

**SEPIYOLİT MİNERALİNİN ÇEŞİTLİ ESER ELEMENTLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI AMACIYLA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Canan EKİNCİ
F0996Y013

83051

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Ocak 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Şubat 1999

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Ünel KÖKLÜ

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Doc. Dr. Fazlı ÇOBAN

ŞUBAT 1999

ÖNSÖZ

Sepiyolit Minerali (Lületaşı)'nin zenginleştirme ve ayırma amacıyla eser elementlerin tayininde kullanılması üzerine yapılan, bu yüksek lisans tez çalışmasının gerçekleşmesi sırasında, her konuda bilgilerini benimle paylaşan, fikir veren ve vaktini ayıran hocam sayın Prof.Dr. Ünel KÖKLÜ'ye, deneysel çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve her alanda destek olan sayın Prof.Dr.Süleyman AKMAN'a, numuneleri sağlayan, bu konu hakkında bana kaynak sağlayan ve çalışmama yardımcı olan sayın Doç.Dr.Fazlı Çoban'a, deneylerimin yapılışı sırasında ve sonuçlar hakkında benden fikirlerini esirgemeyen sayın Araş.Gör.Dr.Hürrem İNCE ve Araş.Gör.Mustafa ÖZCAN'a içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca grafiklerimin çiziminde ve tez yazımında bana yardımcı olan nişanlım sayın Uğur DOĞAN 'a, beni bugünlere getiren aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

OCAK, 1999

Canan EKİNCİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	V
TABLO LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. SEPIYOLİT MINERALİ ÜZERİNE GENEL BİLGİ	3
2.1. Sepiyolit Mineralinin Yapısı ve Karakterizasyonu	3
2.2. Sepiyolit Mineralinin Özellikleri	9
2.2.1. Absorpsiyon Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları	9
2.2.2. Reolojik Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları	13
2.2.3. Katalitik Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları	17
2.3. Sepiyolit ve Sağlık	18
2.4. Sepiyolit minerali ile ilgili olarak son yıllarda yapılan çalışmalar	19
3. ESER ELEMENT ANALİZLERİ	23
3.1. Zenginleştirme ve Ayırma Yöntemleri	24
3.1.1. Ekstraksiyon	24
3.1.2. Elektrolitik Zenginleştirme	25
3.1.3. Birlikte Çöktürme	25
3.1.4. Buharlaştırma	26
3.1.5. İyon Değiştirme	26
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	27
4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	28
4.1.1. Işık Kaynakları	30
4.1.2. Atomlaştırıcılar	31
4.1.3. Monokromatörler	33
4.1.4. Dedektörler	33
4.2. Girişimler	33
4.2.1. Spektral Girişimler	34
4.2.2. Spektral Olmayan Girişimler	34
5. DENEYSEL KISIM	35
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
5.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	35
5.3. Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması	36
5.4. Kullanılan Yöntem	37
5.4.1. Batch (Çalkalama) Yöntemi	37

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
KAYNAKLAR	41
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ	64



KISALTMALAR

GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
XRD	: X Işınları Difraktometresi
IR	: Infrared Spektroskopisi
TEM	: Termal Elektron Mikroskopi
TG/FT-IR	: Termal Gravimetri/Fourier Transformlu Infrared Spektroskopisi
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1 : Eskişehir civarına ait tabakalı ve yumrulu sepiyolit örneklerinin Kimyasal analizleri.....	7
Tablo 2.2 : Haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan sepiyolit özellikleri.....	11
Tablo 2.3 : Sepiyolit viskozite ve tiksotropi değerleri.....	14
Tablo 2.4 : Deterjan sanayinde kullanılan sepiyolit özellikleri.....	17



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Sepiyolitın Kristal Yapısı (001).....	3
Şekil 2.2 Sepiyolitın TG/FT-IR Sonuçları.....	5
Şekil 4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	29
Şekil 4.2 Elektrotermal Atomlaştırıcı.....	32
Şekil A.1 1 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	48
Şekil A.2 1 Nolu Sepiyolit örneği için çalkalama süresine karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	49
Şekil A.3 Isıtılmış 1 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	50
Şekil A.4 Isıtılmış 1 Nolu Sepiyolit Örneği için Çalkalama Süresine Karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	51
Şekil A.5 2 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	52
Şekil A.6 2 Nolu Sepiyolit Örneği için Çalkalama Süresine Karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	53
Şekil A.7 Isıtılmış 2 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	54
Şekil A.8 Isıtılmış 2 Nolu Sepiyolit Örneği için Çalkalama Süresine Karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	55
Şekil A.9 3 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	56
Şekil A.10 3 Nolu Sepiyolit Örneği için Çalkalama Süresine Karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	57
Şekil A.11 Isıtılmış 3 Nolu Sepiyolit Örneği için pH'a karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	58
Şekil A.12 Isıtılmış 3 Nolu Sepiyolit Örneği için Çalkalama Süresine Karşı % Adsorpsiyon Grafığı.....	59
Şekil A.13 Yumrulu Beyaz Örneğin XRD Spektrumu.....	60
Şekil A.14 Tabakalı Kahverengi Örneklerin XRD Spektrumu (Normal Çekim).....	61
Şekil A.15 Tabakalı Kahverengi Örneklerin XRD Spektrumu (Etilen Glikollü Çekim).....	62
Şekil A.16 Tabakalı Kahverengi Örneklerin XRD Spektrumu (550 °C'de 3 Saat Bekletildikten Sonra Çekim).....	63

SEPIYOLİT MİNERALİNİN ÇEŞİTLİ ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI AMACIYLA KULLANIMI

ÖZET

Bu çalışmada sepiyolit mineralinin adsorpsiyon özelliğinden yararlanarak bakır, kobalt ve nikelin zenginleştirilmesi ve ayrılması amaçlanmıştır.

Monohidratlı bir magnezyum minerali olan sepiyolit örnekleri Eskişehir kil yataklarından elde edilmiş olup , ikisi tabakalı kahverengi, biri yumrulu beyazdır. Sepiyolitlerin yapısı XRD ile incelenmiş ve tabakalı kahverengi örneklerin yumrulu beyaz örneklerden daha iyi kristallendiği, etilen glikollü çekimlerde örneklerin şişme göstermediği ve 550 °C'de 3 saat bekletildikten sonraki çekimlerde yapının bozulduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon deneylerinde Batch (çalkalama) yöntemi uygulanmış ve deneyler için sepiyolit örnekleri seyreltik nitrik asitle yıkanmış ve süzölmüştür. Çökelti, süzöntünün pH'sı nötral olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutulmuştur. Temizlenen sepiyolit 0.1 g'ı 20 ml metal (0.1 ppm Cu, Co veya Ni) içeren çözelti ile oda sıcaklığında, dakikada 250 devirli bir elektrikli çalkalayıcıda 30 dakika çalkalanmıştır. Elde edilen çözeltiler AAS ölçümleri için hazırlanmıştır. Ayrıca temizlenen sepiyolitler 220 °C'lik etüvde 2 saat bekletilerek ısıtılmıştır. Isıtılan sepiyolitlerle Batch (çalkalama) deneyleri bakır, kobalt, nikel için tekrarlanmıştır.

Isıtılmış ve ısıtılmamış sepiyolitlerle yapılan adsorpsiyon deneylerindeki eser element (Cu, Co, Ni) konsantrasyonları Grafit Fırınlı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (GFAAS) ile ölçülmüştür. Bulunan değerlerden çeşitli parametrelerdeki adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

Optimum şartlarda tabakalı kahverengi örneklere adsorplanan bakır yüzdesi %77-100, nikel yüzdesi %71-100, kobalt yüzdesi %61-100 arasında; ısıtılmış tabakalı kahverengi örneklere adsorplanan bakır ve nikel yüzdesi %100, kobalt yüzdesi ise %78-83 arasında bulunmaktadır. Yumrulu beyaz örneklere adsorplanan bakır, nikel, kobalt yüzdesi ,sırayla, %81-100, %43-94, %35-91 arasında olduğu görülürken ısıtılmış olanlarda bu değerler %82-85, %49 ve %65'dir.

Ayrıca bakır, nikel ve kobalt için maksimum kapasite deneyleri de yapılmıştır. Kapasite deneylerinin sonuçlarından, bakır ve kobaltın maksimum kapasiteleri 0.029mmol/0.1g sepiyolit, nikel için 0.024 mmol/0.1g sepiyolit olarak hesaplanmıştır.

Sepiyolit mineralinin adsorpsiyon özellikleri için optimum şartların ; adsorbe olan metallerin cinsine, konsantrasyonuna, ortamın pH'sına ve çalkalama süresine göre değiştiği bulunmuştur. Ayrıca 220 °C'ye ısıtılmış sepiyolitlerin, ısıtılmamış sepiyolitlerden daha fazla adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu da saptanmıştır.

