydana geldiği adsorpsiyon türüdür. Bu bağlanma, adsorplanan maddenin kimyasal yapısında değişime yol açtığından, tersinir değildir.

Kimyasal adsorpsiyondaki bağların kuvveti, fiziksel adsorpsiyondaki ile kıyaslanamayacak kadar büyüktür. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonda daha fazla ısı salınır.



Şekil 1.13 Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon

1.7. Ekstraksiyonla Ayırma Teknikleri

Termodinamiğin ikinci kanunu, tüm doğal olayların evrenin entropisini arttıracak şekilde meydana geldiğini belirtir. Bu açıdan, "karışma" olayı kendiliğinden meydana gelen doğal bir işlem olup, bu işlem sonucunda entropi artar. Ayrılma ise, karışma olayının tersidir. Bu nedenle ayırma, aynı zamanda insanoğlunun entropiye karşı verdiği bir savaşımdır. Ayırma, istenen maddenin içinde bulunduğu karışımdan çevreye zarar verilmeksizin ekonomik bir şekilde saf olarak uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler bütünüdür.

Ekstraksiyon, birbiri ile etkileşmeyen iki faz arasında madde transferi esasına dayanan bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan ekstaksiyon yöntemleri 2 grupta incelenebilir:

1) Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

2) Katı-faz ekstraksiyonu

Tablo 1.3. Ayırmada kullanılan bazı teknikler ve uygulamaları

İşlem	Ayırma Aracı	Uygulama
Absorpsiyon	Çözücüler	CO_2 ve H_2S'nin doğal gazlardan amin çözücüleri ile ayrılması
Adsorpsiyon ve İyon Değişimi	Adsorban / Reçine	Meta ve para–ksilenlerin ayrılması, suyun demineralizasyonu
Kromatografi	Sabit Faz	Şekerlerin ayrılması
Kristallendirme	Çözücü	Benzoik asitin kristallendirilmesi
Distilasyon	Isı	Ham yağdan gaz yağının elde edilmesi
Elektrodiyaliz	Membran	Sudaki tuzluluğunun giderilmesi
Buharlaştırma	Isı	Sudaki tuzluluğunun giderilmesi, şeker üretimi
Sıvı – sıvı ekstraksiyonu	Çözücü	Kahveden kafeinin uzaklaştırılması
SPE	Katı madde, çözücü	İlaçların saflaştırılmasında
Membranla ayırma	Membran	Sudaki tuzluluğunun giderilmesi, hidrokarbonlardan hidrojenin ayrılması
Sıyırma	Sıyırıcı gaz	Atık sulardan benzenin uzaklaştırılması

1.7.1. Sıvı–Sıvı ektraksiyonu

Birbiri ile karışmayan iki sıvı arasındaki dağılma derecelerinin birbirinden önemli ölçüde farklı olması esasına dayanan bir ayırma ve saflaştırma metodudur. Sıvı – sıvı ekstraksiyonunda, büyük hacimde çözücü ile bir tek ekstraksiyon yerine çözücünün küçük hacimlerini birkaç defa kullanarak daha etkin bir ekstraksiyon yapılabilir.

1.7.2. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Tüm işlemlerin daha çabuk ve daha ucuza yapılabildiği analitik yaklaşımlara her zaman ilgi duyulmuştur. SPE, bu özelliklere sahip etkili bir yöntemdir.

Katı-faz ekstraksiyonunda (SPE), çözünenler sıvı bir fazdan katı bir faza ekstrakte edilir. Katı faz; küçük gözenekli taneciklerden oluşup, genellikle yüzeyine organik grupların bağlı olduğu silika türevleri veya organik polimerik maddelerdir.

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

1) Kesikli Yöntem

2) Sürekli Yöntem

1.7.2.1. 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 ilişkin denge oluşuncaya kadar sıvı fazdan katı faza madde geçişi devam eder. Denge kurulunca, birim zamanda fazlar arasında aktarılan madde miktarları eşitlenir.

1.7.2.2. 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. 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

1.7.3. SPE' nin üstünlükleri

1) SPE' de kullanılan çözücü miktarı çok daha azdır:

2) SPE sistemleri geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemlerinden hem daha hızlı, hem de daha kolaydır.

3) SPE otomasyona elverişlidir.

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

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

6) SPE ile elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği daha yüksektir.

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

8) SPE, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerine göre daha ekonomiktir.

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

10) SPE'de analizci, kimyasal maddelerin zararlı etkilerine daha az maruz kalır.

1.7.4. 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, J. S., 1999).

1.7.5. Genel olarak SPE işlemlerinin 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)

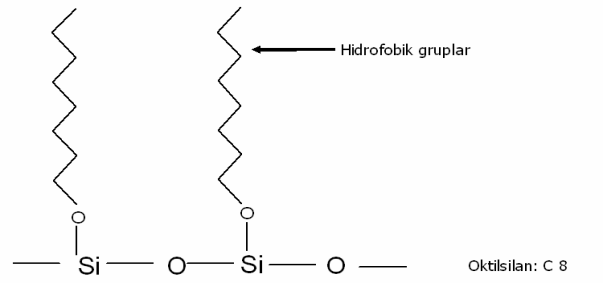
4. Analitin Katı Fazdan Sıyırılması (Elution)

1.7.5.1. Katı fazın şartlandırılması

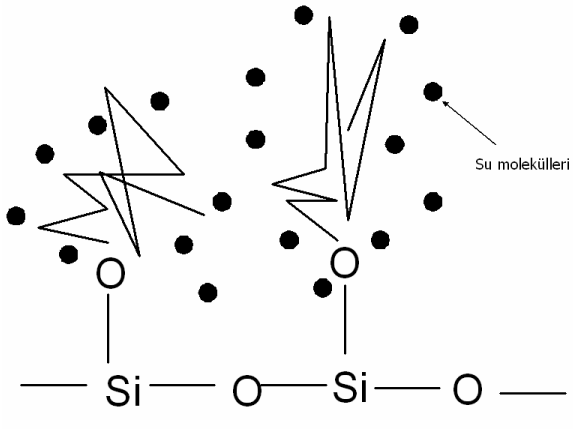
Katı fazın şartlandırılması, uygun bir çözücü veya çözücü karışımının SPE kolonundan geçirilmesiyle gerçekleştirilebilir.

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.

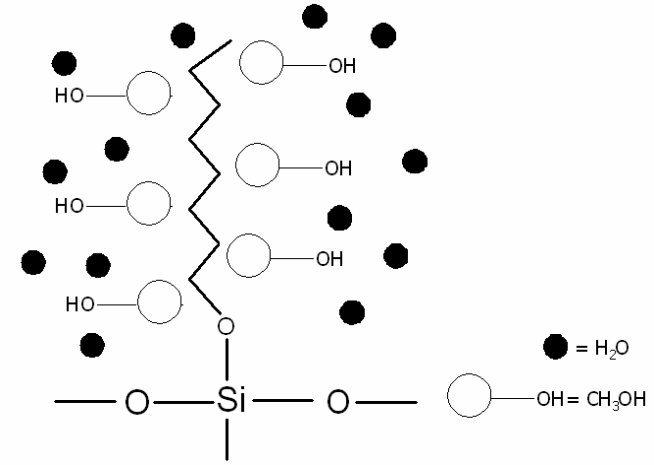
Etkileşme yüzey alanı artar ve bu da beraberinde daha verimli bir ekstraksiyonu getirir. Şunu da belirtmek gerekir ki; sabit fazı başlangıçta metanol ile etkileştirmek yeterli değildir. Çünkü; oktil gruplarına hidrofobik etkileşmeler ile tutunmuş metanol molekülleri, sulu numune kolona beslendiğinde 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.



Şekil 1.14 Su molekülleri ile etkileşmemiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 1.15. Su molekülleri ile etkileşmiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 1.16 Ortama metanol ilave edildiğinde oktilsilan sabit fazının görünümü

1.7.5.2. 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.

1.7.5.3. 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.

1.7.5.4. Analitin katı fazdan sıyırılması (Sıyırma)

Analit ile katı faz arasındaki etkileşmeleri kırmak için özel olarak seçilmiş bir çözücü ile analitin seçimli olarak katı fazdan uzaklaştırılması aşamasıdır. Bu amaç için kullanılan çözücünün enstrümental 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 enstrümental 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.

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) (Fritz, J. S., 1999).

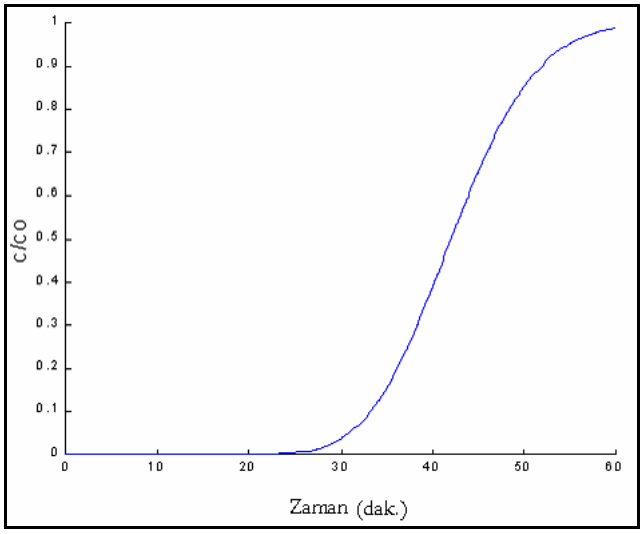
1.7.6. Breakthrough eğrileri

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 dağılımının gözlenebilmesi açısından büyük bir öneme sahiptirler (Rodrigues, A. E., 1986).

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

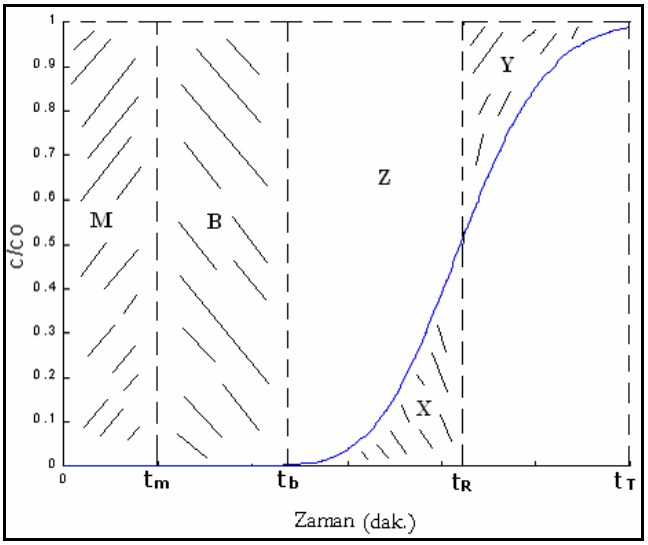
1.7.6.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi

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 1.17 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.



Şekil 1.18. 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 O., 2004).

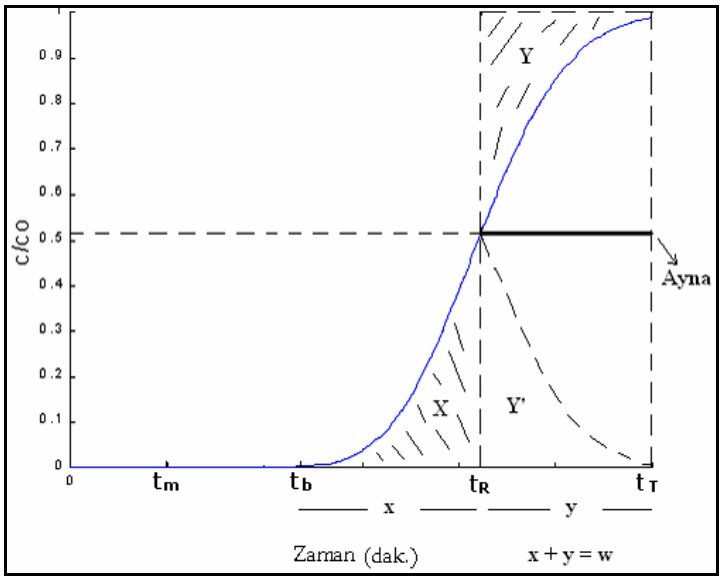
Breakthrough Süresi (t_b)

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 oranı % 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, O., 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 1.19. 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, O., 2004).

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

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

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.

Bazı deneysel parametrelerin besleme basamağına etkisi aşağıdaki şekildedir.

a) Kolondaki katı maddenin miktarı

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

Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızının azalması ile breakthrough süresi ve işlemin toplam süresi artar. Bunun nedeni, akış hızı ile teorik tabaka sayısının değişebilmesidir. 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.



Şekil 1.20. Teorik tabaka yüksekliği ile numunenin kolona beslenme hızı arasındaki ilişki (Skoog, D. A., 1999)

c) Kolondaki katı fazın tanecik boyutu

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.

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.

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.

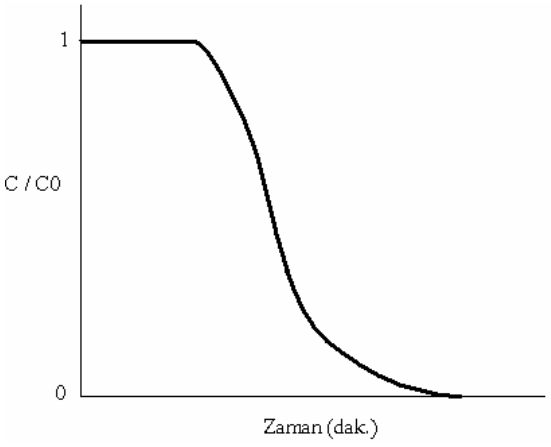
Çözeltinin kolona beslenme hızı düşük olduğunda, madde kolonda ilerlerken kolondaki farklı yolardan kısa sürelerle de olsa geçer ve her molekül için akış hızı ortalama bir değere yaklaşır. Böylece, düşük hızlarda moleküller dolgu maddesi içerisinde farklı yollarda ilerleme nedeniyle önemli ölçüde dağılmazlar. 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, D. A., 1999).

e) Sıcaklık

Difüzyon katsayısı ile kütle transfer katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sıcaklıktaki küçük değişiklikler breakthrough süresini önemli oranda etkilememektedir. Fakat, sıcaklık düştükçe, breakthrough kapasitesinin arttığı ve eğrilerin daha dik bir profil sergiledikleri görülmektedir.

1.7.6.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi

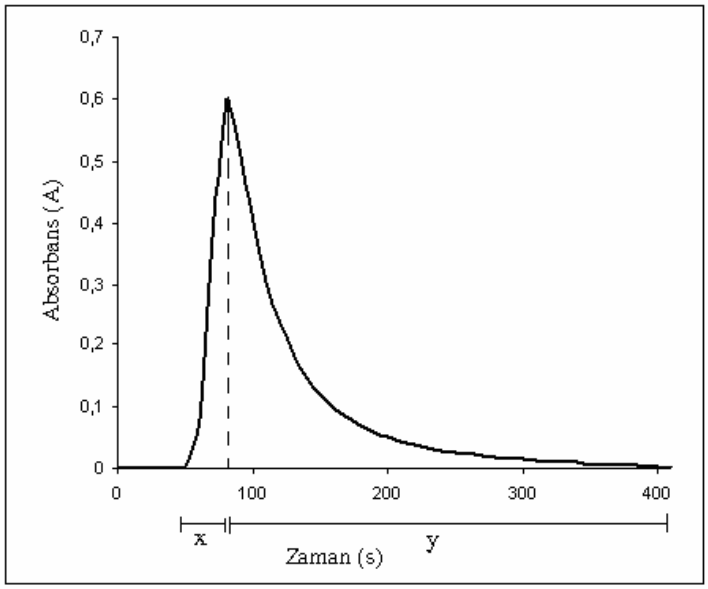
Yıkama basamağında zayıfça tutulmuş ve hiç tutulmamış türler uygun bir çözücü ile kolondan uzaklaştırılır. Bu esnada detektörde önce düz bir şekilde ilerleyen ve sonra inişe geçerek minimum değerine inen bir eğri elde edilir.



Şekil 1.21. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili

1.7.6.3. 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.



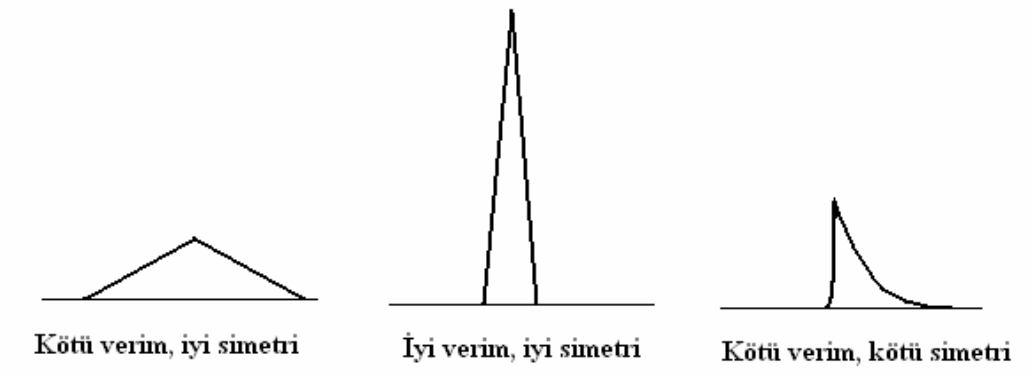
Şekil 1.22. Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ve simetrisi

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

"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.

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, O., 2004).



Şekil 1.23. Sıyırma basamağında elde edilen piklerin verimliliği ve simetrisi

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Pavel Janos, 2002, hümik maddelerin ayırma metodu olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmıştır. Bu çalışmada; damıtma işleminde daha ileri metotların araştırılmasında, izole edilmiş hümik maddenin büyük oranda kullanılabileceğini açıklamaya ve hümik maddenin yapısı ve özellikleri hakında bilgi elde etmeye çalışmıştır. Kromatografik metotlar arasında, tekniklerin; hümik maddelerin sıyırma verilerinden moleküler kütle dağılımını anlattığı kabul edilerek çok yararlı olarak görülebilecek boyut eleme etkilerine dayandığını belirtmiştir. Hümik maddelerin yapısal araştırmasında çok önemli olduğu düşünülen kütle spektrometresi ve gaz kromatografisiyle, hümik maddelerin proliz yada termokemoliz ürünlerinin tanınmasında tipik olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Elektroforetik metotların hümik maddelerin karekterizasyonunda yararlı olduğunu fakat hümik maddelerin spesifik alt fraksiyonları, yapıları yada özellikleri hakkında elektroforetik sonuçlarla ilişki kurarak bilgi edinmenin zor olduğunu dile getirmektedir. Elektroforetik metotların çoğunlukla parmak izi olarak adlandırıldığını ve hümik maddelerin kareterizasyonu ve isimlendirilmesinde kullanılabileceğini belirtmektedir. Janos ayırma metotlarının ağır metaller ve diğer kimyasal kirleticiler ile hümik maddelerin etkileşmelerinin araştırılmasında büyük öneme sahip olduğunu dile getirmekte ve bağlanma sabitlerinin tayininde kullanılabileceğini ayrıca çevredeki kimyasal kirleticilerin hareketlerinin verilerden tahmin edilebileceğini söylemiştir.

Kollist-Siigur K. ve ark., 2001; HPLC kolon materyalleri olarak hümik asit ve fulvik asite polisiklik aromatik bileşiklerin sorpsiyonunu çalışmışlardır. İki farklı hümik asitle bir fulvik asidi HPLC' de kolon materyali olarak kullanmak için silikaya kimyasal olarak immobilize etmişlerdir. İmmobilizasyonu, gulutardialdehitin silikaya bağlanmasıyla oluşan serbest aldehit gruplarına hümik yada fulvik asitin amino gruplarının bağlanmasıyla gerçekleştirmişlerdir. HPLC kolon materyallerini, aynı prosedürleri blank kolon materyallerine HA yada FA immobilize edilmeden uygulayarak karşılaştırmışlardır. Kolonu, silikajelin amino gruplarına hümik asitin karboksil gruplarının bağlanmasıyla elde etmişlerdir. Dört kolonda 45 tane polisiklik aromatik bileşiğin (PAC) tutulma faktörlerini HPLC vasıtasıyla tespit etmişlerdir.

Tekniğin avantajının kolaylıkla çalışılabilen bileşiklerin sayısını artırdığını göstermişlerdir. Bağlanma prosedürlerinden hümik asit molekülleri arasında güçlü bir seçime neden olmadığı görülmüştür. Bileşenlerin tutunmasının lipofilik subsitüentlerin sayısı ve PAC' ın büyüklüğü ile arttığını fakat polar subsitüentlerin varlığında azaldığını belirtmişlerdir. İki HA kolununda da PAC tutulmasının hem FA ve blank kolonlarından, hem hidrofobik polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) hem de polar PAC' dan çok daha güçlü olduğu sonucuna ulaşmışlardır. PAC' ın bağlanmasına etki eden diğer faktörlerin sulu fazın iyonik gücü ve hümik asit ile spesifik etkileşmeler olabildiğini belirtmişlerdir.

Koopal L. K. ve ark., 1997; yaptıkları çalışmada hümik asitlerin kimyasal immobilizasyonunu incelemişlerdir. L. K. Koopal ve Y. Yang, bu çalışmalarında gluter aldehit ile aktive edilmiş aminopropil silika üzerine saflaştırılmış hümik asitin immobilizasyonunu araştırmışlardır. Genel olarak hümik asit katıya fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Fiziksel olarak adsorblanmış hümik asit yüksek pH' lar da çok miktarda çözünebilir. Fiziksel adsorbsiyonu azaltmak için, numuneler pH 10'da 1 M NaCI çözeltisi kullanılarak yıkanmış ve aminopropilsilikadaki serbest amino grupları kapatılmış yani end-capping yapılmıştır. Hümik asitin tutulan miktarları, yük yoğunluğu, pH eğrileri, izoelektirik noktaları, ürünlerin denge-pH eğrileri ve FT-IR spekturumları belirlenmiştir. Hümik asitin miktarının, hazırlanan metodlara bağlı olarak 42-72 mg HA(g SiO_2)$^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Ürünlerin düşük izoelektrik noktaya sahip oldukları ve geniş bir pH aralığında kararlı oldukları görülmüştür. Bu çalışmada 16 mg HA (SiO_2)$^{-1}$ olduğunda pH 7.3' e kadar dayanıklı hümik asit elde edilmiştir.

Klavins M. ve Eglite L., 2001; yılındaki çalışmalarında hümik maddelerin kimyasal olarak immobilizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında farklı taşıyıcılar üzerine (stren-divinil benzen kopolimeri, selüloz ve silika) aşılama ile hümik maddelerin immobilizasyonunu yapmışlardır. Amino gruplarını içeren taşıyıcılarda suda çözünen karboimidlerin bağlanmadaki aracılığı ile hümik maddelerin immobilizasyonunu sağlamışlardır. Elde edilen immobilize hümik maddelerin özellikleri ile farklı metal iyonlar ve organik maddeler için sorbentlerin olası kullanımınıda araştırmışlardır. Adsorbsiyon veriminin hümik maddelerin immobilizasyonuna ve kullanılan sorbente bağlı olduğu sonucuna varmışlardır.

İmmobilize hümik maddenin, sudaki metal iyonlarının ve organik moleküllerin giderilmesi için kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir.

Seki H. ve Suzuki A., 1995; seyreltik çözeltilerden kadminyum ve kurşunun geri kazanılmasıda hümik asitin (HA) uygunluğunu araştırmışlardır. Ağır metallerle kompleks yapabilme kabiliyetleri mükemmel olan hümik asitin adsoban olarak kullanılması için 330 ^{o}C' da ısıtmasıyla insolubilize etmiştir. Metal kompleksleşme modellerini hümik asitle (HA) insolubilize hümik asitin (IHA) adsorbsiyon karakterlerini karşılaştırmada kullanmıştır. Sonuç olarak HA üzerindeki asidik grupların iki farklı tipte olduğunu ve insolubilizasyon proseslerinin metal kompleksleşme sabitlerini hemen hemen hiç etkilemediğini, bununla birlikte HA üzerinde kullanılabilir metal bağlama bölgelerinin sayısının büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. Hümik asit üzerindeki asidik grupların hepsinin metal bağlamada kullanılabileceğini ancak insolubilizasyon sonunda elde edilen hümik asitin asidik gruplarının % 20' sinin ısıtma sonucunda CO_2 çıkışıyla yok olduğu için metal bağlamada kullanılamayacağını belirtmişlerdir.

Alexandre G. S. Prado ve ark., 2004; silika jel üzerine iki farklı hümik asitin bağlanmasını incelemişlerdir. İlk adımda, silika jel ve sililantın tepkimesiyle 3-aminopropiltrimetoksisilanı (APTS) hazırlamışlardır. Ürünün elementel analizi, sililantın her bir gramında 1.23 mmol bulunduğunu göstermiştir. Turbalı topraktan ekstrakte edilen hümik asitin (HA_{PS}) ve ticari hümik asitin (HA_{FL}) modifiye edilmiş silikanın her bir gramı için 84.7 ± 0.04 ve 101. 7 ± 0.04 mg tutunduğunu bulmuşlardır. $SiHA_{PS}$ ve $SiHA_{FL}$ olarak isimlendirilen yeni ürünlerde, hümik asitlerin silika jel üzerine amin gruplarına hidrojen bağlarıyla bağlanarak tutunduğu düşünülmektedir. Termogravimetri, infrared, ^{13}C ve ^{29}Si CP/MAS-NMR spekturumları bağlanmaların başarılı olduğunu desteklemektedir. Tarayıcı elektronmikroskopi-enerji dağıtıcı spektrometresi (SEM-EDS) tekniği her iki materyalin modifiye silika yüzeyine iyi dağıldığını göstermiştir.

Ryabova I. N. ve Mustafina G. A., 2003; hümik asitlerin modifikasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında orta baziklikteki formaldehit ile kömürden elde ettikleri hümik asitin kondenzasyonu için optimum şartları belirlemişlerdir. Formaldehitin, hümik asitin –H uçlarıyla değişimine; sıcaklığın, reaksiyon zamanının, bileşen oranının ve kataliz hacminin etkisini incelemişlerdir. Sonuçta

maksimum formaldehit değişiminin; HA/ formaldehit molar oranının 1/3, sıcaklığın 75 ^{o}C, reaksiyon zamanının 1 saat ve baz katalizörün konsantrasyonunun hümik asit ağırlığının %2 oranında olduğu durumlarda gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Baker H. ve Khalili F., 2005; Schubert's iyon değişitrici denge metodunu ve bu metodun bir çeşidi olan metotla araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonlarının Azraq Oasis'den elde edilen hümik asitle kompleksleşmesini; iyonik gücün 0.1 ve sıcaklıkların 25, 35, 45, 55 ve 65 ^{o}C, metal iyonları pH' ının 4 ve 5 olduğu şartlar altında araştırmışlardır. Oranları 1:1 ve 1:2 olan metal-hümat kompleksleri için hal kararlılık sabitlerini (log βn) elde etmeye çalışmışlardır. Metal-hümat kompleksleri için sıcaklık ve pH arttıkça hal kararlılık sabitlerinin de arttığını ancak Ni' in pH 4' de sıcaklık artıkça azalma gösterdiği için bunun dışında tutulması gerektiği sonucunu bulmuşlardır. Söylenen sıcaklıklarda ve pH 4 ve 5 de Cu-hümat' ın hal kararlılık sabitinin Ni-hümat' tan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sabitlerin sıcaklıklara bağlılığı ΔG, ΔH ve ΔS termodinamik parametrelerine uygun olduğunu hesaplamalarla gösteren H. Baker ve F. Khalili; sonuç olarak komplekslerin kararlılığının entropiye büyük oranda uyduğunu söylemektedirler.

Baker H. ve Khalili F., 2005; 2003 yılında yaptıkları çalışmaya benzer bir çalışmayla Schubert's iyon değişitrici denge metodunu ve bu metodun bir çeşidi olan metotla araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Cd(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarının Azraq Oasis'den elde edilen hümik asitle kompleksleşmesini; iyonik gücün 0.1 ve sıcaklıkların 25, 35, 45, 55 ve 65 ^{o}C, metal iyonları pH' ının 4 ve 5 olduğu şartlar altında araştırmışlardır. Oranları 1:1 ve 1:2 olan metal- humat kompleksleri için hal kararlılık sabitlerini (log βn) elde etmeye çalışmışlardır. Metal-hümat komplekslerinin her ikisi içinde sıcaklık ve pH arttıkça hal kararlılık sabitlerinin de arttığı sonucunu bulmuşlardır. Söylenen sıcaklıklar pH' ların hepsinde Cd-hümat' ın hal kararlılık sabitinin Zn-hümat' tan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sabitlerin sıcaklıklara bağlılığı ΔG, ΔH ve ΔS termodinamik parametrelerine uygun olduğunu hesaplamalarla göstermişlerdir. Sonuç olarak komplekslerin kararlılığının entropiye büyük oranda uyduğunu söylemektedirler.

Cezikova J. ve ark., 2000; kesikli sistemle katı hümik asitlerinin metal iyonları (AI, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) ile etkileşmelerini incelemişlerdir. Metallerin hümik asitin yüzeyine tutunmaları pH' ın artmasıyla tutunmanın artması üzerine oldukça bağlı olduğunu göstermişlerdir. Metal bağlama kapasitelerini, 1,7 mmol/g (Pb) ile 0,4 mmol/g (Fe, Ni, Zn) arasında değişen metal-hümat bağlanmalarından yorumlamaya çalışmışlardır. Metal katyonları araştırmalarından; katı hümik asite Pb^{2+} bağlanmasının en güçlü olduğu sonucuna varmışlardır. Metal-hümat bağlarının diğerlerinde bağlanma gücünün yukarıda verilen sırayla oluştuğunu ve metal-hümat komplekslerinin kararlılık sabitlerininde aynı sırada değiştiğini belirtmişlerdir.

Liu A. ve Gonzalez R. D., 1999; "Hümik Asit, Ağır Metaller ve Kil Mineralleri İçeren Sistemlerde Adsorsiyon/Desorpsiyon" isimli çalışmalarında; hümik asit, ağır metaller ve kil mineralleri içeren sistemlerde metal adsorsiyon/ desorpsiyon' unu anlatmışlardır. Montmorillonite (aktif kil) ve saflaştırılmış hümik asitin Cd, Cu ve Pb metallerine seçici olduklarını göstermişlerdir. Sabit iyonik güçte, aktif kil üzerine adsorbe edilmiş hümik asitin miktarının pH arttıkça azaldığını belirtmişlerdir. Aktif kil üzerine adsorbe olmuş hümik asitdeki az artış, sistemde çift değerlikli iyonlar bulunduğunda meydana geldiğini ortaya koymuşlardır. Aktif kil üzerine metal adsorbsiyonu aktif kil üzerine hümik asit adsorbsiyon miktarı ile ilgili değildir. Geri adsorblanmış hümik asit-aktif kil metal iyonları adsorplama kapasitesinde önemli bir değişim göstermez. pH 6.5' da iyonik güçteki artış hümik asitin varlığında aktif kil üzerinde kurşunun adsorbsiyonunda artışa neden olur, düşük pH' da ise iyonik güçteki artış metal adsorbsiyonunda azalmaya neden olur. Aktif kil ile hümik asit arasına çift değerlikli metal iyonlarının bağlanmasıyla baskın adsorbsiyon mekanizması hedeflenmiştir.

De la Rosa G. ve ark., 2003; hümin, silika matriksi üzerine immobilize etmiş ve kolon deneyleri, akış şartları altında sulu çözeltilerden metal iyonlarının yüklemesi ve sıyırılmasını değerlendirmek için gerçekleştirildi. Cu(II) ve Pb(II)' nin tek elementli çözeltileri ve Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cr(III) içeren bir çoklu metal karışımı 2 mL/dk akış hızıyla kolondan geçirilmiştir. 0,5 M' lık sodyum sitrit çözeltisi metal iyonlarının geri kazanılma prosesinde sıyırma reaktifi olarak kullanılmıştır. Silika matriksi üzerine immobilize edilmiş hümin akış şartları altında

sulu çözeltilerden metal iyonlarını temizlemek için diğer biosorbentlerden bile daha yüksek kapasite göstermiştir. Sodyum sitrat, metalle doyurulmuş kolondan Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)' in temizlenmesinde etkilidir. İmmobilize edilmiş biokütlelerin seçiciliği Cr(III)>Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II) şeklindedir. Bu araştırma; silikaya immobilize edilmiş hümin materyallerinin kullanılmasıyla atık sularda bulunan ağır metal kirliliklerinin temizlenmesinde muhtemelen yüksek etki ve çevre dostu olmasıyla bir yenilik sağlar.

Martyniuk H. ve Wieckowska J., 2002; kahverengi kömürlerden ekstrakte edilmiş hümik asitler üzerine 17 metal iyonunun adsorbsiyonunu incelemişler ve hümik asitlerin katı ve jel formlarının iyon değiştirme kapasitesini araştırmışlardır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunu tek ve çok bileşenli şekillerde dinamik şartlarda gerçekleştirmişlerdir. Hümik asitlerin aktif merkezlerine yüksek ilgiyi Pb, Ag, Hg, Cu, Ba ve Cd metallerinin gösterdiğini kanıtlamışlardır. Hümik asitin hem katı hem de jel formlarının; Pb iyonlarını seçici adsorblarken, hümik asitin jel formunun Cr^{+3} ve Al^{+3} iyonlarını seçici adsorbladığını göstermişlerdir. IR spekturumlarının incelenmesinde pH' ın yüksek olduğu çözeltilerde metal iyonlarının bağ yaptığı karboksil sayısının fazla olduğunu belirtikleri bu çalışmada; Pb, Ag, Hg ve Cu iyonlarının düşük pH' larda fenolik gruplarla da bağlandıklarından dolayı metaller içinde istisnai olduklarını belirtmişlerdir. Sadece bu metal iyonlarının; hümik asitlerin hem karboksilik hem de fenolik gruplarla kompleks bileşikler oluşturabilme kabiliyetlerine sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Gardea-Torresdey J. L. ve ark., 2004; bataklık kömüründen eksrakte edilmiş hümik asit, hümin ve bataklık kömürünün Cu(II) bağlanma özelliklerini araştırmışlardır. Kesikli sistem pH denemeleri Cu(II)' nin adsorbsiyonunun pH' a bağlı olduğunu göstermiştir. pH 4,0 ve 5,0'da üç biyokütleye bağlanmanın Cu(II) miktarının %99' u kadar olduğu sonucuna ulaşmıştır. Zamana bağlı olarak yürütülen deneyler Cu(II)' ın çok hızlı tutunduğunu göstermektedir. pH 4.0' da Cu(II) bağlama kapasitelerinin; 16.1 mg/ per gram bataklık kömürü, 28.2 mg/ per gram hümik asit ve 17.9 mg/ per gram humin olduğu sonucuna ulaşmıştır. Üç biyokütleye bağlanan Cu(II)' ın %90' dan fazlasını 0.1 M HCI uygulamasıyla geri kazanmıştır. Hümik maddeler üzerindeki karboksil gruplarının trimetoksimetan varlığında gerçekleşen esterleşme ile Cu(II) bağlanmasında kullanıldığını ve Cu(II) bağlanmasında artış

olduğunu göstermişlerdir. IR analizlerinin esterleşmenin gerçekleştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kislenko V. N. ve Oliinyk L. P., 2003; sulu ortamdaki hümik asit ve hümik asitin sodyum tuzu ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) katyonlarının bağlanmasını araştırdıkları çalışmalarında; pH' ın 3 ile 6 arasında olduğu durumlardaki bağlanmaları spektrometri ve potansiyometrik titrasyon teknikleriyle incelemişlerdir. Sonuç olarak hümik asitler ve sodyum tuzları pH 3 ile 5 aralığındaki pH' larda sulu çözeltilerdeki çift yüklü geçiş metal katyonlarını bağlayabildiklerini ve geçiş metalinin hümik asite bağlanma miktarının pH 4'den 4.6' ya artmasıyla artığını bulmuşlardır. Hümik asitler ve hümik asitin sodyum tuzuyla çift değerlikli geçiş metallerinin potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki bükülme noktası; sırasıyla Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için 1.6, 2.0 ve 1.4 mmol g-1' e denk olan ν[(M+2)/mHA] oranlarında meydana geldiğini ve bu durumun titrantların başlangıç pH' larına çok zayıf olarak bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Yu-Hui Yang ve Koopal L. K., 1998; hümik asitlerin immobilizasyonunu ve immobilize hümik asitlere nitrofenolün bağlanmasını araştırmışlardır. Silika üzerine hümik asitlerin immobilizasyonu için yeni bir metot geliştirmeye çalışan Yang ve Koopal; önce aminopropilsilika hazırlamışlardır. Bunun için; 3-aminopropildimetiletoksisilan kullanmışlar, sonra hümik asitleri dönüşümsüz olarak silikajele bağlamayı başarmışlardır. Silika üzerindeki amino gruplarının kalıntılarını CH_3COONa-EDC kullanarak temizlemişlerdir. Ürünlerin geniş bir pH aralığında kararlı olduklarını ve düşük pH' larda izoelektrik noktalara sahip olduklarını göstermişlerdir. Aldrich hümik asit üzerine p-nitrofenol (PNP)' ün izotermal sorpsiyonunun; pH ve tuz konsantrasyonundan etkilenmediğini örneğin pH<6' da PNP' nin sorpsiyonunun gözlendiğini bulmuşlardır. Yüksek pH' da sorpsiyondaki güçlü artışın hem negatif şekilde değişen hümik asit ve negatif PNP yüzeyleri arasındaki elektrostatik itme hem de doğal PNP yüzeyinin konsantrasyonlarının artışlarından kaynaklandığını ortaya koymuşlardır.