THE USE OF SEPIOLITE MINERAL FOR THE PRE-CONCENTRATION AND SEPERATION OF SOME TRACE ELEMENTS

SUMMARY

In this study, three kinds of sepiolite species have been used for the preconcentration and determination of copper, nickel, and cobalt .

Brown and white sepiolite samples were used in the experiments. The samples were collected from clay deposit near Sivrihisar, Eskişehir. The structure of sepiolite species is examined by XRD. According to the XRD analysis, it was found that brown samples were more perfectly crystallized comparing to white samples. Sepiolite minerals were not swollen in ethylene glycol. From XRD results it was observed that the structure of the samples were deformed after exposing a high temperature (550 °C) for 3 hours.

Sepiolite samples were ground, sieved to 100 Mesh, washed with diluted HNO₃ and filtered. The precipitate was washed with deionised distilled water until the pH of residue is neutral and the last product was dried in the room temperature.

A 0.1 g of cleaned sepiolite with a 20 ml solution containing metals (0.1 ppm Cu, Ni, Co) was shaken in a shaker with a 250 rpm speed at room temperature for 30 minutes. After this procedure, the solutions were ready for AAS measurements. Additionally, sepiolite cleaned was heated in oven at 220 °C for 2 hours. The Batch experiments for copper, nickel and cobalt were repeated with heated sepiolite, as well. The concentrations of adsorbed metals on both heated and non-heated sepiolite was measured by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer (GFAAS) .From the results, the adsorption percentage was calculated for different parameters.

In optimum conditions, the adsorption percentage of the copper, nickel and cobalt are 77-100, 71-100, 61-100, respectively, for brown samples and 100, 100, 78-83 for heated brown samples. The adsorption percentage of the copper, nickel and cobalt are 81-100, 43-94, 35-91, respectively, for white samples and 82-85, 49, 65 for heated white samples.

In addition, the capacity-experiments were done for copper, nickel and copper. From the capacity-experiments, it was found that the maximum capacity is 0.029 mmol/0.1 g sepiolite for copper and cobalt and 0.024 mmol /0.1 g sepiolite for nickel.

The optimum conditions for the adsorption properties of the sepiolite mineral depend on the kinds of the metals adsorbed and their concentration, pH of the media and the shaking time. Additionally the heated sepiolite more samples has adsorption properties than non-heated ones.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Dünyada pek az ülkede sepiyolit yataklarına rastlanırken ülkemizde bulunan Eskişehir sepiyolit yatakları dünya rezervinin yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır [1]. Sepiyolit Minerali (lületaşı) sahip olduğu kanal boşlukları nedeniyle kimya sanayinde birçok sıvılar için, organik reçine ve polimerlerde olduğu gibi adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sahip olduğu düzgün gözenekler, bu mineralin absortif, reolojik ve katalitik uygulamalarda da kullanılabileceğini göstermiştir.

Sepiyolit minerali, bilinen adsorpsiyon özelliğinden dolayı doğrudan adsorplayıcı olarak kullanılabilir. Bu kil minerali, magnezyum hidrosilikat olup $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimi ile ifade edilir. Bu kil mineralinin kristal yapısı monoklinik olup özgül ağırlığı 2 g/cm^3 ve sertliği (Mohs) ise 2-2.5 arasındadır. Kobalt (2) çözeltisi içinde pembe renk verir ve HCl asidinde bozunur. Elektron mikroskobu çalışmaları ile esas olarak iki tip sepiyolit saptanmıştır. Birincisi alfa sepiyolit olup 4-5 μ uzunlukta ve 0.2 μ kalınlıktaki lifsel sepiyolit türüdür. İkincisi ise beta sepiyolit türü olup daha az lifsel görünümlü ve pulcuklar şeklindedir.

Bilindiği gibi sağlık, çevre ve teknoloji gibi birçok alanda önemli yeri olan eser elementlerin tayinlerinde çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Bu zorluklar, analiz edilen elementin konsantrasyonunun tayin sınırının altında olması, ortamda girişime neden olan bileşenlerin bulunması ve numunenin fiziksel halinin analiz yöntemine uygun olmamasıdır. Çözüm ise, numuneye zenginleştirme yöntemi uygulanıp ardından analiz etmektir [2]. Analizler yaygın olarak AAS cihazları ile yapılmaktadır.

Sepiyolitlerin silikalarda olduğu gibi adsorban olarak, zenginleştirme amacıyla kullanımı yaygın değildir. Bu çalışmada Sepiyolit mineralleri, eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla kullanılmıştır.

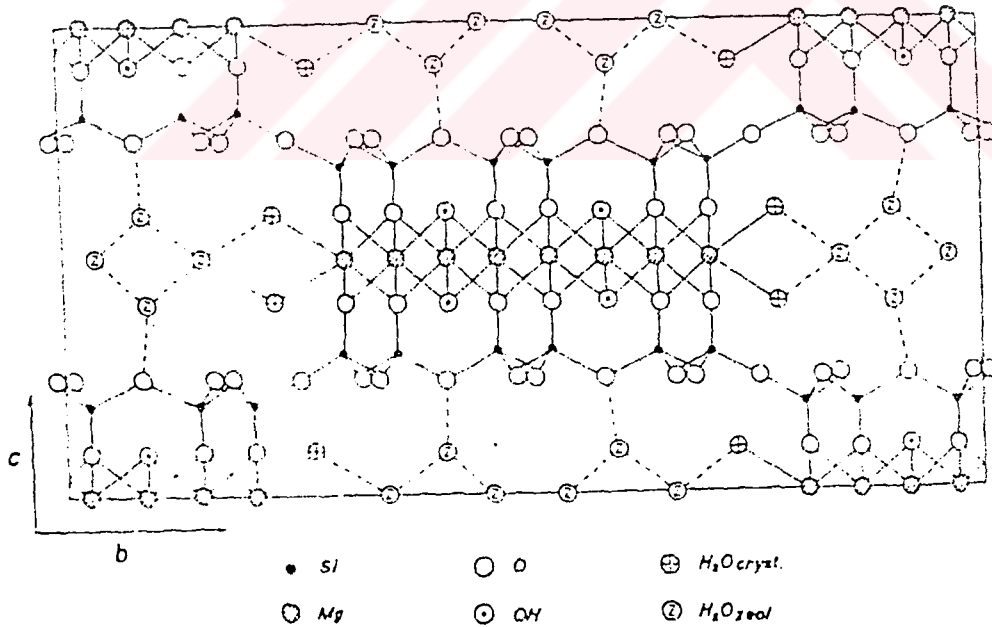
Bu yüksek lisans tezinde sepiyolitlerin deneyler için hazırlanması; bakır, nikel, kobalt için zenginleştirilmesi ve ayrılması uygulamaları anlatılmış, tayinler GFAAS ile yapılmıştır.



2. SEPIYOLİT MİNERALİ ÜZERİNE GENEL BİLGİ

2.1 Sepiyolit Mineralinin Yapısı ve Karakterizasyonu

Sepiyolit fillosilikat grubuna dahil kil mineralidir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak [3], T_2O_5 ($T=Si, Al, Be$) bileşimli, iki yönlü sürekli bir düzgün dörtyüzlü tabaka buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı süreksiz oktahedral tabakalardan oluşur. Bu minerallerin kristal yapısı 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir ve her bir zincir diğerine ters ardalanmalı SiO_4 vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, x-eksenine paralel uzanır ve y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı x-ekseni boyunca sürekli buna karşılık y-ekseni boyunca kesiklidir [4] (Şekil 2.1).



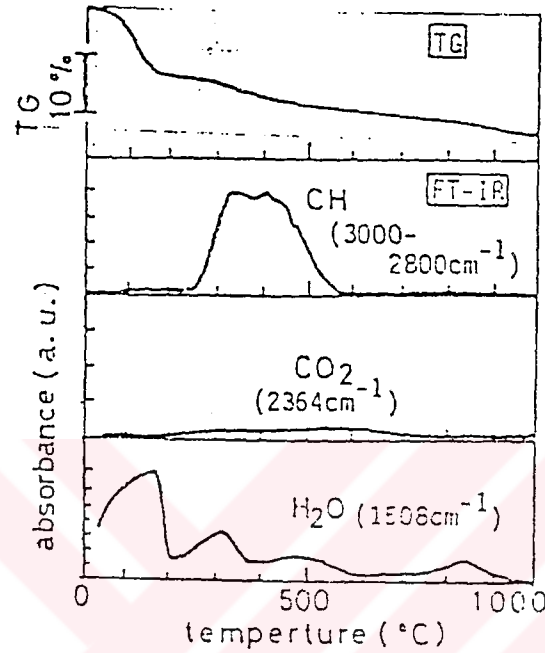
Şekil 2.1 Sepiyolit Kristal Yapısı (001)

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve bileşimi bu mineralin teknolojik uygulamalara baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Kilin yapısı ısı muamelelere karşı hassas olduğundan zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir, ayrıca bu kil asitle muamele edildiğinde kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Bu yüzden hem ısı hem de asit muameleleri sepiyolitın yüzey özelliklerini ve gözenekliliğini (porozitesi) değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (absortif, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilir. Sepiyolit minerali doğada kompakt veya topraklı şekillerde bulunur. Kompakt olan şekli yumrulu sepiyolit (lüle taşı) olarak, topraklı olanı ise tabakalı sepiyolit (sanayi lüle taşı) olarak isimlendirilir. Kirlenme oranlarına göre renkleri farklılaşan sepiyolitler beyaz, gri, krem ve kahve renklerinde olabilirler.