Koopal L. ve ark., 2004; saflaştırılmış hümik asite iyonik yüzey aktif maddelerin bağlanmasını araştırmışlardır. Çözünmüş hümik asite organik kirleticilerin bağlanmasının hem çevredeki kirleticilerin serbest konsantrasyonlarının azalmasına hem de hümik asitin çözünme özelliğinin değişmesine sebep olduğunu

belirten grup; yüzey aktif maddelerle hümik asitlerin doğal yapıları sebebiyle kolaylıkla karşılıklı çekimlerinin olabileceğini açıklamaya çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarında anyonik yüzey aktif made olarak sodyum dodesil sülfatı (SDS) ve katyonik yüzey aktif madde olarak da dodesil pridinyum klorid (DPC) ile setil pridinyum kloridi(CPC) kullanmışlardır. Bu maddelerin hümik asite bağlanmasını çözelti pH'larının 5, 7 ve 10 olduğu iyonik şiddetlerinin ise 0,025 M olduğu ortamlarda incelemişlerdir. Bu şartlarda anyonik yüzey aktif maddelerin hümik asite hiç bağlanmadıklarını, katyonik yüzey aktif maddelerin ise hümik asite çok kuvvetli bağlandıklarını görmüşlerdir. Bağlanmaların elektrostatik ve hidrofobik etkileşmelerle gerçekleştiğini belirttikleri çalışmalarında bağlanma ilgisinin pH ve yüzey aktif maddenin uzunluğuyla arttığını göstermişlerdir. Katyonik yüzey aktif maddelerle hümik asit komplekslerinin yükün nötralizasyon noktasına ulaştığında çöktüğünü, çökelmelerin CPC' de tam olduğunu ancak DPC' de hümik asitin büyük miktarda ortamda bulunduğunu söylemektedir. Sonuç olarak yaptıkları çalışmayla hümik asitlerin çevresel sistemde kirliliğe sebep olan katyonik yüzey aktif maddelerin giderilmesinde kullanılabileceğini belirtmektedirler.

Ayar A. ve ark., 2002, yeni bir şelatlaşma reçinesi üzerinde pürin ve pirimidin bazlarının ayrılmasına sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Bunun için pol-bis[4-(4'-bisfenil)oksoimidin]-diaminoglioksim(PLH_2)' i Co(II) ile ligand değiştirici materyal olarak modifiye etmişledir. Çalışmalarında nükleik asit ve nükleosidlerin kromotografik ayrımında ligand değiştirici olarak PLH_2 kullanımının mümkün olduğu çeşitli sıcaklıklarda çalışmışlardır. PLH_2 için ligandların yüksek seçicilik ve yüksek adsorplama kapasitesinin birleştirilmesinin avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. PLH_2' nin ligand adsorpsiyonu için güçlü bir bağlanmaya sahip olduğunu ve Co(II) yüklü fonksiyonlandırılmış PLH_2' nin ligand değiştirme kromotografisinde nükleik asit ve nükleotitlerin ayrılması için alternatif bir metod olabileceğini göstermişlerdir.

Özdere G., Kurt G. ve ark., 2003, ise adenin ve adenozinin ligand adsorpsiyonlarını Co(II)-polivinilklorürle karboksillenmiş diaminoetil (PVC-CDAE) reçinesini kullanarak araştırmışlardır. Ligand değiştiricinin performansını kolan akışları ile incelemişlerdir. Reçine üzerine farklı başlangıç konsantrasyonlarında adenin ve adenozin çözeltilerinin adsorpsiyonunu breakthrough tekniği kullanarak ölçmüşlerdir. Ligand konsantrasyonları olarak 0,0125-0,2 mmol/L aralığını

seçmişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin özelliklerini Scathard grafik analizlerini kullanarak belirlemişlerdir. Co(II)-PVC-CDAE üzerine bu ligandların adsorpsiyon davranışlarını Langmuir ve Freunlich izotermleri ile göstermişlerdir. Bütün ligandlara uyan adsopsiyon verileri korelasyon katsayısı 0,95-0,99 aralığında Freunlich izotermlerine uyum sağladığı gözlemlenmişken; bu verilerin Langmuir izotermlerine yüksek ligand konsantrasyonlarında uyum sağlamadığı sonucuna varmışlardır.

Ayar A. ve Yıldız S., 2001, ligand değiştirici sporopolen kullanarak nükleositler ve nükleik asit bazların ligand sorpsiyonunu çalışmışlardır. Ligand değiştirici reçine üzerinde nükleositler ve nükleik asit bazların adsorpsiyon çalışmaları için mini bir kolon sistemi kullanmışlardır. Deneyleri 25^{o}C de sabit bir sıcaklıkta yürüten grup, reçine üzerindeki sulu karışımdan nükleositler ve nükleik asit bazların adsorpsiyon izotermlerini incelemişlerdir. Ligand konsantrasyonunu 0,0125-0,2 mmol/L olarak seçmişlerdir. Sürekli sistemde ligand değiştiricinin performansını iletken kolon aracılığıyla incelemişlerdir. Şelat reçinede adenin, adenozin, urasil ve uridin için bağlantı katsayısı ve ligand adsorpsiyon sabitleri Freundlich diyagramında olduğu gibi Langmuir' den hesaplamışlardır. Ligandların adsorpsiyon sabitlerinin takip eden şemada azaldığını belirtmişlerdir: urasil<uridin<adenozin<adenin.

Ayar A.ve Gürten A. A., 2003, yılındaki çalışmalarında, kobalt(II)-karboksil diaminoetilspropolenin (CDAE-sporopollenin) üzerine ligand olarak nükleositler ve nükleik asit-bazların adsorpsiyon kinetiklerini sürekli sistemde kolonla çalışarak gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon ölçümlerini UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak yapan grup adsorpsiyon prosesinin hızlı adımlarını tespit etmişlerdir. Reçine üstünde farklı başlangıç konsantrasyonlarının karışımlarından nükleositler ve nükleik asit-bazların adsorpsiyonunu 25^{o}C de zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Sonuç olarak ligandların tipinin ligand adsorpsiyonu davranışında çok etkili olduğunu belirtmişlerdir. Adenin ve urasilin tüm konsantrasyon aralıklarında sıcaklığa karşı $-\ln[1-U(\alpha)]$ garfiğinde; gözlenen ince tabaka difüzyonu altında denge adsorbsiyonunun başarılı fraksiyonlandığını gösteren düz bir grafik elde etmişlerdir. Bunun aksine adenozin ve üridinin (nükleosidler) grafikleri, atomik düfüzyon sistemi altında adsorbsiyon eğrilerinde düz bir grafik elde edilemeyeceğini belirtmişlerdir.

Masoud M. S. ve ark., 2003; nükleik asitlerin yapı taşı olan adenin ve guaninin kobalt, bakır ve nikel komplekslerini çalışmışlardır. Adenin ve guanin kompleksleri sırası ile tetrahedral ve oktahedral geometrilerde olduğunu belirtmişlerdir. Nikel komplekslerini 2:1 metal:ligand oranında hazırlayan grup guanin komplekslerinde Ni……Ni ile direkt etkileştiğini göstermişlerdir. Adeninin metal komplekslerinin koordinasyon bağlarını hesaplamışlar ve Cu^{II}-adenin,<Ni^{II}-adenin<Co^{I}-adenin şeklinde bulmuşlardır. Cu^{II}-adenin kompleksi daha güçlü olmasına rağmen Cu^{II}-guanin daha az kovalent karakterde olduğundan dolayı daha zayıf olduğunu söylemişlerdir. Komplekslerin TGA ve termal analiz (DTA) farklılıklarının, kararlılıklarını gösterdiğini belirtmişlerdir. Termal bozunma mekanizmalarını tespit eden grup, ayrışma adımlarının termodinamik parametrelerini değerlendirmişlerdir. Gözlemsel denklemlerden komplekslerin aktivasyon enerjileri ve elektrik iletkenlikleri arasında bir ilişki olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Yapılan araştırmalar deneylerimiz için yol gösterici rol oynamıştır. Ancak sunulan bu literatürlerden farklı olarak çalışmalarımızda hümik asitlerin farklı çözünürsüzleştirme metotlarıyla elde edilen formlarının metal tutma kabiliyetleri, metal tuzlarının ve ortamda bulunan farklı metallerin metal tutulma miktarına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca SPE sistemlerinde hümik asitlerin metal değiştirme kabiliyetleri araştırılmış metal tutulmasına konsantrasyon, pH, sıcaklık ve besleme çözeltisinin akış hızının etkisi ile ilgili parametre değişimlerinin etkisi incelenmiştir.

Hümik asitlerin ligand değiştirme özelliğinin olup olmadığı incelenmiş ve ligand değiştirici madde olarak hümik asitin yeni ve etkin bir madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler ve markaları aşağıda verilmiştir:

- Hümik asit (Delta Kimya)
- İnsolubilize hümik asit (hümik asitten elde edildi)
- İmmobilize hümik asit (hümik asitten elde edildi)
- $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Merck)
- $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (Merck)
- $CuNa_2Y$ (Cu(II) disodyum EDTA) (Merck)
- $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck)
- $CoCI_2.6H_2O$ (Merck)
- $NaNO_3$ (Merck)
- EDTA (Merck)
- HCl (Merck)
- Cu(II), Ni(II) ve Co(II) standart çözeltileri (Merck)
- Deiyonize su

3.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve bu cihazların markaları aşağıda verilmiştir:

- pH - metre (Jenway)
- Analitik Terazi (0,0000 hassasiyette)
- Manyetik Karıştırıcı
- Kolon (paslanmaz çelikten)
- Spektrofotometrik Kuvartz Küvet
- UV-Visible Spektrofotometresi (Schimadzu 160-A)
- AAS (UNICAM)
- Katı Faz Eksraksiyon Sistemi (SPE) (HPLC,Agilent 1100, SPE için modifiye edilmiştir.)
- Cam Malzemeler
- Grafik Programları (Microsoft Excel)

3.3. Metot

Daha önce de belirtildiği gibi çözünürlük özelliği hümik asitin adsorban-iyon değiştirici madde olarak kullanılmasını engellemektedir. Bu yüzden ilk etapta hümik asitin çözünürsüzlük aralığı genişletilmeye çalışılmıştır. Çalışmalara başlamadan önce; deneysel süreçte kullanılacak olan hümik asit saflaştırılmıştır. Elde edilen saf hümik asite gerekli işlemler uygulanmış, aminopropilsilikaya hümik asitin immobilizasyonuyla immobilize hümik asit ve adsorbe hümik asit elde edilmiştir. Ayrıca insolubilizasyon metoduyla çözünürsüzlük aralığı pH 0-10 olan insolubilize hümik asit elde edilmiştir. Adsorban-iyon değiştirici madde olarak kullanılabilecek forma dönüştürülmüş olan hümik asitlerle kesikli ve sürekli sistemler olmak üzere iki farklı sistemle çalışılmıştır. Sürekli sistemlerde çalışmak için immobilize hümik asitle kolon doldurulmuş ve ultra saf su ile hümik asit şartlandırılmıştır. HPLC' de gerçekleştirilen bu çalışmalarda Co(II)' nin hümik asite tutulmasına pH' ın, sıcaklığın, konsantrasyonun ve besleme akış hızının etkisi çalışılmış, elde edilen katı faz ekstraksiyonu (SPE) sonuçlarıyla AAS' den elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Co(II) için belirlenen optimum şartlarla HA_{imm} üzerine Co(II) yüklemesi gerçekleştirilmiş ancak sıyırma işlemi yapılmamıştır. Bu sayede HA_{imm}-Co(II) sistemi elde edilmiş ve ligand değiştirici katı faz olarak kullanılmıştır. Elde edilen yeni katı faz üzerine adenozin yüklenmiş, yüklenen adenozin amonyak ile sıyırılarak hümik asitin ligand değiştirme özelliği incelenmiştir. Kesikli sistemlerde de hümik asitin metal tutma özellikleri incelenmiştir. Bu sistemde Cu(II) ve Ni(II) çözeltileriyle, Cu(II) tutulamasına farklı bakır tuzlarının, farklı metal varlığının ve hümik madde fraksiyonlarının etkisi çalışılmış, sonuçlar AAS' de incelenmiştir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Çözünürsüzleştirilmiş Hümik Asitin (IHA) Elde Edilmesi

Daha önce de belirtildiği gibi pH 3'ün üzerinde çözünmeye başlayan hümik asitler, pH 7' de ise tamamen çözünmüş halde bulunurlar. Hümik asitle yapılan çalışmalara büyük oranda sınırlama getiren bu durumun giderilmesinde yani hümik asitin çözünürsüzlük aralığının genişletilmesinde kullanılan yöntemlerden biride hümik asiti ısıtarak HA'nın çözünmediği pH aralığını genişletmektir. İnsolubilizasyon dediğimiz bu yöntemde hümik asit; katı halde 330 ^{o}C'ta 1,5 saat ısıtıldı, $CaCl_2$ çözeltisi ile Ca^{2+} tuzuna dönüştürüldü, yıkama çözeltisi tamamen renksiz oluncaya kadar 0,1 M'lik HNO_3 ile yıkandı ve son olarak 0,1 M $NaNO_3$ ile Na^{+} tuzuna dönüştürüldü. Elde edilen bu ürün saf su ile yıkandıktan sonra 80 ^{o}C'ta kurutuldu. Deneysel süreçte iyon değiştirici olarak çözünürsüzleştirilmiş hümik asitin sodyum tuzu (NaA) kullanılmıştır.

4.2. Çözünürsüzleştirilmiş Hümik Asitin Sodyum Tuzu (NaA) İçin Çözünürlük Testi

Çözünürlük testi için santrifüj tüplerine bir miktar NaA konulmuş ve sonra pH'sı ayarlı saf su ile birkaç dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Daha sonra bu süspansiyon santrifüj edildi ve sulu kısımın UV-VIS Spektrofotometresinde spektrumu alındı. Bu spektrum, sodyum hümatın spektrumu ile karşılaştırılarak, söz konusu pH'larda herhangi bir çözünmenin olup olmadığı tespit edildi. Sonuç olarak; NaA'nın sulu çözeltilerde pH 9-10'a kadar rahatlıkla kullanılabileceği tespit edilmiştir.

4.3. Hümik Asitin İmmobilize Edilmesi (HA_{imm})

Hümik asitin çözünürsüzlük aralığının genişletilmesinde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde önce hümik asitin saflaştırılması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra saflaştırılmış hümik asitin immobilizasyonu yapılır. Son olarak da yeni metal bağlama grupları olmaması için APS üzerindeki amin uçları kapatılmış yani end-capping işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Hümik Asitin Saflaştırılması

Hümik asitin saflaştırılması için önce; hümik asit ve 0,1 M pH=11 olan NaOH, 1 gün karıştırıldıktan sonra sanrifüj edildi ve katı kısım atıldı. Böylece yüksek pH' larda çözünmeyen hümik asit kaynağındaki hümin kısmı uzaklaştırılmış oldu. Elde edilen çözelti kısmı pH=2 olan 1 F HCI ile 1 gün karıştırılıp santrifüj edilmiş ve hümik asitin çökmesi sağlanmıştır. Santrifüj sonunda elde edilen katı kısım distile su ile yıkanıp kurutulmuştur.

4.3.2. Hümik Asitin İmmobilizasyonu

Saflaştırılmış hümik asitin 500 mg' ı, 50 mL dimetilformamid (DMF) ve 1 g aminopropilsilika (APS) ile geri soğutucu altında 120 ^{o}C' de 20 saat ısıtıldı. Santrifüj işleminden sonra DMF ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Son olarak APS üzerine tutturulmuş hümik asit, APS üzerinde bulunan serbest amin gruplarının kapanması için %5 asetikanhidrid içeren 50 mL DMF ile 8 saat karıştırıldı ve santrifüj edildi.

4.4. İmmobilize Hümik Asitin (HA_{imm}) Çözünürlük Testi

Çözünürlüğü silika üzerine immobilizasyonla azaltılan hümik asitten deney tüplerine bir miktar alınmış ve üzerine pH'ı 7, 8, 9, 10 ve 11' e NaOH ile ayarlanmış olan distile su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Karışımlar santrifüj edilmiş ve sulu kısmın UV-VIS Spektrofotometresinde spektrumu alındı. Bu spektrum, sodyum hümatın spektrumu ile karşılaştırılarak, söz konusu pH'larda herhangi bir çözünmenin olup olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak; HA_{imm}'nın sulu çözeltilerde pH 9'a kadar çözünmediği tespit edilmiştir.

4.5. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmış ve kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olduğu için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Cu(II) metalinin NO_3^-, Ac^- ve Y^{-4} tuzları , Ni(II) metalinin NO_3^- ve Co(II) metalinin Cl^- tuzları kullanılmış ve çözeltilerin pH'ları ayarlanmıştır. Deneyler süresince, bu metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökmedikleri pH aralıklarında çalışılmıştır. Metal iyonları için konsantrasyon değerleri 1.10^{-1}–1.10^{-5} mol/L aralığında değişmektedir. Metal iyonu çözeltilerinin pH' ı; Cu(II) için 4, Ni(II)

için 5 iken Co(II) için 2–6 aralıklarında değişmektedir. Kesikli sistemde sıyırma işlemleri için 0,1 mol/L pH' ı 7 olan EDTA, 0,1 mol/L lik $NaNO_3$ ve 1 N HCI çözeltileri hazırlanmıştır. Sürekli sistemde 0,1 N pH' ı 5 olan EDTA ve 0,1 N NaNO3 çözeltileri kullanılmıştır. AAS cihazında kullanılmak üzere Cu(II), Ni(II) ve Co(II) standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

4.6. Kesikli Sistemle Yapılan Deneyler

Kesikli sistemle yapılan deneylerde katı maddeyle reaktifler araştırılan şartlarda aynı kap içinde karıştırılır. Bir miktar hümik asit konsantrasyonu ve pH' ı ayarlı metal çözeltisiyle 1 saat karıştırıldıktan sonra süzülür. Tüm deney aşamalarında elde edilen süzüntüler AAS' de inceleneceği için saklanır. Elde edilen ilk süzüntü tutunmayan metal iyonu miktarını verecektir. Katı kısım 0.1 M pH=7' deki EDTA ile 1saat karıştırılır ve süzülür. Elde edilen bu ikinci süzüntü HA_{imm}' e kompleksleşmeyle tutulan metal iyonu miktarını verir. Aynı işlemler 0.1 M $NaNO_3$ ve 0.1 M HCl içinde gerçekleştirilir. $NaNO_3$ ile yapılan deneylerden sonra elde elden sıvı kısım iyon değişimiyle tutulan metal iyonu miktarını verirken HCl ile muameleden sonra kalan sıvı kısım; diğer işlemlerden kalan hem iyon değişimiyle hem kompleksleşmeyle hem de adsorbsiyonla tutulan metal iyonu miktarını verir.

4.6.1. Farklı Cu(II) Bileşiklerinin Etkisi

Hümik asit üzerine tutunan Cu(II) miktarına Cu(II)' nin farklı tuzlarının etkisinin incelendiği bu deneylerde, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ kullanılmıştır. Deneyler süresince Cu(II) tuzlarının konsantrasyonu 1.10^{-4} mol/L ve pH' ları ise 4 olarak sabit tutulmuştur.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı madde: HA_{imm}

Besleme çözeltileri: 1.10^{-4} mol/L pH: 4 $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$

Sıyırma çözeltileri: 0,1 M pH' ı 7 olan EDTA, 0,1 M $NaNO_3$ ve 1 N HCl

Karıştırma süresi: 1 saat

4.6.2. Metal Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' İn Etkisi

Hümik asitin çözünürsüzlük aralığının genişletilmesinde kullanılan metotların hümik asitin metal bağlama miktarını etkileyip etkilemediğinin araştırıldığı bu deneylerde, iki farklı çözünürsüzleştirme metodu olan immobilizasyon ve insolubilizasyon teknikleriyle hazırlanmış olan hümik asitler kullanılmıştır.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı madde: HA_{imm} ve IHA

Besleme çözeltisi: 1.10^{-4} M pH: 4 $Cu(NO_3)_2$, ve 1.10^{-4} M pH: 5 $NiNO_3$

Sıyırma çözeltileri: 0,1 M pH' ı 7 olan EDTA, 0,1 M $NaNO_3$ ve 1 N HCI

Karıştırma süresi: 1 saat

4.6.3. Metal Tutulmasına Ortamda Bulunan Farklı Metalin Etkisi

Aynı katı maddeye farklı metallerin bağlanmasının tutulan metal miktarı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bunun için Cu(II) tutulmasına Ni(II)' nin etkisi ve Ni(II) tutulmasına Cu(II)' nin etkisi incelenmiştir.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı madde: HA_{imm} ve IHA

Besleme çözeltisi: 2.10^{-4} M pH: 4 $Cu(NO_3)_2$, ve 2.10^{-4} M pH: 5 $NiNO_3$

Sıyırma çözeltileri: 0,1 M pH' ı 7 olan EDTA, 0,1 M $NaNO_3$ ve 1 N HCI

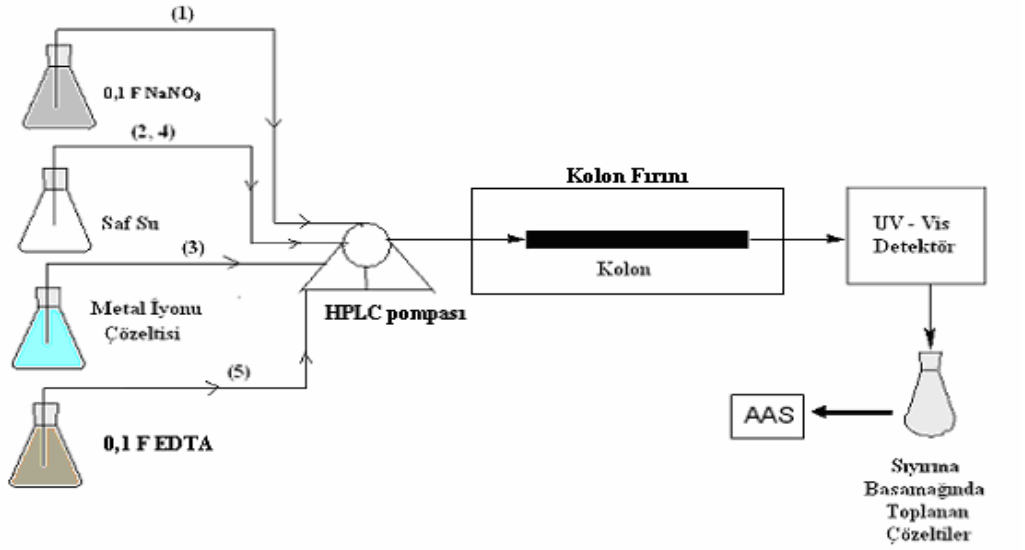
Karıştırma süresi: 1 saat

4.7. Sürekli Sistemle Yapılan Deneyler

Sürekli sitemde deneyler Agilent 1100 marka HPLC' de gerçekleştirilmiştir. Deneylerde uzunluğu 100 mm ve iç çapı 46 mm olan paslanmaz çelikten yapılmış bir kolon kullanıldı. Kolon HPLC kolon fırını bölmesine yerleştirildi ve HPLC detektörüne ve pompasına uygun bir şekilde adapte edilebilmesi için paslanmaz çelik bağlantı elemanları kullanıldı. HA_{imm}'i kolona doldurmak için yaş doldurma tekniği tercih edilmiştir. Bunun için HA_{imm}'in deiyonize saf su ile pH 5'te süspansiyonu hazırlandı ve bir şırınga aracılığıyla hümik asit boş kolona dolduruldu. Daha sonra 24 saat boyunca pH'sı 5 olan deiyonize saf su kolondan 1 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Böylece HA_{imm} şartlandırılmış oldu. Co(II) çözeltisi ve kullanılan diğer çözeltiler HPLC pompası ile 0,5 mL/dak'lık akış hızında kolona beslendi ve NaA ile

etkileşip kolondan çıkan kısım sürekli olarak UV–VIS dedektöründen geçirildi. SPE işlemleri her bir metal iyonunun maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda yürütülmeye çalışıldı. Yapılan deneylerde dedektörün dalga boyu UV–VIS spektrometrede Co(II) için ölçülen dalga boyu olan 507 nm' ye ayarlanmıştır. Sıyırma basamağında, detektörün verdiği sinyaller doğrultusunda detektörden çıkan çözeltiler toplandı ve belirli bir hacme seyreltildikten sonra AAS cihazında okutulmak üzere saklandı. Yapılan hesaplamalarda bu çözeltilerden elde edilen veriler kullanıldı. Deneyler metal iyonunun herhangi bir çökelek vermediği şartlarda yürütüldü. Aynı işlemler adenozin yüklemesi ve sıyırılmasında da tekrarlandı.

SPE basamaklarının yürütüldüğü HPLC sistemi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir:



Şekil 4.1. 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

HA_{imm}'nın NaA_{imm}'ya dönüşümü izlenmiştir. Detektörde gözlenen eğri maksimum ve sabit olunca işlem durdurulmuş ve bir sonraki basamağa geçilmiştir.

2. Yıkama

Pompanın durdurulmasıyla birlikte kolonda NaA 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 durduruldu ve sonraki basamağa geçildi.

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 saklandı. Her sıyırma işleminden sonra kolondan deiyonize su geçirildi.

4.7.1. Co(II) Tutulmasına pH Etkisi

Metal iyonunun sorpsiyonuna metal çözeltisinin pH' ının etkisinin incelendiği bu çalışmalarda önemli olan iki kısıtlama vardır Bunlardan birincisi Co(II) metal iyonunun hidroksiti halinde çöktüğü pH'dır. Bu nedenle çözeltinin pH'sı $Co(OH)_2$'in Kçç değerinden hesaplanan çökme pH'sından daha düşük tutulmalıdır. Diğer bir kısıtlama ise adsorban maddenin çözündüğü pH'nın altında çalışma zorunluluğudur.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-2} mol/L Co(II)

Besleme çözeltisinin pH' ı : 2, 3, 4, 5, 6 ve 7

Pompa akış hızı: 0,500 mL/dk.

Analizin gözlendiği dalga boyu : 507 nm

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

4.7.2. Co(II) Tutulmasına Konsantrasyonun Etkisi

Katı destek maddesi olan HA_{imm} üzerine Co(II)' nin adsorbsiyonuna metal iyonunun konsantrasyonun etkisi için Co(II)' ın en iyi adsorbsiyon gösterdiği pH değerinde aşağıda belirtilen konsantrasyonlarda Co(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan pH deneylerinde en iyi metal adsorbsiyonunun pH=7' de olduğu görülmüştür ancak Co(II)' nin çökmeye başladığı pH' ın 7.6 olduğu düşünüldüğünde çalışma şartlarının rahatlığı açısından metal çözeltilerinin pH' ı 6' ya ayarlanmıştır.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-1}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3}, 1.10^{-4} ve 1.10^{-5} mol/L' lik Co(II)

Pompa akış hızı: 0,500 mL/dk.

Analizin gözlendiği dalga boyu : 507 nm

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

4.7.3. Co(II) Tutulmasına Sıcaklığın Etkisi

İmmobilize hümik asitin metal sorbsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelendiği bu çalışmada Co(II) için en uygun konsantrasyon ve pH değerleri temel alınmıştır.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-2} mol/L pH=6 olan Co(II) çözeltisi

Sıcaklık değerleri: 15, 20, 25, 30 ve 35 ^{o}C

Pompa akış hızı: 0,500 mL/dk.

Analizin gözlendiği dalga boyu : 507 nm

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

4.7.4. Co(II) Tutulmasına Besleme Akış Hızının Etkisi

HA_{imm}' e metal adsorbsiyonunun gerçekleştiği besleme basamağında, metal akış hızının farklı değerlerinde tutunmaların farklı olup olmadığı yani metal besleme hızının tutunmaya etkisi incelenmiştir.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-2} mol/L pH=6 olan Co(II) çözeltisi

Besleme çözeltisinin akış hızı : 0.125, 0.250, 0.500, 0.750 ve 1.000 mL/dk

Sıyırma çözeltisinin akış hızı: 0,500 mL/dk.

Analizin gözlendiği dalga boyu : 507 nm

Sıyırma reaktifi: 0,1 mol/L EDTA

4.8. HA_{imm} Üzerine Co(II) İyonlarının Yüklenmesi

Co(II) iyonlarının HA_{imm} üzerine tutulmasının optimum şartlarının belirlenmesinin ardından ligand değişimi için katı destek maddesi olan HA_{imm} üzereine sabit faz olarak kullanılması için Co(II) yüklemesi gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-1} mol/L pH=6 olan Co(II) çözeltisi

Besleme çözeltisinin akış hızı : 0.500 mL/dk

Analizin gözlendiği dalga boyu : 507 nm

4.9. Co(II) İyonlarının Üzerine Adenozin Yüklenmesi ve Sıyırılması

Sabit faz olarak Co(II) yüklü HA_{imm} elde edildikten sonra aşağıda verilen şartlarda adenozin yüklemesi ve sıyırılması deneyleri gerçekleştirilmiştir. HPLC dedektörünün dalga boyu, adenozin ve adenozin-NH_3 karışımının U.V.-Visible spektrometresinde ölçülen dalga boyuna ayarlanmıştır. Ligand değiştirme deneyleri için elde edilen sonuçlar değerlendirme kısmında sunulmuştur.

Deneylerin yürütüldüğü şartlar:

Katı faz : HA_{imm}-Co(II)

Besleme Çözeltisi : 1.10^{-2} mol/L adenozin çözeltisi

Sıyırma çözeltisi : 1 M' lık pH'ı 7.5, 8, 8.4 olan NH_3

Besleme çözeltisinin akış hızı : 0.500 mL/dk

Sıyırma çözeltisinin akış hızı: 0,500 mL/dk.

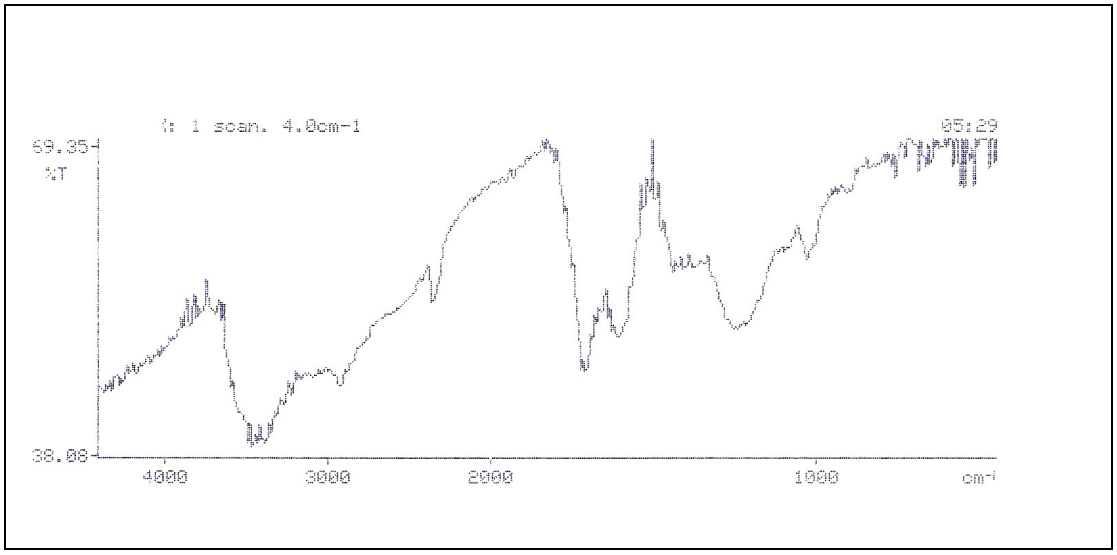
Beslemenin gözlendiği dalga boyu : 270 nm

Sıyırmanın gözlendiği dalga boyu : 597 nm

5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneyler süresince elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar hakkında yapılan yorumları ve açıklamaları içeren bu bölümde; önce kesikli sistemle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar daha sonra ise sürekli sistemle elde edilen sonuçlar incelenecektir.

5.1. Hümik Asidin Spektroskopik Özellikleri



Şekil 5.1. Hümik asit için IR Spektrumu

Aşağıda, çözünürsüzleştirme işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği noktasında önemli veriler sunan belli başlı fonksiyonel gruplar ile ilgili yorumlar yapılmıştır:

1. Aromatik Yapılar:

Hümik asit, yapısında az veya çok kondanse olmuş çok sayıda aromatik yapı içerir ve fonksiyonel gruplar genellikle bu aromatik yapılara bağlı olarak bulunur.

Hümik asidin IR Spektrumunda, 1626 cm^{-1} civarında görülen pikler aromatik C=C gerilme titreşim bantlarıdır. Ayrıca; 700 – 900 cm^{-1} bölgesinde görülen bantlar, mono ve di sübstitüe aromatik yapılar için önemli bir göstergedir.

2. Karboksilik Asit Grupları:

Hümik asitlerde çok sayıda karboksilik asit grubu bulunur. Ayrıca yapılarında; sulu ortamda karboksilik asitlere dönüşebilecek esterik yapılarla lakton halkaları da bulunmaktadır.

1714 cm^{-1}'deki belirgin bant, C=O gerilme titreşimine ait bant olup, karboksil gruplarının varlığı için önemli bir delildir. C=O gerilme bantlarına, 1244 cm^{-1}'deki C–O gerilme bantlarının da eşlik etmesi, karboksil gruplarının varlığına işaret eder.

3. Fenolik ve Alkolik – OH Grupları:

Hümik asidin yapısında, aromatik veya alifatik birimlere bağlı çok sayıda –OH grubu bulunur. Bu gruplar, zayıf asidik karakterdedir.

3400 cm^{-1}'de görülen yayvan bant, O-H gerilme bandıdır. 1028 cm^{-1}'deki –OH eğilme ve 1244 cm^{-1}'deki C-O gerilme bantları, aromatik ve alifatik gruplara bağlı –OH gruplarının varlığı için önemli bir delildir.

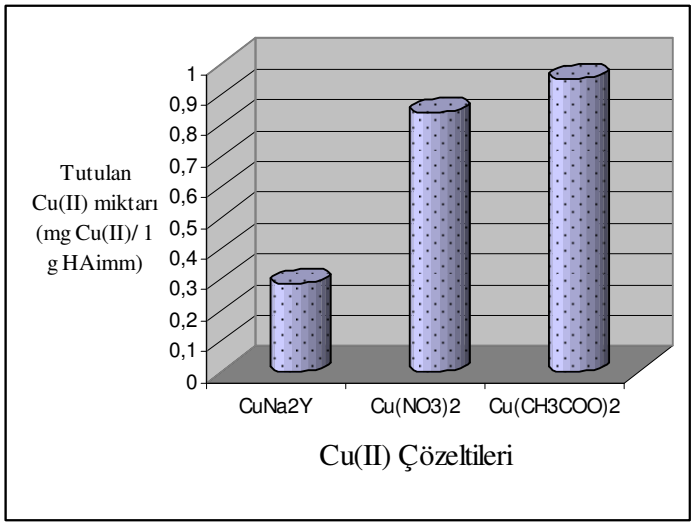
5.2. Kesikli Sistemle Elde Edilen Sonuçlar

5.2.1. Farklı Cu(II) Bileşiklerinin Etkisi

HA_{imm} üzerine Cu(II) iyonlarının tutulmasına Cu(II)' nin farklı tuzlarının etkisi incelenmiştir. pH' ı 4 olan 1.10^{-4} M $Cu(NO_3)_2$, $CuNa_2Y$ ve $Cu(CH_3COO)_2$ çözeltileriyle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki tabloda sunulmuştur. Garfiklerden de görüleceği gibi en az tutulma $CuNa_2Y$' de gerçekleşmiştir. Bu durum; karışım sırasında hümik asitle EDTA arasında seçim yapmak zorunda olan bakır metalinin, Cu(II)' nin EDTA ile oluşturduğu kompleks, Cu(II)' nin hümik asite bağlanmasıyla meydana gelecek kompleksten daha kararlı olduğu için EDTA' yı tercih etmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.1. Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi deneylerinin elde edilen sonuçları (mg Cu(II)/ g HA_{imm})

	$Cu(NO_3)_2$		**$CuNa_2Y$**		**$Cu(CH_3COO)_2$**	
	Cu(II)	**%**	**Cu(II)**	**%**	**Cu(II)**	**%**
Tutulmayan	2,26	71,5	2,65	83,6	2,34	71,2
Tutulanlar	0,84	28,5	0,29	9,1	0,95	28,8
EDTA ile sıyrılanlar	0,74	88,1	0,14	48,3	0,90	94,7
$NaNO_3$ ile sıyrılanlar	0,05	5,8	0,08	28,1	0,02	2,4
HCl ile sıyrılanlar	0,05	6,2	0,07	23,51	0,03	2,9



Şekil 5.2. Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi deneylerinin elde edilen sonuçları (mg Cu(II)/ g HA_{imm})

Grafikler incelendiğinde dikkati çeken diğer bir noktada $Cu(CH_3COO)_2$' ın $Cu(NO_3)_2$' tan daha fazla metal tutmasıdır. Çözelti ortamında tamamen çözünmüş olan $Cu(NO_3)_2$' ta tutulmanın maksimum olması beklenirken en fazla tutulma $Cu(CH_3COO)_2$' ta gerçekleşmiştir. Bu durumun; HA_{imm}' e tutulmanın bakırın diğer iki bileşiğinde olduğu gibi metalin Cu^{2+} halinde tutulmasıyla değil bakırın $Cu(CH_3COO)_2$ halinde tutulmasından ve dolayısıyla $Cu(CH_3COO)_2$' ların üst üste birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

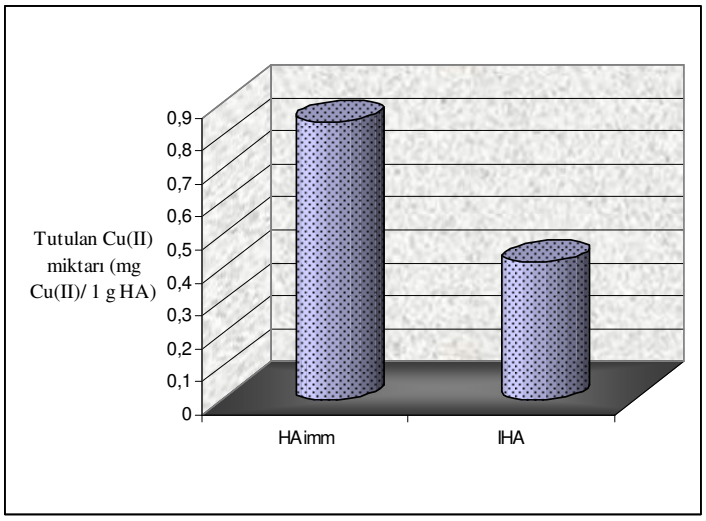
Ayrıca tablo incelendiğinde Cu(II)' nin her üç bileşiğinde de maksimum sıyırmaların EDTA ile gerçekleştirilen sıyırmalarda olduğu görülmektedir. Buda Cu(II)' nin HA_{imm}' e tutulmasının büyük oranda kompleksleşmeyle gerçekleştiğini göstermektedir. $NaNO_3$ ile sıyrılan yani iyon değişimiyle tutulan Cu(II) miktarının az olduğuda görülmektedir. EDTA ve $NaNO_3$ ile sıyrılamayan Cu(II) iyonlarının HCl ile sıyırılmasında, hem kompleksleşmeyle hem iyon değişimiyle hem de adsorbsiyonla tutulan Cu(II) iyonlarının alındığı düşünülürse HA_{imm} üzerine adsorbsiyonla tutulan Cu(II) miktarının çok az olduğu da görülecektir.