Eskişehir Bölgesinde çıkartılan yumrulu lüle taşı türü dışında Sivrihisar bölgesindeki Sedimanter oluşumlar, 1990'dan beri MTA genel Müdürlüğü tarafından yapılan çalışmalarla aydınlatılmıştır. Çoban [5] Eskişehir'e ait Sepiyolitlerde yaptığı X ışını incelemelerinde, bölgedeki Sepiyolit seviyelerine ait mineral topluluklarının siyah zon için sepiyolit, beyaz zon için ise Sepiyolit+Dolomit olduğunu göstermiştir. Ayrıca siyah renkli sepiyolit seviyelerinin alt ve üst kesimlerinde dört farklı mineral topluluğunun bulunduğunu ve bu seviyelerde hakim kil mineralinin kristal yapısının dioktahedral smektik olduğunu olduğunu saptamıştır. Ek olarak, araştırmacı XRD analizlerinden sepiyolitlerin, Brindley [6,7] tarafından belirlenen iyi kristallenmiş sepiyolitlerdeki özelliklere sahip olduğunu bildirmiştir. Eskişehir yöresi sepiyolitinin özelliklerini araştıran Sevinçtav ve arkadaşları [8] ise IR spektrumundan Sepiyolit tozunun 750 °C den sonra bozunduğunu, TEM spektrumunda da sepiyolit ısı işleme tabi tutulduğunda iğnemsî yapısının bozulup sahip olduğu fiberlerin uzunluğunun azaldığını saptamışlardır.

Fukishuma ve Shimosaka [9] Orta Anadolu'da lüle taşı üzerine yaptıkları çalışmada kahverengi ve beyaz sepiyolit örneklerinin kimyasal bileşimlerini Tablo 2.1'de listelemişlerdir. Buna göre beyaz örnekteki lüle taşı oranı Brauner ve Preisinger modelinden [10] çıkmış olan ideale çok iyi uyarken, kahverengi lüle taşındaki silisyum oranı, kahverengi kısımlardaki kuartz ve amorf silika yüzünden olduğu zannedilen ideal orandan daha büyüktür. XRD sonuçlarına göre bu birikimden çıkan beyaz lüle taşlarının zayıf olarak kristallendiği ve TEM sonuçlarına

göre de lületaşı fiberinin ortalama çap ve uzunluğunun sırayla yaklaşık 10 nm ve 0.5 μ olduğu bildirilmiştir. Ek olarak TG/FT-IR ile çıkan gazın analizi sonucuna göre, (Şekil 2.2) dört aşamada oluşan dehidrasyon neticesiyle meydana gelen ağırlık kayıpları, organik maddelerin ve dolomitin çözünmesi yüzünden meydana gelen ağırlık kayıplarıyla birleşirken, kahverengi örneklerden çıkan maddelerin IR'e göre humik asit olduğunu açıklanmıştır.



Şekil 2.2 Sepiyolitın TG/FT-IR Sonuçları

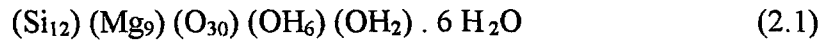
Çoban ve Ece [1] Eskişehir Bölgesindeki sepiyolitlerin kimyasal bileşimlerini belirlemiştirler. Buradaki tabakalı sepiyolit örneklerinin özelliklerini elektron mikroskobu ile araştırdıklarında tipik sepiyolit özelliklerine sahip olduğunu saptamışlardır. Ayrıca araştırmacılar incelenen sepiyolitleri, daha önce yapılmış olan çalışmalarda [11] kimyasal analiz değerleri ile karşılaştırdıklarında tam bir uyum içinde olduğunu görmüşlerdir ve bu benzerliğin de dünya ülkelerindeki bazı çalışmalar ile de uyum içinde olduğunu saptamışlardır [1].

Sepiyolitın yapısını ilk kez aydınlatmaya çalışan Langehambon (1937) 'den sonra, Nagy ve Bradley (1955) her tarafta düzenli aralarına fazladan bir silika düzgün dörtyüzlünün ilavesi ile iki piroksen zincirinin bir amfibol zinciri ile bağlanmış olduğu yapısal modeli taktim etmişler [12]. Brauner ve Preisinger (1956) de iki amfibol zincirine üç piroksen zincirinin bağlanması ile oluşmuş bir

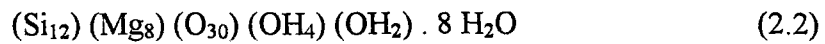
model taktim etmişlerdir [12]. Bu iki modelin kristal yapısında farklılık yoktur ama oktahedral katyonların sayısında fark vardır. Brauner ve Presinger modelinde 8, Nagy ve Bradley modelinde ise 9 oktahedral katyon vardır. Bundan başka Brauner ve Presinger modelinde hidroksillerin sayısı 6 yerine 4, zeolitik su moleküllerinin sayısı 8 yerine 6'dır. Bu yüzden düzgün dörtyüzlü silika birimleri iki tabakalı talk benzeri şeritlerden oluşur ve magnezyumun oktahedral yüzey merkezine oksijen atomları vasıtasıyla bağlanır. Buna bağlı olarak düzgün dört yüzlü silika yüzeyleri devamlıdır. Fakat bu saptamalar, fiberlerin uzunlamasına yönelmiş kanalların varlığını ifade eder. Su ve diğer sıvıların girebildiği bu kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}^2$ olarak saptanmıştır. Sepiyolitte zeolitik su denilen kanalların içinde veya yüzey dışında hidrojen bağları ile bağlanmış olan adsorpsiyon suyu, talk benzeri şeritlerin kenarlarındaki oktahedral katyonların düzenlenerek tamamlamış olduğu kristal suyu ve yapı suyu olmak üzere üç tip su molekülü ayırdedilebilmektedir.

Martin vivaldi ve Ruiz (1956)'e göre sepiyolit mineralleri dioktahedral ve trioktahedral mineraller arasında devamlı bir bölgeyi işgal eder ve bu iki uç nokta arasında lifsel yapıya sahip devamlı bir seri oluşturur [12]. Boşluk miktarı arttığında yapıdaki değişiklikler lif ile lamellerden ileri gelir. Boş oktahedral pozisyonların sayısı her dokuz tanesi için bir adet olduğunda yapı sepiyolittir. Ayrıca bu Nagy-Bradley modeline de uygundur. Sonuçta Sepiyolit için ideal formüller aşağıdaki gibi iki şekildedir.

Nagy-Bradley Modeline göre ideal sepiyolit formülü



Brauner-Preisinger Modeline göre ideal Sepiyolit Formülü ise



dir [12].

Tablo 2.1 Eskişehir Civarına Ait Tabakalı ve Yumrulu Sepiyolit Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

	Yumrulu Beyaz Sepiyolit (% Ağırlık)	Tabakalı Kahverengi Sepiyolit (% Ağırlık)
SiO ₂	41.4	62.5
MgO	26.1	25.0
Al ₂ O ₃	0.72	1.30
Fe ₂ O ₃	0.21	0.56
CaO	11.1	0.31
K ₂ O	0.10	0.25
Na ₂ O	0.03	0.06
TiO ₂	0.03	0.07
Nem Tayini	25.2	12.0
TOPLAM	104.89	102.05
C	0.2	0.74
S	0.010	0.04
Sepiyolit	64.7	98.3
Dolomit	35.0	1.0
Organik Madde	0.3	0.7-1.5

Sepiyolit için hesaplanmış çoğu yapısal formül tetrahedral yüzeydeki Fe³⁺ veya Al³⁺ ile Si⁴⁺ 'un yerdeğiştirmesi ile olur. Ayrıca analizlerin büyük çoğunluğu oktahedral pozisyonların %100-90 'ın magnezyum iyonları tarafından işgal edildiğini göstermiştir. Bunun için magnezyum sepiyolit yaygın olsa da diğerk çeşitleri de mevcuttur. Oktahedral yerlerin % 19'nun Al³⁺ ile dolduğu, Roger ve diğerkleri (1958) tarafından tarif edilmiştir [12]. Demirli Sepiyolitte (Xylotil) Fe³⁺, Si⁴⁺ 'nın bir kısmının yerine geçebilir. Tetrahedral tabakadaki yük eksikliği böylece Fe³⁺ ile Mg²⁺ 'nın yer değıştirmesi ile karşılanır. Falkondoit ya da nikelli sepiyolit % 9.78 NiO₂ içerirken, Loughlinit veya sodyumlu sepiyolit ise aynı şekilde tarif edilmiştir [12].