5.2.2. Metal Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in Etkisi

Hümik asitin çözünürsüzlük aralığının genişletilmesi işlemlerinden sonra elde edilen immobilize ve insolubilize hümik asitlerin Cu(II) ve Ni(II) tutulmalarına etkisi araştırılmıştır. Elde edilen grafikler aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Cu(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi (mg Cu(II)/ g HA_{imm})

	HA_{imm}		**IHA**	
	Cu(II)	**%**	**Cu(II)**	**%**
Tutulmayan	2,26	71,5	1,10	72,5
Tutulanlar	0,84	28,5	0,41	27,5
EDTA ile sıyrılanlar	0,74	88,1	0,27	66,1
$NaNO_3$ ile sıyrılanlar	0,05	5,7	0,04	10,3
HCl ile sıyrılanlar	0,05	6,2	0,09	23,6



Şekil 5.3. Cu(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi (mg Cu(II)/ g HA_{imm})

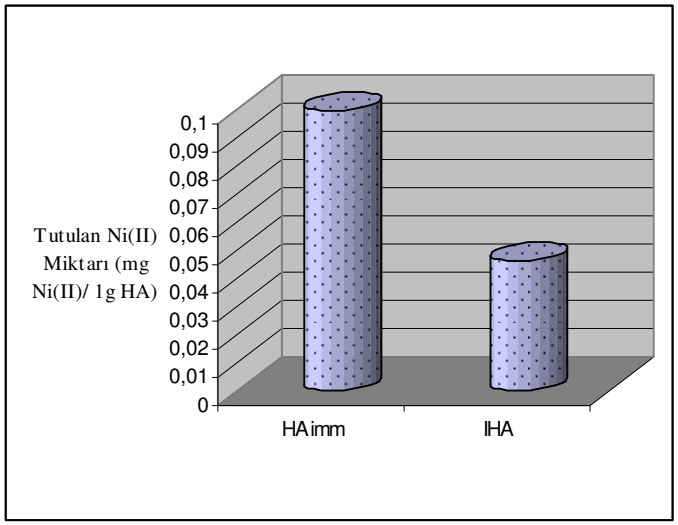
HA_{imm}' e tutulan Cu(II) miktarı IHA'e tutulan Cu(II) miktarından çok fazladır. İnsolubilizasyon tekniğiyle HA' teki fonksiyonel gruplarda büyük oranda azalma olmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar metallerin bağlanacağı esas bölgeleri oluşturmaktadır. Bu bölgelerin miktarının azalması tutulan metal miktarınında

azalması demektir. Bu yüzden IHA' te tutulan Cu(II) miktarı HA_{imm}' e tutulan miktardan daha az olmuştur.

Aynı deneyler $Ni(NO_3)_2$ ile de gerçekleştirilmiş ve aynı yorumları yapabileceğimiz benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ni(II) tutulmasında da; HA_{imm}' e tutulan metal miktarı IHA' e tutulan metal miktarından fazladır.

Tablo 5.3. Ni(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi (mg Ni(II)/ g HA_{imm})

	HA_{imm}		**IHA**	
	Ni(II)	**%**	**Ni(II)**	**%**
Tutulmayan	0,40	80,4	0,46	90,9
Tutulanlar	0,10	19,6	0,04	9,1
EDTA ile sıyrılanlar	0,08	82,8	0,03	67,4
$NaNO_3$ ile sıyrılanlar	0,004	4,1	0,004	8,7
HCl ile sıyrılanlar	0,01	13,1	0,01	23,9



Şekil 5.4. Ni(II) Tutulmasına HA_{imm} ve IHA' in etkisi (mg Ni(II)/ g HA_{imm})

Daha önce de belirtildiği gibi burada da hem HA_{imm}' de hem de IHA' de EDTA ile sıyrılan kısmın fazla olmasından her iki elementin de hümik asitlere çoğunlukla komplekseleşmeyle tutulduğu görülmektedir.

5.2.3. Metal Tutulmasına Ortamda Bulunan Farklı Metalin Etkisi

Hümik asite metallerin tutulmaları, hümik asitteki fonksiyonel grupların aracılığıyla gerçekleşmektedir. Mevcut uçlara aynı anda farklı metallerin bağlanmasının, metallerin tutulan miktarlarına etkisinin olup olmadığı da araştırılmıştır. Daha önce verilen şartlarda gerçekleştirilen deneylerde hem Cu(II) tutulmasına Ni(II)' nin etkisi hem de Ni(II) tutulmasına Cu(II)' nin varlığının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 5.4.' de gösterilmiştir. Bu tabloda; birinci sütunda ortamda sadece Cu(II) metali varken gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. İkinci sütunda ise kesikli sistemde HA_{imm} ile Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aynı anda etkileşimde olduğu deneylerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Görüldüğü gibi ortamda bulunan farklı metal iyonu Cu(II)' nin tutulan miktarını etkilemiş ve tutulan metal miktarını azaltmıştır. Tutulan Cu(II) miktarının azalması; HA_{imm}'te bulunan metal bağlanmalarının gerçekleştiği fonksiyonel gruplara aynı anda farklı iki metalin bağlanmak istemesinden kaynaklanmaktadır. Yani metaller HA_{imm}' e bağlanmak için yarış halindedir diyebiliriz. Ortamda tek cins metalin bulunması halinde bu metalin bağlandığı fonksiyonel grupların bir kısmına, ortamda bu metalle aynı anda bulunan farklı bir metalin iyonları bağlandığı için Cu(II)' nin bağlanacağı fonksiyonel uçların sayısı azalmış dolayısıyla da tutulan Cu(II) miktarı da azalmıştır.

Benzer olarak HA_{imm}'e tutulan Ni(II) miktarıda ortama Cu(II) ilave edildikten sonra büyük oranda azalmıştır. Bunun sebebi de Ni(II)'nin tutulacağı uçlara Cu(II)' nin tutulmasıdır.

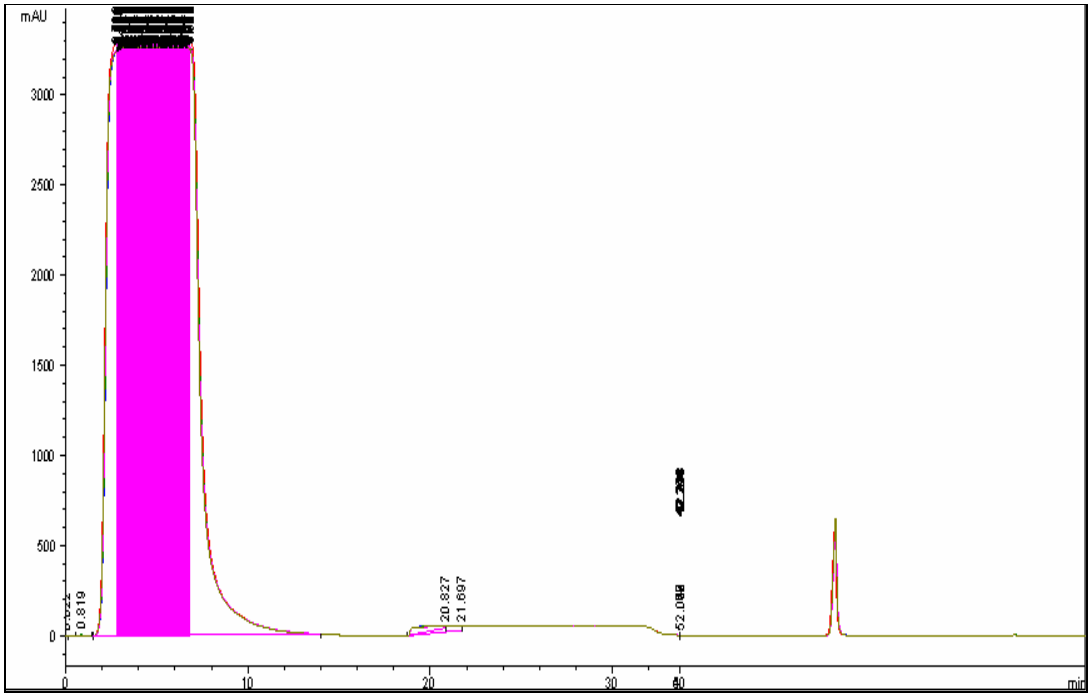
Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta da Ni(II) tutulmasındaki azalmanın Cu(II) tutulmasında gözlenen azalmadan çok daha fazla olmasıdır. Yapılan literatür araştırmalarında da görüldüğü üzere Cu(II)' nin HA fraksiyonları ile bağ yapma karakterleri Ni(II)' nin HA ile bağ yapma kabiliyetinden fazladır. Yapılan araştırmalar metallerin HA' e bağlanma kuvvetlerinin Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg sırasında azaldığını göstermektedir (Fritz, J. S., 1999). Bu yüzden Cu(II)' nin; HA_{imm}' e tutulan Ni(II)' in tutulduğu çoğu bölgeyi Ni(II)' den önce doldurmuş ve Ni(II)' nin bağlanacağı fonksiyonel grup sayısını azaltmıştır Sonuç olarak ortamda iki metal iyonu bulunduğunda birbirinin tutulmalarını etkileyecek ve tutulan metal miktarlarını azaltacaktır.

Tablo 5.4. Cu(II) ve Ni(II) Tutulmalarına Farklı Metalin Etki (mg M(II)/ g HA_{imm})

	$Cu(NO_3)_2$		**$Cu(NO_3)_2$-$Ni(NO_3)_2$**		**$Ni(NO_3)_2$**		**$Ni(NO_3)_2$-$Cu(NO_3)_2$**	
	Cu(II)	**%**	**Cu(II)**	**%**	**Ni(II)**	**%**	**Ni(II)**	**%**
Tutulmayan	2,26	71,5	2.18	68.6	0,41	80,4	0,47	96,5
Tutulanlar	0,84	28,5	0.74	23.4	0,1	19,6	0,02	3,5
EDTA ile sıyrılanlar	0,74	88,1	0.68	92.8	0,08	82,8	0,01	82,4
$NaNO_3$ ile sıyrılanlar	0,05	5,7	0.02	3.6	0,004	4,0	0,001	5,9
HCl ile sıyrılanlar	0,051	6,2	0.02	3.6	0,01	13,1	0,002	11,7

5.3. Sürekli Sistemle Elde Edilen Sonuçlar

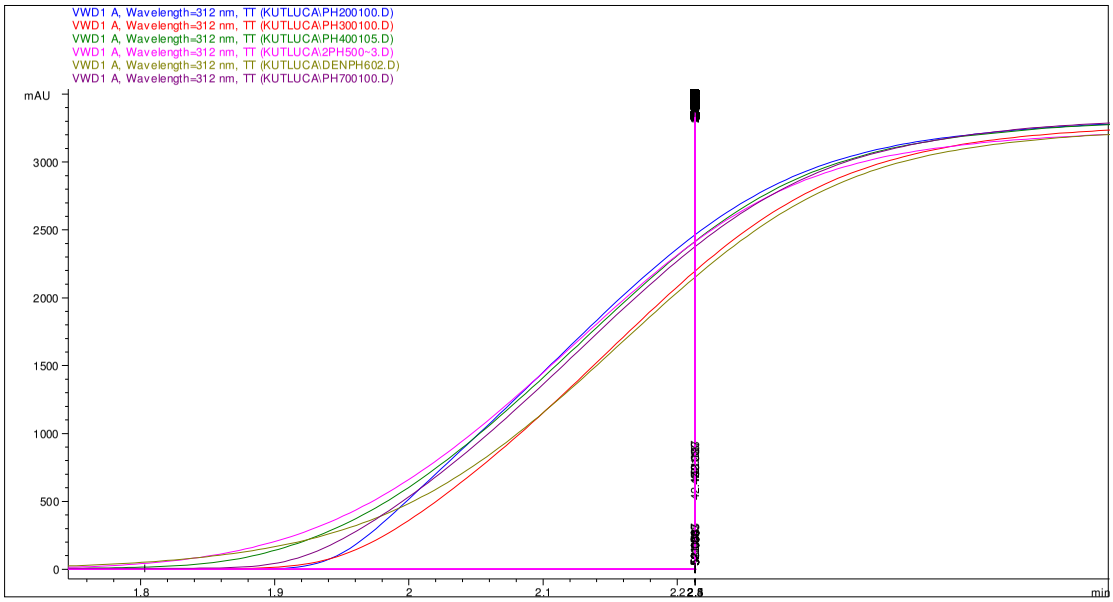
HPLC ile gerçekleştirilen Co(II) deneylerinde sisteme önce $NaNO_3$ gönderildi. Daha öncede açıklandığı gibi tüm –H ler –Na ile yer değiştirir. Bunun nedeni ise yük/ yarıçap oranlarının farklı olmasıdır. Hidrojenin yük/yarıçap oranı çok büyüktür; bu nedenle metalin yer değiştirmesini kolaylaştırmak için H'ler ile Na iyonlarının yer değiştirmesi sağlandı. Daha sonra ise tutunmayan sodyum iyonları su ile sıyırıldı. Bu işlemin ardından Co(II) çözeltisi sisteme verildi. HA_{imm} üzerindeki tüm Na^+ iyonları Co(II) ile yer değiştirince HPLC'de görülen eğri sabit bir değerde devam eder. Bundan sonra tekrar su ile serbest Co(II) iyonları sıyrılır ve bir base-line elde edilir. Bunun ardından ise sıyırma reaktifi olan EDTA gönderilir. Sıyırma piki gözlendikten sonra tekrar su ile kolondaki fazla EDTA molekülleri yıkanır. Elde edilen HPLC' den elde edilen grafiğin bir örneği aşağıda verilmiştir.



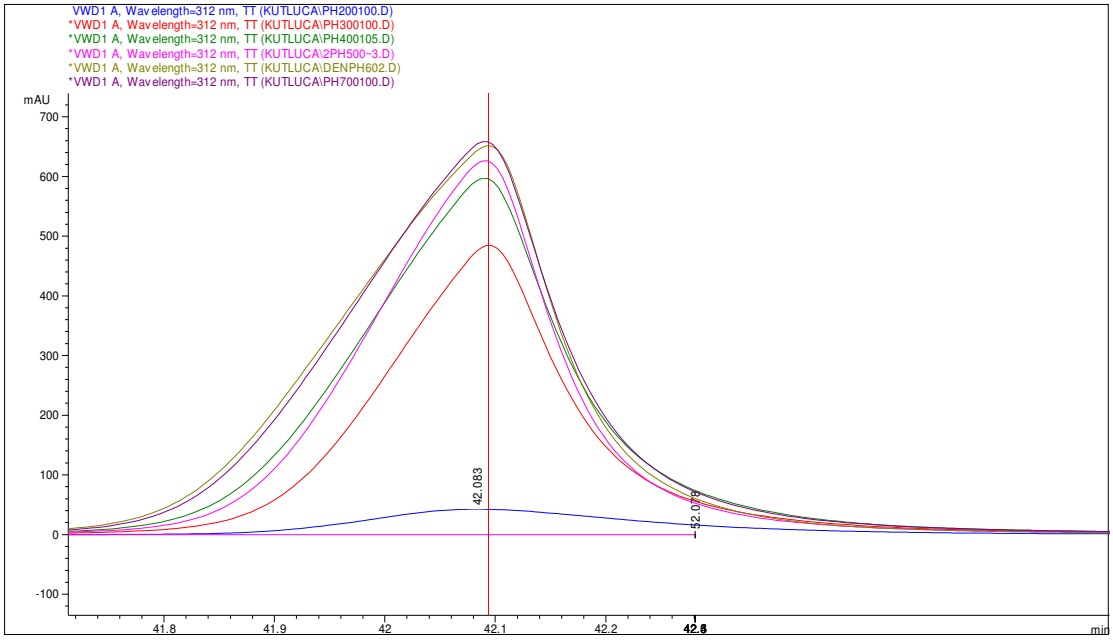
Şekil 5.5. HPLC' den elde edilen örnek eğri

HPLC deneylerinde sonuçlar mAu' ya karşı dk olarak elde edilmektedir. Grafikte görülen ilk kısım $NaNO_3$ yüklemesine ait kısımdır. Burada sistem Na iyonlarıyla doygunluğa ulaşana kadar dedektöre sadece su ulaşacaktır. Bu durumda grafikte sadece base-line görülür. Dedektöre Na iyonları ulaşmaya başlayınca

grafikte yükseliş görülecektir. Dedektöre sabit miktarda Na iyonları ulaşınca x eksenine paralel bir baseline elde edilir. Kolon dolgu maddesi olan HA_{imm}' in boşluklarında fiziksel olarak tutunan Na iyonlarını yıkamak için su verilmeye başlanınca zamanla dedektöre daha az Na iyonları ulaşacak ve eğride düşüş gözlenecektir. Sistemde Na iyonları kalmayınca dedektöre sadece su gideceği için bir baseline görülür. Aynı işlemler Co(II) ve EDTA içinde sırasıyla gerçekleştirildiğinde yukarıdaki grafik elde edilir. Grafikteki birinci eğri Na iyonlarıyla, ikinci eğri Co(II) iyonlarıyla ve son pik ise EDTA ile elde edilen eğrilerdir.



Şekil 5.6. HPLC' den elde edilen besleme basamağı için örnek bir eğri



Şekil 5.7. HPLC' den elde edilen sıyırma basamağı için örnek bir eğri

Hümik asidin ligand değiştirici özelliğini incelemek için Co(II) yüklemesinin ardından sıyırma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Bu şekilde elde edilen yeni katı fazla adenozin yüklemesi ve sıyırılması deneyleride yukarıdaki deneysel kısımla aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

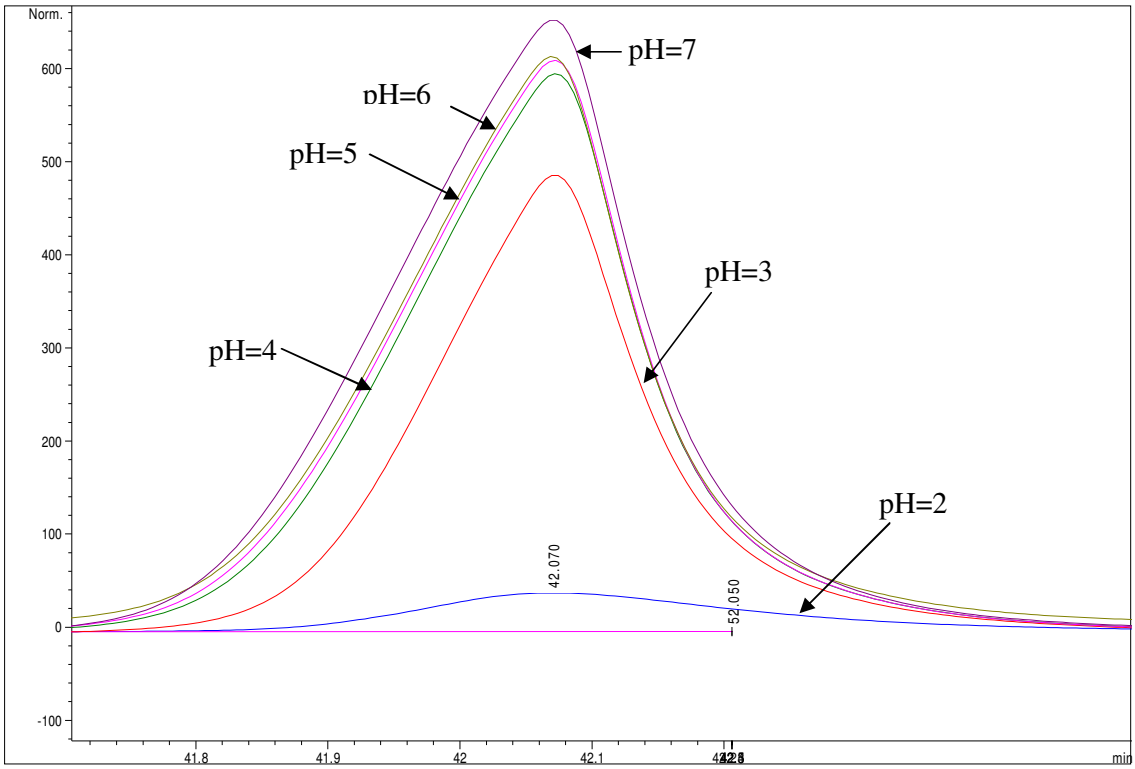
5.3.1. Co(II) Tutulmasına pH Etkisi

Hümik asitlerde metallerin bağlanabileceği çok sayıda –COOH grubu bulunmaktadır. Karboksil gruplarına bağlı olan katyonun "yük/yarıçap" oranı, bu grupların iyon değişim işlemlerindeki aktifliğini etkiler. H^+ iyonu yarıçapı çok küçük bir tür olduğundan, yük/yarıçap oranı oldukça yüksektir (Skoog, D. A., 1999).

H^+'' nın bu özelliği, iyon değişimi işleminde metal iyonları ile yer değiştirebilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, iyon değişim işlemlerinde çoğu zaman iyon değiştiricinin H^+ formu yerine, alkali metal formları kullanılır. Zîra, alkali metallerinin yük/yarıçap oranları düşüktür ve iyon değiştirme işlemlerinde aktif bölgeleri kolaylıkla metal iyonlarına bırakarak ayrılabilirler. Bu nedenlerden dolayı deneylerimizde hümik asitin sodyum formu kullanılmıştır.

$CoCl_2$ ile yürütülen pH deneylerinde, pH düştükçe katı fazın tuttuğu Co(II) miktarında da düşüş gözlenmiştir. 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.



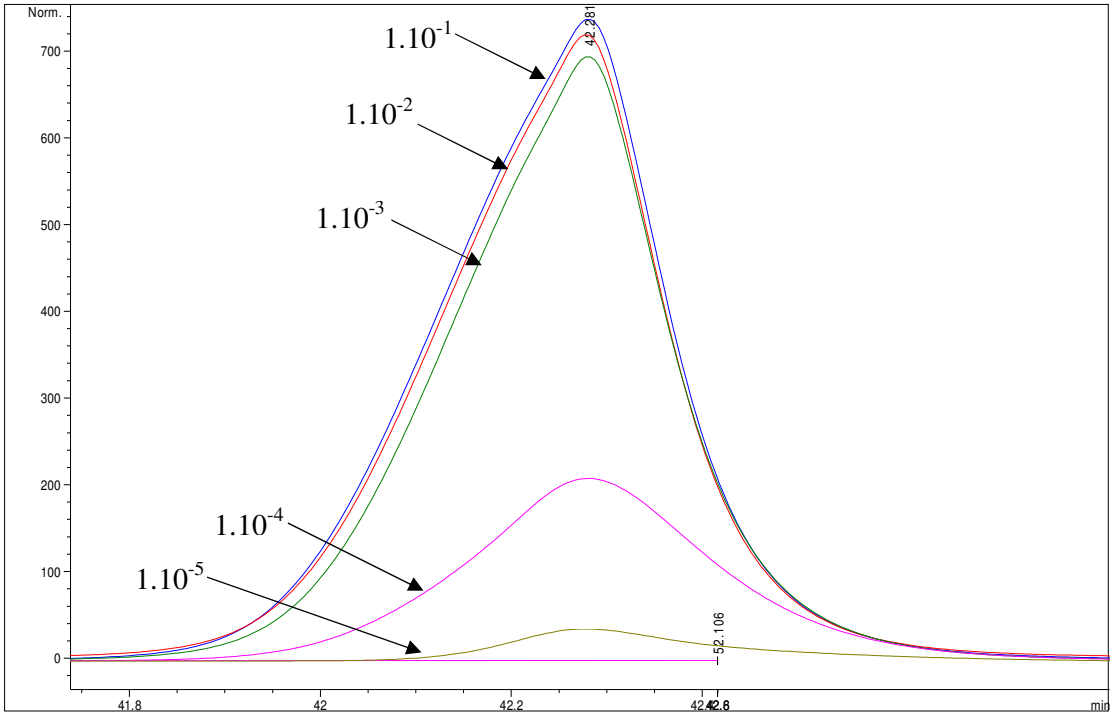
Şekil 5.8. Co(II) Tutulmasına pH' ın Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri

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.

Grafiktende görüldüğü gibi maksimum tutunma pH 7' de görülmektedir. Ancak Co(II) tutulmasına diğer etkilerin incelendiği deneylerde Co(II) çözeltilerinin pH' ı 6 olarak ayarlanmıştır. Çünkü $K_{çç}$ hesaplamalarında Co(II)' nin hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH değeri 7,6 dır. HPLC ile çalışmalarda kolonu etkilememek ve çalışmaları riske etmemek için Co(II) çözeltilerinin pH' ı 6'da sabit tutulmuştur.

5.3.2. Co(II) Tutulmasına Konsantrasyonun Etkisi

pH' ı 6' ya ayarlanan Co(II) çözeltileriyle, Co(II) tutulmasına Co(II) çözeltilerinin konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Deneylerde konsantrasyonları 1.10^{-1}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3}, 1.10^{-4} ve 1.10^{-5} M olan Co(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Kolondan çıkan çözeltiler toplanıp AAS' de incelenmiş ve elde edilen verilerden adsorbsiyon izotermleri incelenmiştir. HPLC deneylerinden elde edilen sıyırma eğrileri aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.9. Co(II) Tutulmasına pH' ın Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri

Deneye başlamadan önce beklentimiz besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça tutulan metal miktarının da artmasıydı. Elde edilen HPLC grafiğinden de bu durum görülmektedir. Bunun nedenini şöyle açıklayabiliriz: Metalin yüksek konsantrasyonlarında birim zamanda kolondan geçen metal iyonu miktarı, aynı çözeltinin düşük konsantrasyonlarındaki miktarından daha fazladır. Seyreltik çözeltilerde katı fazın kapasitesini doldurmak için daha fazla süre gerekmektedir.

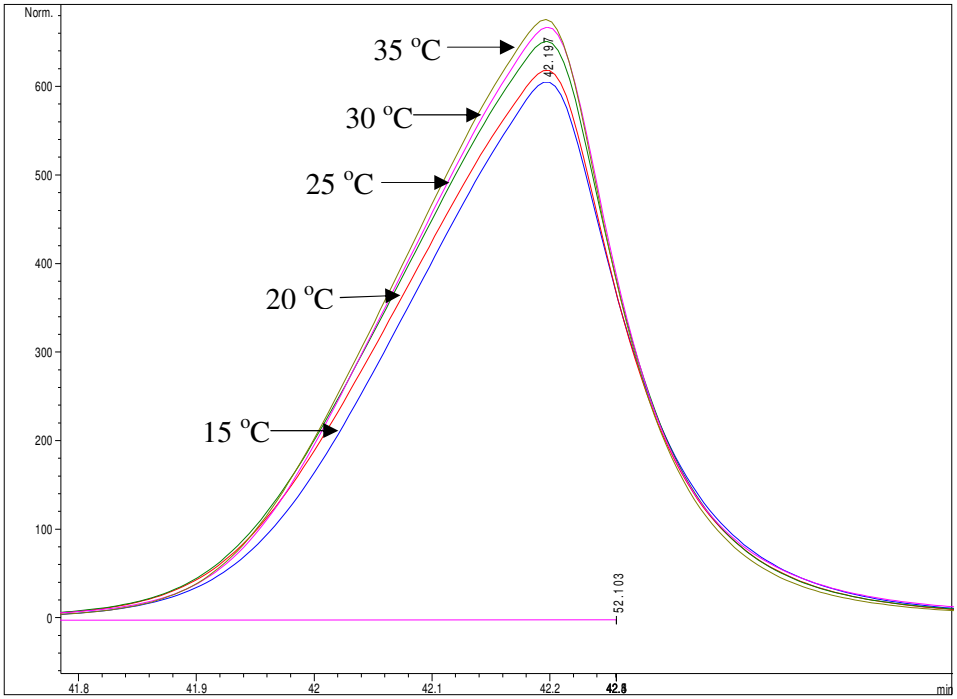
Şekilden de görüldüğü gibi en fazla tutulma 0,1 M Co(II) çözeltisinde gözlenirken en az tutulma Co(II) konsantrasyonu 1.10^{-5} M olduğu deneylerde gözlenmiştir.

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.

Konsantrasyon deneylerinde kolondan çıkan çözeltierin AAS' de incelenmesiyle elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon izotermleri incelenmiştir.

5.3.3. Co(II) Tutulmasına Sıcaklığın Etkisi

HA_{imm} ile doldurulmuş kolonla gerçekleştirilen deneylerde 1.10^{-2} M ve pH' ı 6 olan Co(II) çözeltisi kullanılarak 15, 20, 25, 30 ve 35 ^{o}C' ler de sıcaklığın metal sorbsiyonuna etkisi incelenmiştir. Kolon sıcaklığı softwareden ayarlanarak sıcaklık değişimleri sadece besleme sırasında gerçekleştirilmiş Co(II) iyonunun sıyırılmasında sabit bir sıcaklık olarak 30 ^{o}C benimsenmiştir. HPLC' den elde edilen grafik aşağıda sunulmuştur.

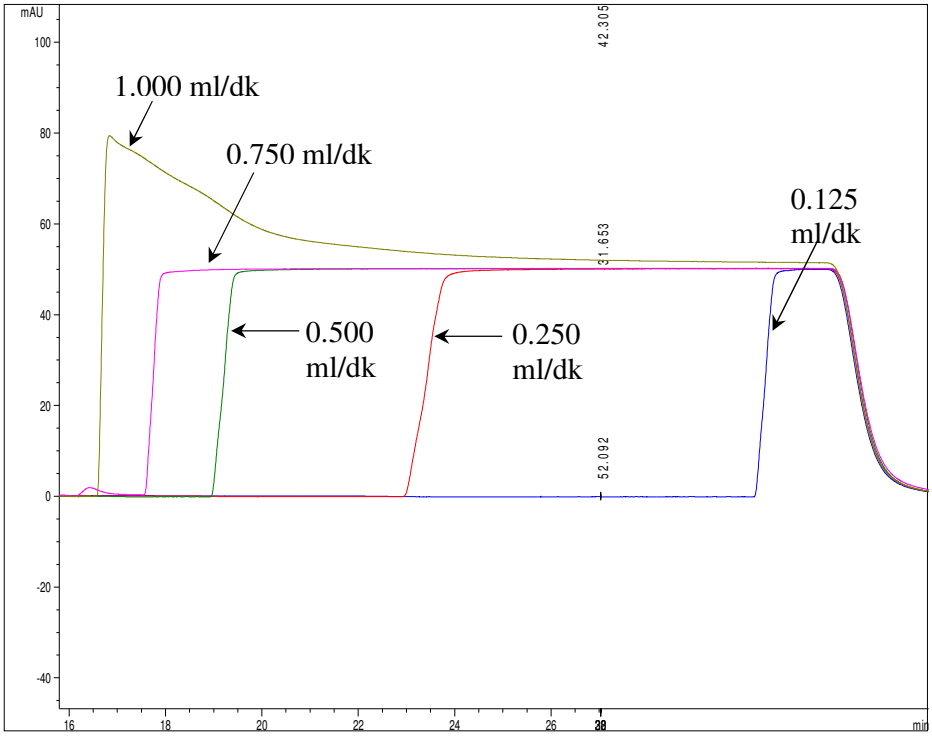


Şekil 5.10. Sıcaklığın Co(II) Tutulmasına Etkisi Deneylerine Ait Sıyırma Eğrileri

Grafiktende görüldüğü üzere bütün sıcaklık çalışmalarında maksimum noktalar x eksenine aynı noktada paraleldir. Sıcaklık artıkça tutulan madde miktarının artığı görülmektedir. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: Sıcaklık arttıkça metal iyonunun kompleksleşme hızı artığı için kompleksleşme ile tutulan metal miktarı da artmıştır.

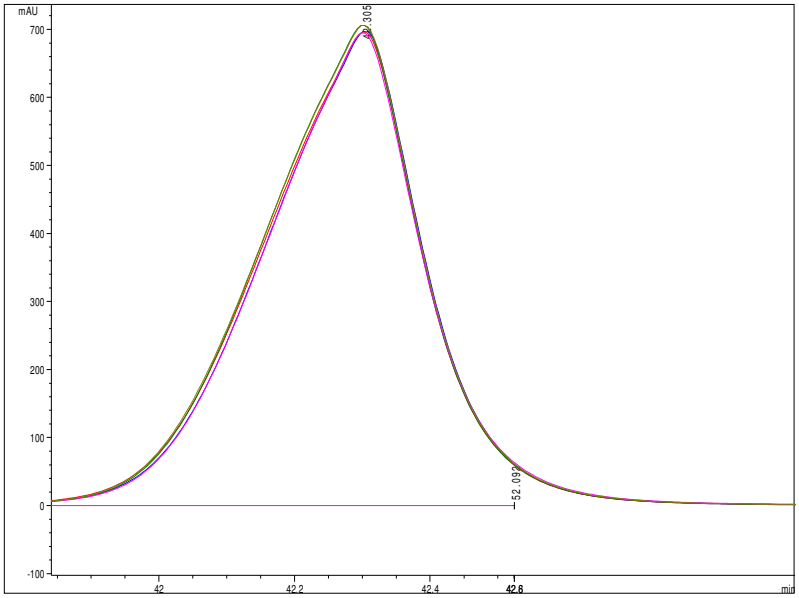
5.3.4. Co(II) Tutulmasına Besleme Akış Hızının Etkisi

HPLC deneylerinde kolon dolgu maddesinin fonksiyonel uçlarına metal bağlanması için kolona önce metal iyonu çözeltisi verilir yani beslenir. Daha sonra ise tutunmanın ne kadar gerçekleştiğini incelemek için sıyırma işlemi yapılır. Bundan önce belirtilen çalışmalarda sistemin akış hızı 0.500 mL/dk idi. Bu çalışmada ise sıyırma çözeltisi EDTA' nın akış hızı sabit kalmak suretiyle besleme çözeltisinin akış hızı değiştirilmiştir. Besleme çözeltisinin akış hızı 0.125, 0.250, 0.500, 0.750 ve 1.000 ml/dk olarak çalışılmıştır. Elde edilen HPLC grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.11. Co(II) tutulmasına Besleme hızının Etkisi ile ilgili Besleme Eğrisi

Grafik incelendiğinde aynı konsantrasyonda farklı besleme hızlarındaki Co(II) iyonlarının kolonda tutunmayan kısımlarının grafiktegörünme zamanlarının farklı olduğu görülür. Birim zamanda kolondan geçen madde miktarı en fazla 1.000 ml/dk besleme akış hızında olmaktadır. Kolon dolgu maddesi olan HA_{imm} aynı sürede en yüksek akış hızında daha çok Co(II) iyonlarıyla karşılaşmaktadır. Çünkü birim zamanda kolondan geçen madde miktarı en fazla bu akış hızındadır. Bunun sonucu olarak da Co(II) iyonları, HA_{imm}'nin fonksiyonel gruplarının uçlarında bulunan sodyum iyonlarıyla daha kısa sürede yer değiştirir. Yani sistem Co(II) iyonlarıyla daha kısa sürede dengeye gelir. Dolayısıyla iyon değişiminin en yavaş ve en geç olduğu akış hızı 0.125 ml/dk besleme akış hızındadır. Besleme akış hızının değişmesi katı faza tutunan madde miktarını etkilemez. Bu durum sadece deney süresini azaltır. Katı fazda tutulan madde miktarının besleme çözeltisinin akış hızından etkilenmediğini aynı sistemde sıyırma reaktifinin akış hızının 0.500 ml/dk sabit hızla gerçekleştirildiği aşağıda sunulan sonuçlardanda görebiliriz.