Katyon değışim kapasitesi (CEC) hususunda literatürde 3-15 meq/100g, 20-45 meq/100g, 20-30 meq/100g, 31.6 meq/100g, 26 meq/100g gibi datalar mevcuttur [12]. Bu farklılıklar sepiyolitlerin kristal bileşimlerinin farklı oluşlarından ileri gelebilir. Ayrıca katyon değışim kapasitesi 3 değerli iyonlarla yerdeğıştiren Si⁴⁺ tarafından sebep olunan yük noksanlığından dolayıdır ve lif kenarlarında kırılmış bağların varlığı adsorbe edilen katyonlarla giderilir. Yani CEC için kırılmış bağların varlığı özellikle iyi kristallenmiş sepiyolitlerde önemli bir nedendir.

Sepiyolitte DTA eğrisi 150 °C'de geniş endotermik pik, 200 °C civarında önemsiz bir pik, 300 veya 350 °C'de küçük bir endotermik pik ve 450 °C'de de geniş

bir pik verir. 750 veya 800 °C’de ise keskin ekzotermik bir pik oluşur [12]. TG analiz eğrisine göre ilk ağırlık kaybı 200 °C’de % 11’dir ve bu relatif nemden ileri gelen higroskopik su çıkışını gösterirken, 250-350 °C arasındaki % 2.8 ‘lik ağırlık kaybı zayıf bağlı dört kristal suyundan ikisinin kaybıyla oluşan sepiyolit anhidrit yapısını gösterir [12]. Bu arada 300 °C’de eksenler üzerindeki yapısal blokların rotasyonu ile sepiyolit kıvrımlanırken kenar bağları arasından geçen eksenler üzerinde liflerin birleştiği Si-O-Si bağları ile yeni sepiyolit anhidrit oluşur [12]. 350-600 °C arasındaki % 3.0 ağırlık kaybı ise daha kuvvetle bağlanmış olan kalan iki yapı su molekülünün çıkışıdır ve bu su çıkışı herhangi bir yapısal değişiklik göstermez. Çünkü 300 °C deki sepiyolit anhidrit ile aynı yapıdadır[12]. 700 °C’de amorf faz oluşur ve 800 °C’de su veya hidroksil gruplarının kaybının sebep olduğu % 2.4’lük bir ağırlık kaybı ile keskin bir endotermik pik oluşumunun ardından ekzotermik bir pik oluşur ve magnezyum silikat fazının gelişimine katkıda bulunur. Bu faz 1350 °C’nin üzerinde maksimuma yavaşça ulaşır ve enstatitin kristalizasyonu yeniden gösterilebilir. 1500 °C ‘de β kristo Balit meydana gelir ve bu malzeme 1550 °C’de erir.

Sepiyolitın yüzey alanı, kanalların boyutları $3.6 \times 10.6 \text{ Å}^\circ$ olduğu kabul edilirse yaklaşık $800\text{-}900 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Bunun $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ’lik kısmı iç alan, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ’lik kısmı dış alan tarafından oluşturulmaktadır[12]. Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara, gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi de önem taşımaktadır. Örneğin hekzan kullanılarak hesaplanan yüzey alanı $330 \text{ m}^2/\text{g}$, Setil piridinyum bromür kullanarak elde edilen yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{g}$, piridin kullanıldığında $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ve azot adsorpsiyonuna dayanan BET Metodu ile yapılan ölçümde $276 \text{ m}^2/\text{g}$ elde edilebilmektedir [12]. Bu hesaplamalarda polar moleküllerin kullanımı iç ve dış alanların hesabına olanak verir. Örneğin Fenoll ve Martin Vivaldi (1968) etilen glikol kullanarak dış alanı $214 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam alanı ise $470 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak saptamışlardır [12]. Ayrıca Mikhails (1968) azot adsorpsiyonuna dayanan MP metodu ile genişliği 16 ile 20 Å° arasındaki mikroporların yüzey alanının saptanabileceğini göstermiştir [12]. Sonuçta sepiyolitteki ortalama mikropor çapı 15 Å° , mezoporların yarıçapı ise $15\text{-}45 \text{ Å}^\circ$ arasındadır.

Daha önce de ifade edildiği gibi sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği asit veya sıcaklığa değiştirilebilmektedir [12]. Sepiyolitın 100 °C ile 150 °C ’ye ısıtılması yüzey alanının artmasını ve adsorplanmış veya zeolitik suyun giderilmesini

sağlamaktadır. 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki ısıtmalar ise yüzey alanında keskin düşüslere ve çapları 100 Å'dan düşük gözenek sayısında azalmalara sebebiyet verirken, 500 °C'nin üzerindeyken de sinterleşme nedeniyle yüzey alanı azalmaktadır. Ayrıca fiberler daha iyi bir şekilde bir araya gelerek hacmi ve gözeneklerin ortalama çaplarını da azaltmaktadır [12]. Sepiyolitın yüzey alanı, %5'lik HCl ile muamele edilerek de artırılabilir. Sepiyolitın yüzey dokusunu değiştirmek için bu işlem yapıldığında, 10 Å altındaki porların sayısı azalırken, 10-50 Å arasındaki porların sayısı artar. Asit muamelesi introkristal kanalların kesit alanını arttırarak adsorplanan molekül geçişinin daha kolay olmasını sağlarken, asit muamelesi ile aynı zamanda sepiyolitın termal kararlılığı da artmaktadır. 1 N veya daha düşük konsantrasyonlardaki HNO₃ ile muamele ve 200 °C 'ye ısıtma yaklaşık olarak büyüklük dağılımını değiştirmeksizin por sayısını artırır [12]. →

Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapısında üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonlarının oluşturduğu, yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su moleküllerinin oluşturduğu ve lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarının oluşturduğu absorpsiyon merkezleridir [12].

2.2 Sepiyolit Mineralinin Özellikleri ve Teknolojik Uygulamaları

Sepiyolit mineralinin karakteristik yapısı temel olarak üç tip özellik sağlar ve bu özellikler sanayide geniş kullanım alanı bulur. Bu temel özellikler sepiyolitın absorpsiyon, reolojik ve katalitik özellikleridir. Genellikle su ve amonyak gibi polar moleküllerle nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolitın kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler bu kanallara giremez.

2.2.1 Sepiyolit Mineralinin Absorpsiyon Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları

Doğal halde sepiyolit yüksek adsorplama yeteneğine sahiptir ve ağırlığının % 200-250'sine kadar su tutabilir. Sepiyolitın 300 °C'nin üzerine ısıtılması onun gözeneklerinin parçalanmasına sebep olur ve ısıyla oluşan yapısal değişikliklerden dolayı absorpsiyon katsayısı azalır. Sepiyolitın doğal halde absorpsiyon katsayısı diğer killerden (silikajel ve aktifleşmiş karbon) daha büyük olmamasına rağmen,

yüksek miktarda hekzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları absorplayabilmektedir [12]. Prost'a göre (1975) zeolitik su, kanalların içinde veya dışında hidrojen bağları ile bağlanmış durumda bulunursa; yüksek polariteli küçük moleküllerle ve dış yüzeyin açık kanallarındaki uzun zincirli alkollerle yer değiştirebilir [12]. Bundan başka sepiyolit polar olmayan organik bileşikleri de adsorplayabilir ama bu adsorpsiyon dış yüzeyle sınırlı olduğu gibi aynı zamanda adsorplanacak molekülün büyüklük ve şekline de bağlıdır. Düz ve dallanmış zincirli parafinlerin adsorpsiyonu için, serbest enerji ve entropi değişimi çalışmaları kullanılarak bu moleküllerin sepiyolit dış yüzeyindeki açık kanallar içine tam olarak girebildiği gösterilmiştir [12].

Spesifik yüzey alanı ve buna bağlı adsorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit başlıca kullanım alanları şunlardır:

2.2.1.1 Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvan ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde

Sepiyolit yüksek absorplama kapasitesine sahip olduğu için, kötü kokulara sebep olan indol (diamino penten) ve butanol gibi molekülleri çok hızlı ve etkili bir şekilde absorplar. Yapısal bileşimlerinde amonyum grupları ve çeşitli azot atomuna sahip olan bu moleküller Bronsted ve Lewis sepiyolit asit merkezleri ile reaksiyon verebilirler ve butanol, aminlerden daha az miktarda absorplanırken aldehit grupları ile ancak H bağları oluşturarak absorplanabilir [12]. 1 m³'de ilk konsantrasyonu 100 ppm olan NH₃ gazının bu değerinin 18 ppm'e inmesi için 40 g sepiyolit yeterli olduğu ispatlanmıştır. Bu sonuç amonyağın risk faktörü olduğu tavşan ve diğer hayvanların kullanıldığı çiftliklerdeki NH₃ seviyesinin kontrolü için uygundur.

2.2.1.2 Tarım ve böcek ilaçlar taşıyıcısı olarak

Böcek öldürücüler büyük alanlarda küçük miktarlarda kullanılmasıyla yüksek aktivite seviyesine sahip olması gereken kimyasal maddelerdir. Bu sebeple bu tür maddeler katı veya sıvı formlarda taşınmaya veya seyreltmeye ihtiyaç duyarlar. Seyreltici veya taşıyıcı gibi kullanılan granüler maddeler, hava koşullarına göre daha iyi yayılan ürünlerin kullanılmasını olanak verirler. Bu maddelerin, böcek öldürücülerin destekleyicisi olması için gerekli olan en önemli özelliklerden biri

kimyasal kararlılığı garanti etmesidir. Ek olarak, genelde böcek öldürücü deaktivasyon prosesleri, kullanılan taşıyıcının yüzey katalitik aktivasyonuna katkıda bulunurlar. Haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan sepiyolit özellikleri Tablo 2.2 'de gösterilmiştir [12].

Tablo 2.2 Haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan sepiyolit özellikleri [12].

	t ½ Ayrışma Süresi			
Sepiyolit+ %	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
25 Endrin	1.774	268	30	4
Sepiyolit+ %	50 °C	70 °C	90 °C	
25 Malathion	70	20.2 Saat	160 Dakika	

2.2.1.3 Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda

Killer; bitkisel yağlar, makine yağları ve parafinin renginin alınmasında geniş olarak kullanılır. Renk almanın diğer işlemleri, filtrasyona kadar alıkonan veya renklenmiş partiküllerin süzülmesi, renklenmiş maddelerin absorpsiyonu ve renk almaz yada kolayca absorplanan bileşiklerden renkli bileşiklerin katalitik dönüşümüdür. Granül haldeki sepiyolit, yağlarının süzülmesi veya daha sonra filtre edilmesi işlemleri ile ilgili renk alıcı, nötralleştirici, su alıcı ve koku alıcı olarak kullanılır. Yüksek renk alıcı kapasiteye sahip renk alıcı kil doğal olarak yağları düşük alıkoymaya ve çok iyi filtrasyon karakterine sahip olmalıdır. Chambers (1959) sepiyolit çok iyi renk alıcı özelliğe sahip olduğuna işaret ederken, sepiyolit az miktarının eklenmesiyle ağırlanmış toprağın filtrasyon özelliğini geliştirdiğini bildirmiştir [12]. Dandy (1967) sepiyolit pamuk tohumu yağında yüksek beyazlatma aktivitesine sahip olduğunu ve sepiyolit 100 °C'den 500 °C'ye ısıtılması sonucunda bu aktivitenin düştüğünü göstermiştir [12]. Renkli bileşiklerin absorpsiyonunda mikroporlar önemli rol oynadığından, sepiyolit yüksek renk alıcı aktiviteye sahiptir. Bitkisel yağlardaki klorofil ve karoten gibi renkli bileşikler sepiyolit gözenek ve kanallarının içine işleyemez yani başka bir deyişle mineral yağlardaki renkli bileşikler sepiyolit porlarının içine işleyen naften türevleridir [12].

Sepiyolit tercih edilen ağartma kapasitesi, absorpsiyon ve kimyasal absorpsiyon proseslerinin varolmasına sağlar ve onun yüksek yüzey alanına katkıda bulunur. Sepiyolit iğne şekilli formu, absorpsiyon özelliğinden dolayı filtrasyona

yardıml etmek için, yağların renk giderilmesinde ve aydınlatıcı madde olarak da glukoz üretim proseslerinde kullanılır.

2.2.1.4 Atık su arıtma sistemlerinde

Spesifik yüksek yüzey alanından dolayı sepiyolit, karışımların nemini kontrol eden madde gibi kullanılarak sıvının istenmeyen kısımları giderilir [12].

2.2.1.5 Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde

Tütün dumanı büyük sayıda 0.1 ile 1 μ çapında gaz fazda asılı damlacıklar içerir. Gaz faz, polipeptit ve polisakkaritin parafin vaksları, terpenleri, aromatik madde ve piroliz ürünlerinin distilasyonunun sonucu CO₂ ve CO gibi gazları içerir. Sigara filtresi, gaz halindeki maddeleri etkilemeksizin duman damlacıklarını tutan selüloz asetat filtreleri olabilir. Aktifleşmiş karbon gibi maddelerin kullanıldığı diğer tip filtreler, büyük absorpsiyon yüzey alanından dolayı dumanda bulunan gaz halindeki maddelerin seçici olmayan absorpsiyonuna izin verir [12]. Sepiyolit ve aktifleşmiş karbon kullanılarak, sigara dumanındaki gaz halindeki bileşenlerin absorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda; sepiyolitın sigara dumanında bulunan gazların absorpsiyonunu tam olarak yapamadığını, ama bu absorpsiyonda seçici olduğu söylenmiştir. Nitril, aseton ve akrilein gibi polar gaz bileşikler sağlığı tehdit eder nitelikteki gaz bileşikleridir ve sepiyolit tarafından tercihli olarak adsorplanır.

Ayrıca sepiyolit karbonsuz kopya kağıtlarında da kullanılmaktadır.

2.2.1.6 Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda, toksin ve bakteri emici formülasyonlarda

Sepiyolit, aktif ürünlerin yeniden kazanıldığı büyük yüzey alanından dolayı eczacılığa ait ürünlerde de kullanılabilir. Sepiyolitın tercih edilen absorbant karakteri toksik sıvılarda gastrointestinal olarak kullanılmasıdır ve onun jel oluşum özelliği intestinal mukos membranlarda (intestinal duvarları ve mideyi saran koruma) kullanılmasını sağlar. Ayrıca onun pH kontrol kapasitesi, gastrik asit muamelelerinde antiasit olarak kullanılmasına da izin verir.

2.2.1.7 Deterjan ve temizlik maddelerinde

Geçen yıllarda incelenen temizleyici bileşikler ve deterjanlarda killerin kullanımı onların yüksek değişim kapasitesinden dolayı, sert suları yumuşatmada ve sudaki Ca ile Mg iyonlarının diğer katyonlarla değişiminde kullanılır. Ayrıca killeri iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek kumaş yumuşatıcısı olarak da kullanılabilir. 1940'lı yıllarda yapılan yıkama testlerinde sabunların verimini arttıran, sepiyolit montmorillonit ve kaolinitten daha fazla deterjan etkisine sahip olduğu görülmüştür. Bu etkinin sebebi, sepiyolit ve organik bileşiklerle modifiye edilen sepiyolit, absorpsiyon özelliğinden dolayı beyazlatma, lekelerin uzaklaştırılması ve temizlemesi yanında asılı haldeki kirleri koruma davranışına sahip olduğundan dolayıdır [12].

2.2.1.8 Gelişimi kolaylaştırıcı olarak ve ekleyicilerin taşınmasında:

Sığır ve kümes hayvanlarının yiyeceklerindeki sepiyolit etkisi deneysel testlerle incelenmiş ve bu deneyler sepiyolit miktarları %0.5'den %3'e artırıldığında yiyecek verimi, domuzlarda yaklaşık %7, tavşanlarda %10 artmıştır. Tavşanların ağırlığında ise % 6-7 artış fark edilmiştir [12].

Yiyeceklerde bağlayıcı olarak sepiyolit kullanımı yiyeceğin verimini arttırmaktadır. Bu yiyecek verimindeki gelişme artan proteinle sindirimin kolaylaşmasındandır. Absorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit amonyum seviyesini kontrol ederek amonyakın sebep olduğu kronik krizleri önler. Aynı yolla sepiyolit amonyak ve amin moleküllerini absorplar ve dışkıların kötü kokularını elimine eder. Psikolojik ve veterinerlik testleriyle, sepiyolit vitamin ve minerallerin intestinal absorpsiyonu üzerindeki etkisi saptanarak incelenmiş ve sepiyolit kimyasal olarak mikro bileşenlerde etkisi olmadığı (intestinal absorpsiyon hariç) gösterilmiştir. Ayrıca Sepiyolit, serbest akış sağlaması ve kalıpsız olma özelliği ürünlerin paketlenmesi, taşınması ve depolanmasını sağlar [12].

2.2.2 Sepiyolit Mineralinin Reolojik Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları

Sepiyolit su veya diğer sıvılarla nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli (1000-40.000 cps/5rpm, Brookfield Viskozimetresi) ve duyarlı süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar tiksotropik özellik

gösterdiğinden kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Sepiyolit ayrıca diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH 8'e kadar faydalı özelliklerini korur ancak pH'ın 9'dan büyük olduğu durumlarda peptizasyon viskozitede ani bir düşüş olur. İşlenmiş sepiyolit viskozite ve tiksotropi değeri Tablo 2.3'de gösterilmiştir [12].

Tablo 2.3 İşlenmiş Sepiyolit Viskozite ve Tiksotropi Değeri [12].

İşlenmiş Sepiyolit %	Brookfield (rpm)	Brookfield Viskozitesi (cps)	Tiksotropi İndeksi (2.5 rpm/20 rpm)
0.5	2.5	1.600	1.23
	20	1.300	
1.0	2.5	2.400	1.57
	20	1.525	
2.0	2.5	9.400	2.87
	20	3.275	
3.0	2.5	16.000	2.94
	20	5.450	

2.2.2.1 Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya,asfalt kaplamaları,gres yağı ve kozmetik ürünlerinde

Boyalar, neme dayanıklı, film uzunluğu,saklama gücü gibi belli özelliklere, ve renk fonksiyonuna sahip maddelerdir. Üstelik pigmentlerin süspanse olduğu su, yağ ve lateks (çeşitli diğer organik kimyasallar) gibi ortamları içeren sistemlerdir. Selüloz gibi organik yapıştırıcılar ve killer gibi anorganik yapıştırıcılar boyalara belli reolojik özellikler verebilirler. Bu yapıştırıcılar arasında sepiyolit de yer alır. Çünkü bu kil depolanma sırasında pigment oluşumunu önleyici ve süspansiyon yapıcı madde gibi davranabilir. Ayrıca sepiyolit inceltici madde gibi davranarak uygun viskoziteyi sağlar ve aynı zaman da tiksotropik madde gibi kolay uygulanma, iyi cilalama, iyi boya uzaklaştırma, fırça dayanıklılığı ve iyi kararlılık sergiler. Yüzey aktif maddelerle yüzeyi değiştirildikten sonra, sepiyolit organik taşıyıcılarla boyalarda inceltici ve tiksotropik madde olarak kullanılır. Bundan başka inceltici ve tiksotropik özelliklerinden dolayı sepiyolit asbest kullanılmasının güç olduğu durumlarda son ürünün kullanılmasını geliştirir, böylece spreylerde kullanıma olanak verir. Ayrıca sepiyolit yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek, makine yağlarının viskozitesini yükseltir ve yüzeyi hidrofobik yapar.

Sepiyolit, inceltici ve tiksotropik özelliklerinden dolayı macun ve kremlerde uygun viskoziteyi sağlamak için kullanılır. Ayrıca bu kil makine yağ ve bakterilerinin aktif absorbant maddesi olarak da kullanılır. Diğer bir avantajı ise kozmetik ürünlerinin hazırlanmasını kullanışlı hale getirmesidir. Bu, sıvı fazın artan sıcaklıkla artan süspansiyon viskozitesini ve uygun reolojik özelliklerini geliştirmesinden ileri gelir. Propilen-glikol, sorbitol, gliserol veya etil alkol gibi maddeler, sepiyolit süspansiyonunun viskozitesini etkilemeksizin eklendiğinde reolojik özellikleri korumak ve fazladan ürüne nemlendirme vermek için kullanılabilir. Akışkan emülsiyonlarda kullanıldığında sepiyolit sulu faza eklenerek ürünün koyuluk ve birbirini tutma özelliği artırır. Yağlı cilt ve akne muamelelerinde aktif madde olarak kullanılan sepiyolit, diş macunlarında ise aşındırıcı maddelerin yerdeğiştiren kısımlarının yanında bakteriyel absorbant olarak görev yapar. Ayrıca Sepiyolit yağ ve kirleri absorpladığından kuru şampuanlarda, yağ fazda daha iyi pigment dağılımına izin verdiği için makyaj kremlerinde de kullanılır.

2.2.2.2 Tarımda toprak düzenleyicisi olarak;tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında ,haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak

Son çalışmalar sepiyolitın kararlı süspansiyon oluşum kabiliyeti ve absorpsiyon özelliklerinin avantajları, onun zirai çalışmalarda da kullanılabileceğini göstermektedir. Örneğin toprak şartlarını sağlamak, tohumların ilk filizlenmesi için akışkan taşıyıcı olarak, tohum kaplanmasında ve gübre süspansiyonlarında kullanılmaktadır.

Yeryüzünün makroporözlüğüne bağlı olan havalandırma, toprakta iyi olmalıdır. Toprak; su, iyon, besleyici ve gübre gibi bileşenleri üzerinde tutma özelliğine sahip olmalıdır. Bu direk olarak toprağı oluşturan partiküllerin makroporozitesi ile ilgilidir. Uygun granüllü sepiyolit toprakta kolayca homojenleşir, toprakta poroziteyi ve havalandırmayı sağlar. Sepiyolitteki yüksek makroporozitenin varlığı ile bitkiler için gerekli olan su ve besleyicilerin büyük miktarı tutulur ve onun kireçlendirilmesi ile su veya basınç altında tamamlanamayan mekanik dayanıklılık ve absorpsiyon kapasitesi gelişir [12].

Tohum kaplama da denilen bir başka çimlenme sistemi bitkilerin kapsülleşerek gelişmesidir. Partikül boyutu 5 µm olan sepiyolit, tohumların

kaplanmasında da kullanılır. Kapsülün içine alınan bileşiklerin kullanımından sonra tohum serbestleşir [12].

2.2.2.3 Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak

Sepiyolit, bentonit, lignosülfat ve diğer bağlayıcılarla yapılan çalışmalarda; sepiyolit diğer ürünlerin bağlayıcılarından daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır. Sepiyolitle hazırlanan pelletler %95 dayanıklılıktadır. Killerin düşük sıcaklıktaki akıcı hareketi, diğer bağlayıcıların kullanımına izin verir. Bu faktör yüksek sıcaklıklarda vitamin, protein, ...vb'lerin hidrolizini mümkün kılan çok önemli özelliktir [12].

2.2.2.4 Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayilerinde dolgu maddesi olarak

Kauçukta kullanılan dolgu maddeleri onların organik ve inorganik oluşlarına göre sınıflandırılabilir. Benzer dolgu maddelerle elde edilen mekanik özelliklerle sepiyolit özelliği karşılaştırıldığında sepiyolit daha iyi olduğu görülmüştür.

Dolgu maddesi, stabilizör ve pigment gibi özelliklerin bir veya birkaçını taşıyan plastisoller ince PVC partiküllerin dağıtılmasıdır. Plastisol, bitim ürününde gereken fonksiyonlara göre seçilir ve spreyc uygulamalarında da kullanılır. Ayrıca plastisoller değişik sıcaklık aralıklarında değişik özellikler gösterdiklerinden cisim altı kaplamalarından oyuncak endüstrisine kadar değişik uygulama alanı bulurlar.

Sepiyolit sıvı polyester reçinelerinde inceltici ve tiksotropik madde olarak ve polyesterin yüzeyini hidrofilik yapmak için kullanılır [12].

2.2.2.5 Deterjan sanayinde

Sepiyolit sıvı deterjan bileşiminde de kullanılabilir [12].

Tablo 2.4 Deterjan Sanayinde Kullanılan Sepiyolitın Özellikleri [12]

	Deneyisel olarak kirletilmiş su (hücre/ml)	15 °C de 2 saat % 2 sepiyolit ile muamele edilmiş su (hücre/ ml)	Azalma Oranı (%)
Toplam mezofil aerobik bakteri	656000	193000	70.58
Sporüle mezofil aerobik bakteri	280	40	85.71
Mantar	134	67	49.81
Enterobakteriler	1100000	93000	91.54
Pseudomona	4600000	930000	79.78
Streptokok	4300	1500	65.12
Kükürt bakteriler Clostridium spores	9500	2500	73.63
E.coli	268000	11000	95.90
Micrococcus	495000	105000	78.78
B.cereus	600000	-	100

2.2.3 Sepiyolit Mineralinin Katalitik Özelliği ve Teknolojik Uygulamaları

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanıklılık ve termal duyarlılığından ötürü sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenı boyunca 5A° ara ile sıralanmışlardır. Sepiyolitın asitle muamelesi ve adsorbe katyonların uzaklaştırılması ile yüzey alanında artış olur; bu da gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler.

Sepiyolitın katalitik uygulamalarından bazıları şunlardır:olefinlerde doymun olmayan C = C bağların hidrojenasyonunda, otomobil eksozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imalinde, etanolden butadien üretiminde, metanolden hidrokarbon üretiminde ve sıvı yakıtların hidrojenasyonunda.

Sepiyolit hidrojenasyon, desülfürizasyon ve demetilizasyon proseslerinde Zn, Cu, Mo, W, Fe, Co ve Ni desteklenmesinde kullanılabilir [12]. Sepiyolit olefin veya aromatik bileşiklerde doymamış C = C bileşimlerinin hidrojenasyonuna kadar alkali veya toprak alkali metallerin Ni, Co, Cu veya Fe'in desteklenmesinde de kullanılabilir [12]. Co, Ni, Fe, Zn, Cu veya lantanit serilerine bağlı diğer metallerin destekleyicisi olarak hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon ve

demetilizasyon proseslerinde kullanılabilir [12]. Ayrıca Mn, Cu ve Zn'nun destekleyicisi olarak etanolden butadienin üretiminde de kullanılabilir [12]. Bundan başka sepiyolit Al ve Mg destekçisi olarak metanolden hidrokarbonların elde edilmesinde de kullanılabilir. Sepiyolit, parçalanma ile elde edilen benzinin hidrojenasyonunda doymamış karbonların ve aromatik karbonların bulunduğu yerde nikel için destekleyici olarak, mono olefinlerde alkadienlerin hidrojenasyonu için, olefinlerin izomerizasyonunda ve sonuç olarak sepiyolit, on veya daha fazla karbon atomu içeren n-alkanların hidrokatalitik parçalanmalarda nikel ve kobalt için taşıyıcı olarak görev yapar [12].

2.3 Sepiyolit ve Sağlık

Sepiyolit bilindiği gibi iğnemsiz veya lifsi yapıda bir kil minerali olup çok geniş endüstriyel kullanım alanlarına sahip bulunmaktadır. Halen dünya sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya'da gerçekleştirilmekte olup, daha az miktarda Türkiye ve ABD'de de üretim yapılmaktadır. Madrid yakınlarındaki Vallecas-Vicalvaro sepiyolit yatakları TOLSA SA tarafından işletilmektedir. Lifsi materyallerin insan sağlığı yönünden olumsuz etkileri ve özellikle de kanserojen etkisi göz önünde tutularak Tolsa tarafından sepiyolit konusunda epidemiyolojik çalışmalar, deney hayvanları üzerinde testler ve in-vitro testleri ile yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları, Industrial Minerals-Nisan1994 sayısında J.Santaren ve A.Alvarez tarafından özetlenmiştir [4]. Çalışmalar sonucunda, sepiyolit kanserojen etkisinin, oluşum şekli ile yakından ilişkili olduğu, sedimanter oluşumlu sepiyolitlerin genel olarak kanserojen olmadığı, buna karşılık hidrotermal kökenli oluşumların kanserojen etki yarattığı saptanmıştır. Japon Çalışma Bakanlığı-Endüstriyel Hijyen Milli Enstitüsünden Kohyama ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, İspanya ve Türkiye'den sedimanter sepiyolit örnekleri ile Çin'den sedimanter olmayan sepiyolit örneklerinin biyolojik aktivitelerine yönelik bulgular elde edilmiştir. Çin Sepiyoliti, diğerlerine göre daha yüksek kristallik derecesine sahip olup kristaller çok daha uzundur. In-vitro çalışmaları, İspanyol ve Türk sepiyolitlerin düşük sitotoksik ve genotoksik etkisine rağmen Çin Sepiyolitinin bu etkilerinin çok kuvvetli olduğunu ortaya koymuştur. In-vivo çalışmalarında, Çin sepiyoliti ve Türk sepiyoliti denenmiş olup Çin sepiyoliti

farelerin plevral boşluklarında malin mezotelyomlar oluşturmuştur. Öte yandan Türk sepiyoliti, zayıf fibrojenik etki göstermekte ve mezotelyoma oluşumuna neden olmamaktadır [4].

Sepiyolit ve diğer lifli materyallerin kanserojen etkisi, lif boyutu ve çapı ile ilgilidir. Özellikle lif boyu uzadıkça kanserojen etki artmaktadır. Mineralojik açıdan, sedimanter sepiyolitler, genellikle 2-10 μ arasında lif boyutuna sahip olmasına karşılık hidrotermal ve diğer oluşumlu sepiyolitler 20 μ 'a kadar çıkabilen liflerden oluşur. Ekonomik yataklar olarak bilinen sedimanter sepiyolitlere Türkiye, İspanya, ABD'de rastlanırken, diğer oluşum türlerine Finlandiya, Çin, Japonya, Kore ve Güney Afrika'da rastlanmaktadır. Sedimanter sepiyolitlerin oluşumu sırasında sedimanter ortamda çok daha yüksek sayıda kristal çekirdeği olduğundan, kümeleşme daha kolay gerçekleşmekte ve sonuçta daha düzlemsel partiküller meydana gelmektedir. Bunlar daha düşük kristalinite ve kristal defektleri göstermektedir.

Sonuç olarak, sedimanter kökenli sepiyolitlerin kanserojen etkisi olmamasına rağmen, diğer oluşum türlerine sahip uzun lifli sepiyolitler kanserojen etkilidir [4].

2.4 Sepiyolit Minerali ile İlgili Olarak Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar

Hernandez ve arkadaşları (1992) organik bileşiklerin saptanması için sepiyoliti kullanmışlar [13], Corma ve Mocholi (1992) sepiyolit gazolin fraksiyonlarında temel azot içeren oluşumlarda düz ve dallanmış alkanları yüksek miktarda verebileceğini bulmuşlardır [14]. Balaguer ve arkadaşları (1992) sepiyoliti havasız reaktörde destekleyici olarak kullanmışlar ve böylece atık suların temizlenmesini sağlamışlardır [15]. Tortuero (1992) sepiyolitle, tavuklarda faydalı olan florürü saptamıştır [16]. Rodrigo ve Mendioroz (1992) metil linolat ve metil oleatın adsorpsiyonunu sepiyolit üzerinde gerçekleştirirken [17], Kou ve arkadaşları (1992) bakır-sepiyolit katalizörünün çok düşük bakır içerikli katalizör olmasına rağmen spesifik yüksek aktivite gösterdiğini bulmuşlardır [18]. Aznar ve arkadaşları (1992) sepiyolit jeli üzerinde metilen Blue (MB)'nin adsorpsiyon izoterminin Langmuir tip olduğunu ve sulu sepiyolit dispersiyonunun reolojik davranışlarda önemli rol oynadığını göstermişlerdir [19]. Shuali ve arkadaşları (1992) piridinle

muamele edilen sepiyolitın termal davranışlarını inert gaz ve hava akışı altında DTA, TG ve DTG ile incelemişlerdir [20]. Aznar ve arkadaşları (1992) sepiyolitın üzerine fenil gruplarının graft polimerizasyonunu çalışmışlardır [21]. Sawula ve Martins (1992) sepiyolitın bataklık, ada veya sel geçirmiş alanlarda temizleme yapabildiğini göstermişlerdir [22]. Rodrigo ve Mendioroz (1992) ayçiçek tohumu yağının seçici hidrojenasyonu için yeni bir katalizör olarak sepiyoliti kullanmıştır [23]. Boki ve arkadaşları (1992) çeşitli rafine edilmiş bitkisel yağlarının beyazlatma işlemini sepiyolit ve diğer killere 110 °C 'de Batch metodu ile incelemişler ve sepiyolitın bu işlem için daha uygun olduğunu görmüşlerdir [24]. Ueda ve Hamayoshi (1992) sepiyolitın yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı koku alıcı malzeme olarak kullanılmasını incelemişlerdir [25]. Borja ve arkadaşları (1992) zeytin yağı üretiminde oluşan atık sulardaki organik kirliliğin sepiyolit varlığında azaldığını göstermişlerdir [26]. Delhoyo ve Rives (1992) sepiyolit sayesinde oluşan adsorpsiyon komplekslerinin, UV ve görünür bölgede ilaçların adsorpsiyon özelliklerini ve bu sayede de ışık adsorpsiyonunu arttırdığını göstermişlerdir [27]. Garcia ve arkadaşları (1992) ısıyla muamele edilen sepiyolit üzerine m-fenildiaminin adsorpsiyon prosesini çalışmışlardır [28].

Corma ve Martinaranda (1993) yaşayan polimer hazırlanmasıyla ilgili olarak siklohekzan, benzofenon ve p-aminoasetofenonla malonanitrilin ilk polimerleşmesinde katı katalizör olarak sepiyoliti kullanmışlardır [29]. Corma ve arkadaşları (1993) propanın oksidatif dehidrojenasyonunda vanadyum katalizör destekleyicisi olarak sepiyoliti kullanmışlardır [30]. Bernal ve Lopezreal (1993) sepiyolitın ve zeolitın amonyum adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu görmüşlerdir [31]. Schell ve arkadaşları (1993) domuzların performans ve serum profilleri üzerinde dietlerine bulaşan aflotoxinin öldürücü etkilerini azaltmak için kil minerali olarak sepiyolitın etkisini de incelemişlerdir [32]. Sugiura ve Fukumoto (1993) sepiyolit üzerinde, açık havada aminoasit ve onların tuzlarıyla aldehytlerin uzaklaştırılmasını gerçekleştirmişlerdir [33]. Akyüz ve arkadaşları (1993) Anadolu'daki smektit grup kil mineralleri ve sepiyolitla 4,4'-bipiridin adsorpsiyonunu spektroskopik olarak incelemişlerdir [34]. Avila ve arkadaşları (1993) titanyum-vanadyum oksitlere dayanan katalizör özellikleri üzerine bağlayıcıların etkisini araştırmışlardır [35]. Akyüz ve arkadaşları Anadolu'dan alınan

sepiyolit örneklerine benzidinin adsorpsiyonunu FT-IR ile çalışmışlardır [36]. Borja ve arkadaşları (1993) önce bakterilerle fermante edilen zeytin yağı atık sularının havasız bakteri ortamında sepiyolit ile muamele edilmesini kinetik olarak incelemişlerdir [37].

Aramandia ve arkadaşları (1994) İspanyol Sepiyolitlerinin Pd katalizörü için destekleyici olarak kullanımını incelemişlerdir [38]. Anderson ve arkadaşları (1994) nikel sepiyolit üzerinde stirenin hidrojenasyonunu çalışmışlardır [39]. Borja ve Banks (1994) hareketsiz, hücreli bioreaktörde kirli suyun havasız ortamda arıtılmasını kinetik olarak çalışmışlardır [40]. Ece ve Çoban (1994) Eskişehir sepiyolitlerinin oluşum ve jeolojisini incelemişlerdir [41]. Rodriguez ve arkadaşları (1994) İspanya'dan çıkartılan sepiyolitleri HCl ile muamele etmişler ve sepiyolit karakterizasyonunu yapmışlardır [42]. Perezrodriguez ve Galan (1994) termal analizle sepiyolitte varolan safsızlığı saptamışlardır [43]. Bautista ve arkadaşları (1994) Ni ve Ni-Cu katalizörünü destekleyen sepiyolit üzerinde yağ asiti etil esterlerin seçici hidrojenasyonunu yapmışlardır [44].

Hibino ve arkadaşları (1995) sepiyolit yüzey alanını hesaplamışlardır [45]. Angula ve arkadaşları (1995) sepiyolit bağlayıcı özelliğini saptamışlardır [46]. Odenbrand ve arkadaşları (1995) V, W ve Ti için sepiyolit katalizörü üzerinde azot oksidin seçici indirgenmesini kinetik olarak çalışmışlardır [47]. Gruver ve arkadaşları (1995) etanol döngüsünde alüminyumlu sepiyolit katalitik özelliklerini çalışmışlardır [48]. Akyüz ve arkadaşları (1995) FT-Raman ve FT-IR incelemeleriyle sepiyolite absorplanan pirazini incelemişlerdir [49]. Kitayama ve Nomura (1995) sepiyolit asidik özelliklerini incelemişlerdir [50].

Alvarez ve arkadaşları (1996) düşük sıcaklık prosesiyle sepiyolit üzerindeki gazlardan sülfürün geri kazanımını çalışmışlardır [51]. Yalçın ve Bozkaya (1996) Türkiye Hekimhan sepiyolitlerinin jeokimyasını incelemişlerdir [52]. Balçi (1996) sepiyolit termal bozunmasını ve değişimlerini incelemiştir [53]. Yariv (1996) organik kirlilikler ve kil mineralleri arasındaki ilişkiyi TG-IR spektroskopisiyle incelemiştir [54].

Kitayama ve arkadaşları (1997) sepiyolit kristal içi kanallarında pirolin polimerizasyonunu çalışmışlardır [55]. Bellmann ve arkadaşları (1997) sepiyolit örneklerinin sağlık ile ilgili özelliklerini incelemişlerdir [56]. Göktaş ve arkadaşları

(1997) sepiyolit in sinterleşme özelliklerini incelemişlerdir [57]. Türker ve arkadaşları (1997) ön-zenginleştirme işlemiyle sepiyolit üzerine adsorplanan Fe ve Pb'nin saptanmasını alevli AAS ile çalışmışlardır [58]. Torropalve ve arkadaşları (1997), reolojik, mekanik, yüzey ve adhezyon özelliklerinden dolayı dolgu maddesi olarak sepiyolit içeren solvent temelli poliüretan yapıştırıcıların karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [59].

Brigatti ve arkadaşları (1998) atık sulardan Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nın uzaklaştırılmasında, sepiyolit in davranışını incelemişlerdir [60]. Myriam ve arkadaşları (1998) asit muamelesi altında sepiyolit in yapısal ve dokusal modifikasyonunu incelemişlerdir [61]. Rytwo ve arkadaşları (1998) deneysel sonuçlar ve model hesaplamalarıyla sepiyolit üzerindeki monovalent organik katyonların adsorpsiyonunu incelemişlerdir [62].



3. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

35-40 yıl öncesine kadar yaygın olmayan eser element analizi çalışmaları, eser elementlerin biyoloji, kimya, jeoloji, oşinografi, tıp, ziraat, elektronik gibi değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmaya başlamıştır.

Eser element konsantrasyonları keyfidir ve kullanılan tekniklerin gelişmesiyle değişmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım 1973 yılında Kaiser [63] tarafından yapılmıştır. Bugün de eser konsantrasyon tanımlanırken, ppm (milyonda kısım) veya ppb (milyarda kısım) yaygın olarak kullanılmaktadır. Minchzewski 1967 yılında kullanım alanlarındaki derişim aralıklarına göre bir sınıflandırma yapmıştır [64].

Eser	% 10^{-1} - 10^{-3}	(Ticari maddelerde)
Mikroeser	% 10^{-4} - 10^{-6}	(Reaktör maddelerinde)
Ultramikroeser	% 10^{-7} - 10^{-9}	(yarı iletkenlerde)
Submikroeser	% 10^{-10} - 10^{-12}	(Radyoaktif kirliliklerde)

Eğer, eser element analizinde ortamın etkisi söz konusu değilse ve eser elementlerin derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise ortam analize uygundur. Birçok durumda matriks eser elementin tayininde olumsuz etki yapar ve arzu edilen doğrulukta sonuçlar alınamaz, bazen tayin bile mümkün olmaz. Eser elementin derişimi de büyük önem taşır. Kullanılan analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin elementlerin derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise ortam analize üzerinde olacak şekilde seçilmek suretiyle alınan sinyalin aletin zemin sinyalinin altında kalmaması sağlanmalıdır.

Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı büyüklükte sinyaller vermesi çok iyi bilinen başka bir eser element analizi problemi olup matriks etkisi olarak bilinir. Bu nedenle standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin benzetilmesi gerekmektedir.

3.1 Zenginleştirme ve Ayırma Yöntemleri

Eser elementlerin analizinde ortaya çıkabilecek bu tür problemlerin giderilmesi için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir [65]. Analiz elementini uygun ortama almak ve deriştirmek için ön deriştirme ve ayırma işlemleri yapılır [2]. Ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasındaki dağılma katsayılarının farklı olmasını esas alır. Tüm ayırma yöntemlerinde iki faz vardır. Bu fazlar, katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklindedir. Ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması söz konusudur. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılıp eser bileşenler çözeltide kalırsa makro-mikro ayırma, eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalırsa mikro-makro ayırma, eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılırsa mikro-mikro ayırma adını alır.

Eser element analizlerinde makro-mikro ayırmaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eserleri de sürükler. Özellikle mikro-makro ayırma en çok kullanılan yöntemdir. AES ve AAS ile analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması, eserlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişimler gibi) varsa zorunludur. Eser element analizlerinde zenginleştirme yöntemleri kullanılarak eser element derişimi arttırıldığından daha iyi bir tayin yapılması sağlanır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı arttırılmış olur. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alınacağından standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Bu da analizin doğruluğunu arttırır. Ayrıca,bozucu etki gösteren matriks uygun matriks ile yer değıştirdiğı için zemin girişimleri azalır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değıerlendirilmesinde eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi önemli bir yer tutar.İdeal bir ayırmada geri kazanma %100 olmalıdır. Fakat, pratikte bu oran her zaman yakalanamayabilir.

3.1.1 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon yöntemi, eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği ve hızlı uygulanabilirliği nedeniyle önemli bir yer tutar.

Genellikle bir faz su diğer faz uygun organik çözücünden ibarettir. Sulu fazdaki eser elementler organik faza çoğunlukla şelatları veya çeşitli iyonik kompleksleri halinde geçerler. Şelat sistemler kararlı olmaları nedeniyle tercih edilirler.

Eser elementler katılan yeni çözücüye geçtiğinde her iki çözücünde de dağılmış olur. Maddenin her iki çözücündeki konsantrasyonu c_1 ve c_2 , dağılma katsayısı D ise

$$D = \frac{c_1}{c_2} \quad (3.1)$$

dir.

Dağılma katsayısına metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık etki eder. Dağılma katsayısı ne kadar büyükse, kantitatif ayırma için gerekli ekstraksiyon sayısı da o kadar küçük olur. Ayrıca