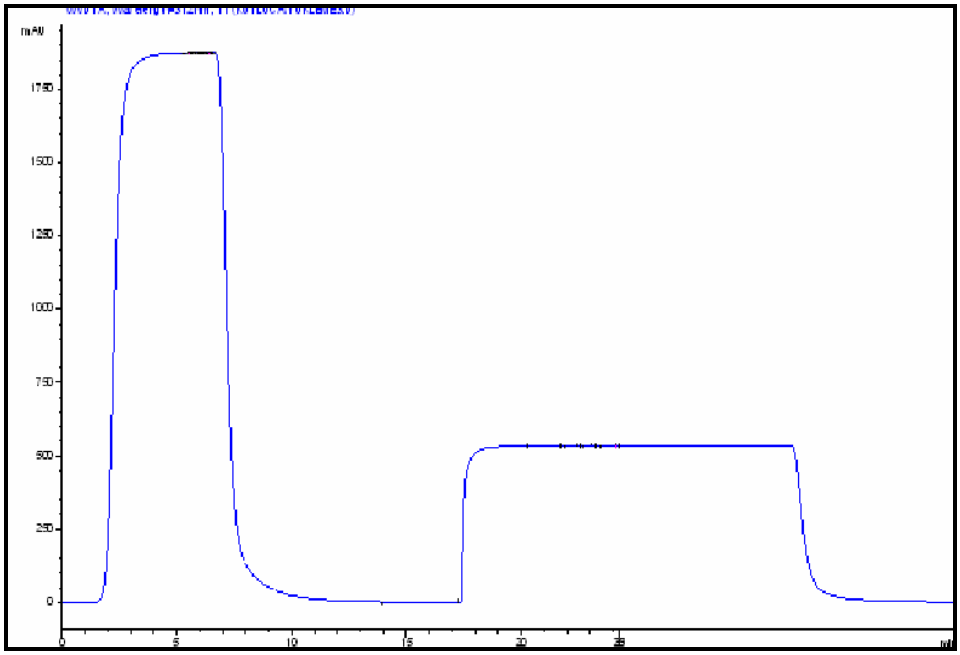


Şekil5.12. Co(II) tutulmasına Besleme hızının Etkisi ile ilgili Sıyırma Eğrisi

Sıyırma grafiklerinden de görüldüğü gibi sıyrılan Co(II) miktarları hemen hemen aynıdır. Yani besleme çözeltisinin akış hızı tutulan madde miktarını etkilemez.

5.4. HA_{imm} Üzerine Co(II) Yüklenmesi

Yapılan deneyler sonucunda Co(II) tutulmasına ait çalıştığımız koşullarda en iyi şartların metal iyonu konsantrasyonu 0,1 M, pH' ı 6 ve çözeltilerin akış hızının 0.500 mL/ dk olduğu sonucuna varılmıştır. Belirlenen şartlar altında sisteme önce iyon değişimini kolaylaştırmak için $NaNO_3$ gönderilmiştir. Daha sonra ise Co(II) iyonu çözeltisi kolona gönderilmiştir. Sabit faz olarak HA_{imm}-Co(II) sistemi kullanılacağı için sıyırma işlemi gerçekleştirilmemiştir. HPLC ile gerçekleştirilen bu deneyden elde edilen grafik şu şekildedir.



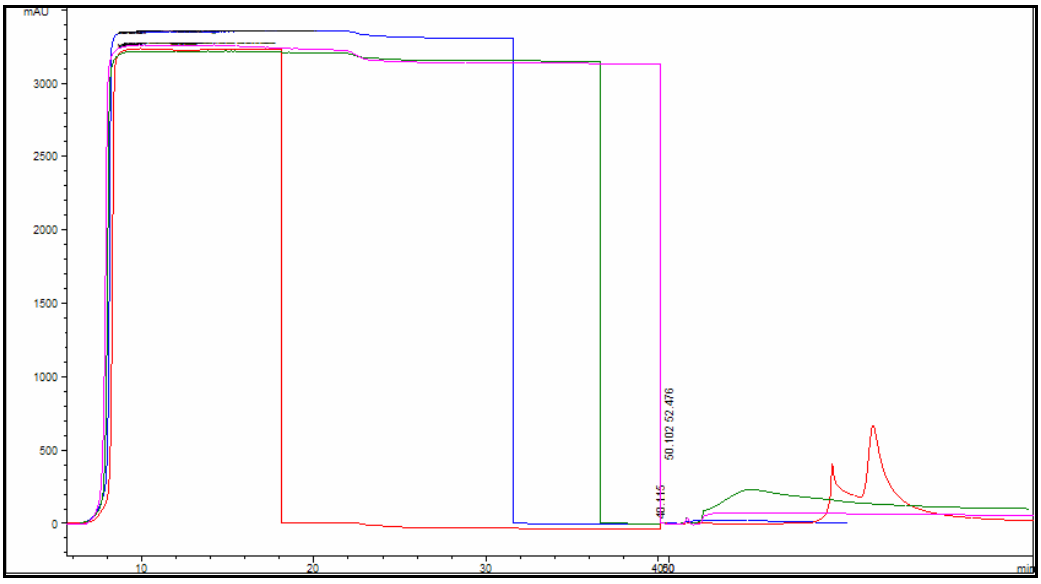
Şekil 5.13. Co(II) Yüklemesine Ait Eğri

5.5. HA_{imm}-Co(II) Üzerine Adenozinin Yüklenmesi ve Sıyırılması

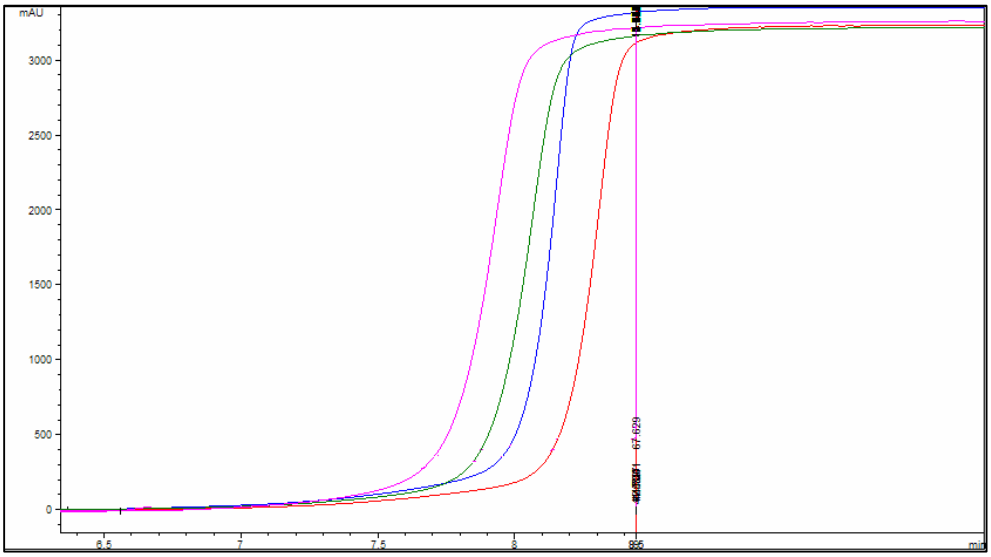
Daha önceki deneylerde kolon dolgu maddesi ve dolayısıyla katı faz yani sabit faz HA_{imm} idi. HA' in ligand değişimi için uygun bir adsorban madde olup olmadığına yönelik gerçekleştirilen bu deneylerde ise sabit faz HA_{imm}-Co(II) sistemi olmuştur. Bu çalışmada adenozinin HA_{imm}-Co(II) üzerine tutulması ve sıyırılması incelenmiştir. Bunun için sisteme önce 1.10^{-2} M' lık adenozin çözeltisi verilmiştir. Daha önce olduğu gibi burada da dedektöre adenozin ulaşana kadar herhengi bir pik gözlenmemiştir. Dedektöre adenozin ulaşıp, katı fazda adenozin tutulması gerçekleşmeyene kadar yani sistem adenozin ile doyuncaya kadar kolona sabit akış hızında adenozin çözeltisi gönderilmiştir. Bu sırada dedektörün dalga boyu adenozini ayırt edebileceği 270 nm' ye ayarlanmıştır. HA_{imm}-Co(II) sistemi adenozinle doyunca yani Co(II) uçlarına adenozin bağlanması gerçekleşince sisteme su gönderilmiş ve ortamda fiziksel olarak tutulan adenozin molekülleri sıyrılmıştır. Bu işlemin ardından sisteme Co(II) ile daha kolay ve güçlü kompleks oluşturabilecek ligand olarak NH_3 gönderilmiştir. Böylece Co(II) iyonlarının adenozini bırakıp NH_3 ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Değişimin gerçekleştiğini görebilmek için sıyırma sırasında dedektörün dalga boyu 597 nm' ye ayarlanmıştır. Adenozinin sıyrıldığı yani kolon dolgu maddesi olan HA_{imm}-Co(II)' den ayrıldığını gözlediğimiz

pik tamamlandıktan sonra sisteme tekrar su gönderilerek deney tamamlanmıştır. Elde edilen HPLC grafiği Co(II) deneylerinde elde edilene benzer şekildedir. Ligand değiştirici madde olarak 7.5, 8 ve 8.4 pH'larında NH_3 gönderilerek farklı pH' larda ki ligandların adenozininin sıyırılması üzerinde ki etkisi incelenmiştir. NH_3' ün pH' ı arttıkça sıyrılan adenozin miktarıda artmıştır. Ancak su ile sıyırma işlemiyle sıyrılan kısmın NH_3 ile sıyrılan miktardan daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Adenozin için besleme ve sıyırma işlemlerine ait örnek bir grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.14. HA_{imm}-Co(II) Üzerine Adenozin Yüklemesine ve Sıyırılmasına Ait Eğri



Şekil 5.15. HA_{imm}-Co(II) Üzerine Adenozin Yüklemesine Ait Eğri

Yukarıdaki şekilde aynı konsantrasyondaki adenozin için yükleme eğrileri görülmektedir. Her bir eğri için yükleme eğrisinin boyutunun değiştiği görülmüştür. Her deneyde sıyırmalar yeterince gerçekleşmediği için besleme eğrisinin farklı olduğu düşünülebilir. Yapılan bu deneylerde NH3 ile adenozinin sıyrılabildiği yani ligand değişiminin gerçekleştiği görülmüştür.

5.6. Adsorbsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyonun karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermleri çizilmiş ve Scattchard eğri analizi ile mekanizmanın doğruluğu irdelenmek suretiyle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler her adsorpsiyon izotermine ait bölümde ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon için geliştirilen D-R izotermlerinden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

5.6.1. Langmuir Adsorbsiyon İzotermi

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

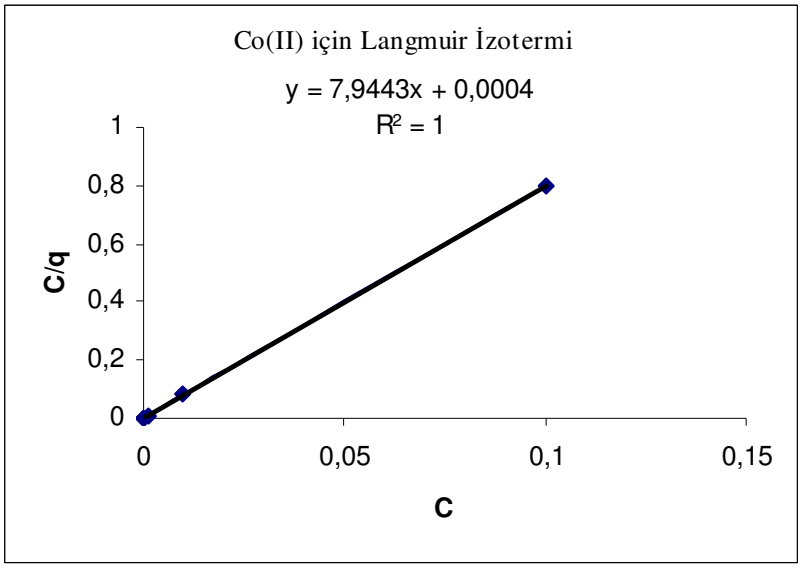
Yukarıdaki bağıntıya göre; C/q ile C arasında çizilecek grafiğin eğimi $1/q_m$ değerine, y-eksenini kestiği nokta ise $1/(Kd.q_m)$ değerine eşit olacaktır. Burada;

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.



Şekil 5.16. Co(II) için Langmuir İzotermi

Tablo 5.5. Co(II) için Langmuir Sabitleri

K_d (L/mmol)	1,99E+04
q_m (mmol Cu/g NaA)	0,1259
R^2	1

Yukarıdaki grafiktende görüleceği gibi Langmuir izotermine büyük oranda uyum söz konusudur. Bu bize Co(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu gösterir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, K_d

değerinin oldukça büyük olması adsorbanın adsorbsiyon yeteneğinin çözeltinin düşük konsantrasyonlarda yüksek olduğunu gösterir.

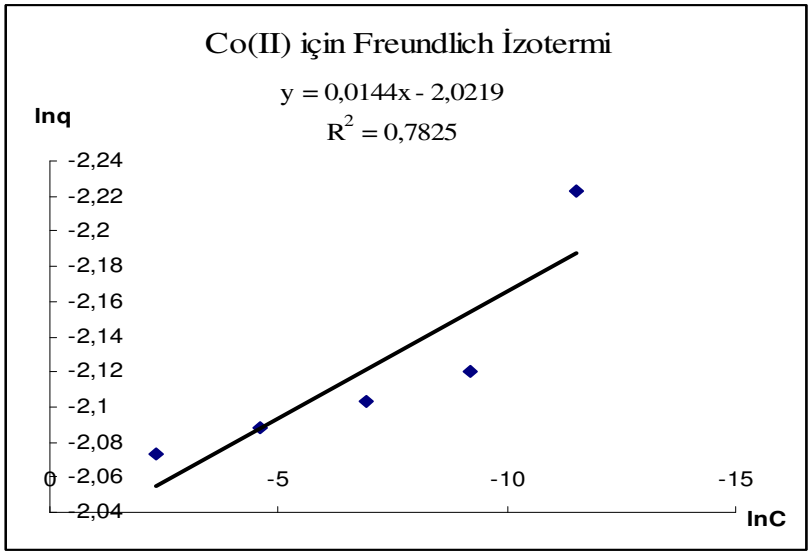
5.6.2. Freundlich Adsorbsiyon İzotermi

Freundlich adsorbsiyon izoterminin genel denklemi

$$\mathbf{lnq = lnk + 1/n\ lnC}$$

şeklinde de yazılabilir. Buna göre; lnq-lnC grafiğinin eğimi 1/n değerine, lnq eksenini kesim noktası ise lnk değerine eşittir. lnC-lnq grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde, çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu düşünülür. Ayrıca; aktif bölgelere tutunmuş türler arasında çeşitli etkileşmelerin de olabileceği düşünülür.

Co(II) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izotermden elde edilen sonuçları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.17. Co(II) için Freundlich izotermi

Tablo 5.6. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,1324
n	69,444
R^2	0.7825

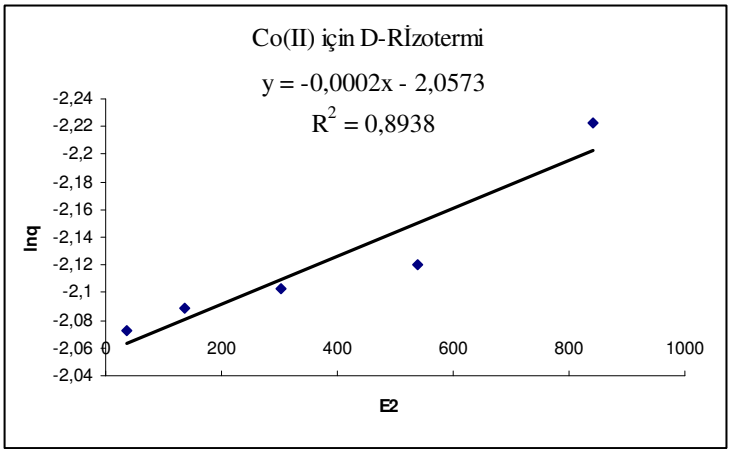
Verilen Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi eğri doğrusallığa yakındır. Yani Co(II) için deneyler Freundlich izotermine uyum göstermektedir. Ancak eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının Langmuir izotermine göre düşük olması Co(II)' nin adsorbsiyonun Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izotermine uyum gösterdiğinin kanıtıdır. Yani Co(II) iyonları adsorbana çok tabakalı tutunma yerine daha çok tek tabakalı olarak tutunmuştur.

5.6.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorbsiyon İzotermi

D-R izotermleri eş boyutlu/tek tip gözenekli yapı ile gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermlerdir. Langmuir ve Freundlich izotermleri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermez. D-R izotermleri adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark., 2003, Kilislioğlu ve Bilgin, 2004). Bu bakımdan adsorban olarak kullanılan HA_{imm}' de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için D-R izotermleri çizilmiştir.

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

formülüne göre lnq ya karşı ε^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen Co(II) için D-R izotermi aşağıda verimiştir.



Şekil 5.18. Co(II) için D-R izotermi

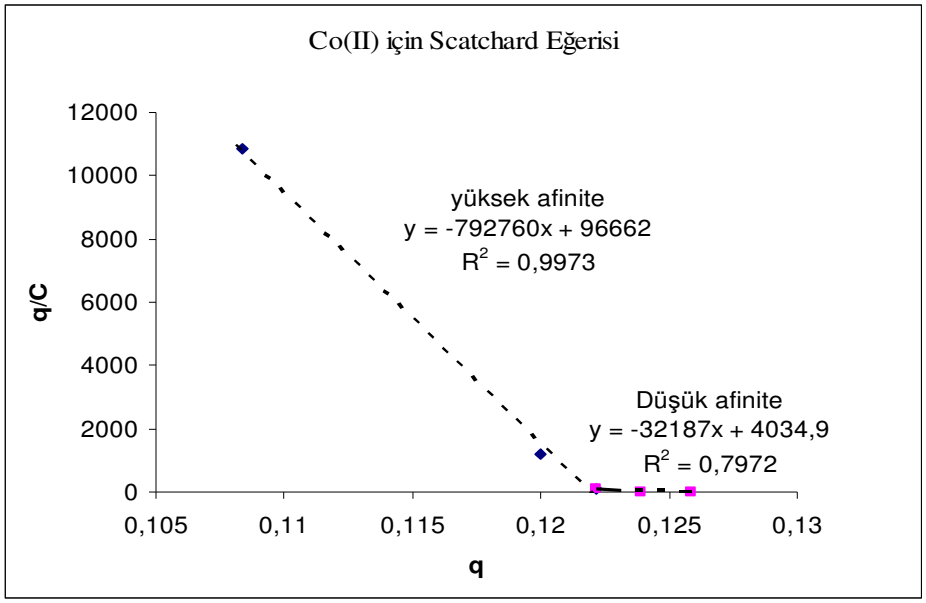
Tablo 5.7. Co(II) için D-R İzoterminden Hesaplanan Değerler

E (kJ/mol)	k (mol^2/kJ^2)	q_m (mmol/g)
50	0,0002	0.1278

Hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; 8 kJ/mol' den daha düşük olması Van der Walls kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini, E değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması iyon değişim mekanizmasının gerçekleştiğini gösterir (Mahramanlıoğlu, 2002). E değerinin 16 kJ/mol' den büyük olması ise kimyasal sorpsiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Tabloya bakıldığında Co(II) iyonlarının HA_{imm}' e tutunmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu görülmektedir.

5.6.4. Scatchard Eğrisi

Scatchard eğri analizleri, sorpsiyon işlemlerinin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. q/C-q grafiğinin doğrusallıktan sapması, sorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini gösterir. Yani sorpsiyon mekanizması çok tabakalı sorpsiyona yaklaşır. Garfiğin doğrusal olması Langmuir izotermini destekler ve sorpsiyon mekanizması tek tabakalı sorpsiyona yaklaşır (Özdere ve ark., 2003).



Şekil 5.19. Co(II) için Scatchart Grafiği

Scatchart eğrisinden görüleceği gibi Co(II)'nin düşük konsantrasyonlarında hümik asitin metal tutma ilgisi yüksektir. Yüksek metal iyonu konsantrasyonlarında ise metal tutma ilgisi düşüktür. Yani yüksek Co(II) iyonu konsantrasyonlarında

Freundlich izotermine uyum söz konusuyken düşük metal iyonu konsantrasyonlarında ise Langmuir izotermine uyum görülmektedir.

Scatchart eğrisinden elde edilen değerlere göre metal iyonunun düşük ve yüksek konsantrasyonlarının her biri için hesaplanan değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 5.8. Co(II) için Scatchart Eğri Analizinden Hesaplanan Değerler

	K_D	q_m	R^2
Düşük Metal İyonu Konsantrasyonu	$3{,}11.10^{-5}$	0,122	0,9973
Yüksek Metal İyonu Konsantrasyonu	$1{,}26.10^{-6}$	0,125	0,7972

Değerler incelendiğinde metal iyonu konsantrasyonu yüksek olduğunda q_m değerinin yüksek olması adsorbanın maksimum kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. Aynı şekilde düşük metal iyonu konsantrasyonlarında da adsorbanın maksimum bağlama kapasitesi düşüktür. Ancak korelasyon sabitinin yüksek iyon konsantrasyonunda düşük olması bağlanmaların Freunlich izoterminde olduğu gibi çok tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Hümik asitler yapılarında bulunan çok sayıda fonksiyonel grup yardımıyla adsorban/iyon değiştirici madde olarak kullanılabilecek yapıdadırlar. Ancak HA' lerin sulu ortamda pH 3' ün üstünde çözünmeleri bu kullanımlarına büyük oranda sınırlama getirmektedir. Çalışma pH' ları ise genellikle 3' ün üstündedir. HA'in adsorban/iyon değiştirici olarak kullanılabilmeleri için çözünürsüzleştirme işlemlerine başvurulmuş, HA, APS üzerine immobilize edilerek ve insolubilize edilerek rahatlıkla geniş bir pH aralığında kullanılacak forma dönüştürülmüştür.

İki metotlada çözünürsüzleştirilmiş hale getirilen HA' lerle kesikli ve sürekli sistemde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar AAS' de incelenmiş ve veriler hakkında yorumlarda bulunulmuştur.

Kesikli sistemlerde Cu(II) ve Ni(II) ile çalışılmış ve Cu(II) tutulmasına farklı Cu(II) bileşiklerinin etkisi, HA_{imm} ve IHA' in etkisi, metal tutulmasına ortamda bulunan farklı metalin etkisi incelenmiştir. Sürekli sistemlerde ise Co(II) ile çalışılmış ve metal tutulmasına pH etkisi, konsantrasyonun etkisi, sıcaklığın etkisi ve besleme akış hızının etkisi çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda optimum şartlar belirlenmiş ve kolon dolgu maddesi olan HA_{imm} üzerine Co(II) yüklemesi gerçekleştirilerek yeni bir sabit faz elde edilmiştir. Hazırlanan bu sabit fazla ligand değişmini incelemek için adenozin yüklemesi ve sıyırması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler deneysel kısımda sunulmuştur.

Kesikli sistemde metal tutulmasına metalin farklı tuzlrının etkisin incelendiği deneyler Cu(II)' nin $Cu(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2$ ve $CuNa_2Y$ bileşikleriyle gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda en az tutulamnın $CuNa_2Y$ bileşiğinde olduğu görülmüştür. Bu durum, EDTA'nın Cu(II) ile kuvvetli bir şekilde şelatlaşmasına bağlanmıştır. Bu kuvvetli şelatlaşma nedeniyle, çözelti fazından NaA fazına Cu(II) geçişi azalmıştır. En fazla tutulma bir tuz olan ve ortamda tamamen çözünmüş halde bulunan $Cu(NO_3)_2$' ta beklenirken $Cu(CH_3COO)_2$' ta gerçekleşmiştir. $Cu(CH_3COO)_2$' ın kompleks halinde NaA'daki gruplar ile etkileşebileceği bunun nedeni olarak gösterilebilir.

Cu(II) tutulmasına HA' in çözünürsüzleştirme metotlarının etkisinin olup olmadığı HA_{imm} ve IHA ile incelenmiştir. Aynı şartlarda HA_{imm}' in 0,841 IHA' in ise 0,416 (mg Cu(II)/ g HA) metal tutuması, HA_{imm}' in daha fazla metal

tututuğunu gösterir. Bu durum insolubilizasyon ile HA' de bulunan fonksiyonel grupların miktarının ısıtmayla azalmasından kaynaklanmaktadır. Metallerin bağlanacağı fonksiyonel grup sayısının azalması bağlanan metal miktarınıda doğrudan etkileyecek ve azalmasına sebep olacaktır. Deneyler HA' ler üzerine Ni(II) çözeltileri ilave edilerek de gerçekleştirilmiş ve HA_{imm}' in IHA' den daha fazla madde tuttuğu görülmüştür (0,099 mg Cu(II)/g HA_{imm} ve 0,046 mg Cu(II)/g IHA).

Aynı şartlarda ortamda sadece Cu(II) iyonlarının varlığında metal tutulmasıyla ortama Ni(II) ilavesiyle metal tutulmasının etkilenip etkilenmeyeceğini araştırdığımız deneyleri ayrıca Ni(II) içinde gerçekleştirmiş ve Ni(II) tutulmasına ortama Cu(II) ilavesinin etkiside incelenmiştir. HA_{imm} ile sadece Cu(II) etkileştiğinde gözlenen metal tutulması miktarı 0,841 mg Cu(II)/g HA_{imm} iken ortama Ni(II) ilave edilince tutulan Cu(II) miktarı 0.7417 mg Cu(II)/g HA_{imm} olmuştur. Aynı şekilde HA_{imm} ile sadece Ni(II) etkileştiğinde gözlenen metal tutulması miktarı 0,099 mg Ni(II)/g HA_{imm} iken ortama Cu(II) ilave edilince tutulan Ni(II) miktarı 0.017 mg Ni(II)/g HA_{imm} olmuştur. Sonuçlar ortamda iki farklı metal iyonu bulnduğunda her bir metal iyonunun tutulma miktarının azaldığını göstermektedir. Çünkü ortamda HA_{imm}' de bulunan aynı fonksiyonel uçlara bağlanmak isteyen iki farklı metalin yarışı söz konusudur. Bu da her bir metalin tutulan miktarını etkileyecek ve tutulan metal miktarını azaltacaktır. Dikkat edilecek bir diğer noktada tutulan Cu(II) miktarının Ni(II) miktarından çok daha fazla olmasıdır. Bu da, aynı şartlarda Cu(II)'nin Ni(II)'den daha fazla tutulduğunu göstermektedir.

Kesikli sistemlerde sıyırma reaktifi olarak EDTA, $NaNO_3$ ve HCl olmak üzere üç farklı madde kullanılmıştır. Tüm deneylerde EDTA ile sıyrılan kısım diğer maddelerle sıyrılan kısımlardan çok daha fazladır. EDTA ile katı maddeye kompleksleşme ile tutulan metal iyonlarının, $NaNO_3$ ile iyon değişimiyle tutulan metal iyonlarının ve HCl ile hem kompleksleşme hem iyon değişimi hemde adsorbsiyonla tutulan metal iyonlarının sıyrıldığını düşünürsek, HA_{imm} ve IHA üzerine metal iyonlarının tutulmasında daha çok kompleksleşmenin etkili olduğunu söyleyebiliriz.

Sürekli sistemle HPLC' de yapılan deneylerde Co(II) tutulmasına çözelti pH' nın etkisinin incelendiği çalışmalarda pH arttıkça tutulan Co(II) miktarınında arttığı gözlenmiştir. En az tutulma Co(II) çözeltisinin pH' ı 2 olduğuda görülürken en fazla

tutulma pH 7' de gerçekleşmiştir. Ancak Co(II)' nin hidroksitleri halinde çökmesi ihtimaline karşı deneyler pH 6' da gerçekleştirilmiştir.

Co(II) için konsantrasyon deneylerinde en fazla tutulma 0,1 M' da olurken en az tutulma en düşük konsantrasyon olan 1.10^{-5} M' da olmuştur. Konsantrasyon arttıkça birim zamanda katı fazla karşılaşan metal iyonu miktarı fazla olduğu için aynı sürede yüksek konsantrasyonda tutulan madde miktarıda fazla olmaktadır. Yani katı faz metal iyonu konsantrasyonu fazla olan çözeltilerle daha kısa sürede doygunluğa ulaşır.

HPLC sisteminde katı fazın Co(II) ile beslenmesi sırsında kolonun sıcaklığının değiştirilmesi ve sıyırma reaktifinin sıcaklığının sabit kalması şartıyla yapılan deneylerle elde edilen sonuçlarda sıcaklık arttıkça tutulan madde miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça kompleksleşme hızı artmaktadır. Bu yüzden tutulan metal iyonu miktarıda artar.

Co(II) iyonu besleme hızının tutulan metal iyonu miktarını etkileyip etkilemediğini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen sıyırma eğrilri tutulan miktarın besleme çözeltisinin akış hızından etkilenmediğini göstermektedir. Deneylerden elde edilen besleme eğrileri, besleme çözeltisinin yüksek akış hızında katı fazın birim zamanda daha fazla metal iyonuyla karşılaşması sebebiyle daha kısa sürede doygunluğa ulaştığını gösterir. Yani besleme çözeltilerinin akış hızının artması metal iyonunun tutulan miktarını etkilemez. Deney süresini kısaltır veya deney süresinin uzamasına sebeb olur.

Belirlenen optimum şartlarda Co(II)' nin HA_{imm} üzerine yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde yeni bir katı faz olarak HA_{imm}-Co(II) elde edilmiş ve sisteme adenozin beslemesi ve sistemden adenozin sıyırılması gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla adsorbsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Langmuir izotermine uyum göstermesi ve Freundlich izoterminde doğrusallıktan azda olsa sapmanın gözlenmesi Co(II)' nin katı faz olan HA_{imm} üzerine tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Scatchard Eğri analizide sonuçları desteklemektedir. Scatchard eğrilerinde metalin düşük konsantrasyonlarında metal tutulmasına ait ilginin yüksek olduğu, yüksek iyon konsantrasyonlarında ise ilginin düşük olduğu görülmüştür. D-R izoterminde elde edilen sonucun 16 kJ/mol'den fazla olması

tutulmalarda metal ile katı faz arasında kimyasal etkileşmelerin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Belirlenen şartlarda HA_{imm} üzerine Co(II) beslemesi gerçekleştirilmiştir. Co(II)'nin sıyırılması gerçekleştirilmeden HA_{imm}-Co(II) sistemi elde edilerek yeni bir katı faz oluşturulmuştur. Bunun üzerine adenozin gönderilmiş ve adenozinin komleksleşmeyle Co(II) yonlarına tutunması sağlanmıştır. Ligand değiştirici madde olarak 7.5, 8 ve 8.4 pH'larında NH_3 gönderilerek farklı pH'larda ki ligandların adenozininin sıyırılması üzerinde ki etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylar sonucunda HA'in ligand değiştirici olarak kullanılabileceği gözlenmiştir.

Sonuç olarak hümik asitin metaller için sorbsiyon kabiliyetinin yüksek olduğunu, metalleri seçici adsorbladığını ve çözünürsüzleştirilmesi halinde adsorban iyon değiştirici madde olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Yüksek adsorblama kapasitesiyle HA_{imm}; Kromatografik Ayırmalar için sabit faz ve/veya Katı Faz Eksraksiyonu için katı faz olarak kullanılabilmektedir. Co(II)' nin HA_{imm} üzerine tutturulmasıyla elde edilen HA_{imm}-Co(II) sistemi ligand değişimi için katı faz olarak kullanılabilir. Katı faz ekstraksiyonu sonuçlarından adenozinin Co(II)' ye tutturulması ve sıyırılması ligand değişiminin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu yüzden adenozinin katı faza tutulması ve sıyırma işlemlerinde NH_3 ile yer değiştirmesi bundan sonra yapılacak çalışmalar için temel alınabileceği yani HA_{imm}-Co(II) sisteminin ligand değişiminde kullanılabileceği ve bu açıdan yeni çalışmalar için incelenmeye değer olduğu düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

Aiguo L., Richard D. G., 1999, "Adsorbans/Desorption in a System Consisting of Humiic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", Journal of Colloid and Interface Science, 218, 225-232.

Alexandre G. S. P., Barbara S.M., Jose A.D., 2004, "Attachment of Two Distinct Humic Acids Onto a Silica Gel Surface", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 242, 137-143.

Ayar A., Gürten A. A., 2003, "Determination of the rate control step purin and pyrimidine bases adsorption on cobalt(II)-CDAE-sporopollenin", Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects, 229, 149-155.

Ayar A., Mercimek B., Kara H., Çengeloğlu Y., 2002, "Effect of temperature on seperation of purine and pyrimidine bases on novel chelating resin", Seperation and Purification Technology, 28, 25-28.

Baker H., Khalili F., 2003, "Comparative study of binding strengths and termodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method", Analytica Chimica Acta, 497, 235-248.

Baker H., Khalili F., 2005, "A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange metod", Analytica Chimica Acta, 542, 240-248.

Berkem, A. R., Baykut, S., 1984. "Fizikokimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

Cafe, M. C., Robb, I. D., 1982, J. Colloid Interface Sci., 86, 411-421.

Ceyhan, Ö., Baybaş, 2001, "Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite", D., Turk J Chem, 25, 193-200, TÜBİTAK.

Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Novak J., Janos P., 2001, "Humic acid from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-bilding capacity under static conditions", Reactive & Functional Polymers, 47, 111-118.

Chopin, G., 1999, "Chemical Seperation Technologies and Related Method of Nuclear Waste Management", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 247-260.

Chopin, R., Labonne-Wall N., Radioanal J., 1997, Nucl. Chem., 221, (1-2), 67-71.

De La Rosa G., Gardea-Torresdey J.L., Peralta-Videa J.R., Herrera I., Contreras C., 2003, "Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions", Bioresour Technol., 1, 7-11.

F. J. Stevenson, 1982, "Humus Chemistry Genesis, Composition, Reactions", Wiley, Canada, 285-288.

Filella, M., J. Buffle, 1990, Anal. Chim. Acta, 232, 209-223.

Gardea-Torresdey J.L., Tang L., Salvador J.M., 2004, "Copper Adsorption by Sphangnum Peat Moss and ıts Different Humic Fractions", Proceeding of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, 249-260.

Gezici O., 2004, "Hümik Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

Hatay, İ., 2006, "Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Hideshi S., Akira S., 1995, "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", Journal of Colloid and Interface Science, 171, 490-494.

Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002, "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.

Jason P., 2003, "Seperation methods in the chemistry of humic substances", Journal of Chromatography A, 983, 1-18.

Kislenko N.V., Oliinyk P.L., 2003, "Binding of Copper(II), Cobalt(II), and Nickel(II), Cations with Humic Acids and Their Sodium Salts in Aqueous Media", Russian Journal of Applied Chemistry, 76, 12, 1962-1964.

Klavins M., Eglite L., 2003, "Immobilisation of Humic Substances", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 203, 47-54.

Kollist-Siigur K., et. all., 2001, "Sorption of Polycyclic Aromatic Compounds to Humic and Fulvic Acid HPLC Column Materials", J. Environ. Qual., 30, 526-537.

Koopal, L. K., Tanya P.G. and Thomas A.D., 2004, "Binding of ionic surfactants to purified humic acid", Journal of Colloid and Interface Science, 275, 360-367.

Koopal, L. K., Yang Y., Minneardi A. J., Theunisse P.L.M., Van Riemdijk W.H., 1998, "Chemical immobilisation of humic acid on silica", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, 385-395.

Lui A., Gonzalez D. R., 1999, "Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", Journal of Colloid and Interface Science, 218, 225-232.

Mahramanlıoğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ. Ö., 2002, "Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth", J. Flourine Chem., 115, 41.

Martyniuk H., Wieckowska J., 2003, "Adsorption of metal ions on humic acids extracted from Brown coals", Fuel Processing Technology, 84, 23-36.

Masoud S. M., Soayed A. A., Ali E. A., 2004, "Complexing properties of nucleic-acid constituents adenine and guanine complexes", Spectrochimica Acta Part A, 60, 1907-1915.

Mayhew, L.,2004, www.acresusa.com/toolbox/reprints/Jan04_Humic%20Substances

Meng, J., 1998, "Spectroscopic Study of Organo – Clay and Humic Acid", Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie.

Özdere, G., Kurt, G., Mercimek, B., Ayar, A., 2003, "Ligand adsorption of adenine and adenosine on poly(vinlychloride) bound cobalt(II)-carboxylated diaminoeyhyl complex" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 223, 287-293.

Pandey, A., S. Pandy, V. Misra, P. N. Vistwanathan, 1999, Chem. Ecol. ,16, 269-282

Ryabova N. I., Mustafina A.G., 2003, "Modifacation of Coal Humic Acids and Formaldehyde", Russian Journal of Applied Chemistry, 76, 2, 261-263.

Sahu, S., D. K. Banerjee, in: Pawlowski, et al. (Eds.), 1996, Chemistry of the Protection of the Environment, vol. 2, Plenum Pres, New York, pp. 375-387.

Seki, H., Suzuki, A., 1995, "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", Journal of Colloid and Interface Science, 171. 490-494.

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.

Skoog, West, Holler, 1999, "Analitik Kimya Temelleri", Bilim Yayıncılık, 7. Baskı, 2. Cilt.

Tan, K. H., 1994, Environmental Soil Science, pp. 159 – 177, Dekker, New York

Tochiyama, O., H. Yoshino, T. Kubota, M. Sato, K. Tanaka, Y. Niibori, T. Mitsugashitra, Radiochim. Acta, 88, (2000), 547-552.

Uçan, M., 2002, "Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi ", N. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Yang Yu-Hui, Koopal K.L., 1999, "Immobilisation of humic acids and binding of nitrophenol to immobilised humics", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, 201-212.

Yıldız, S., 2000, Fizikokimya I Maddenin Halleri, İkinci Baskı, Konya.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kırıkkale de doğan Meliha KUTLUCA, lise öğrenimini Ankara da tamamlamış ve 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. 2003 yılında lisans öğrenimini tamamlamış ve 2004 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır.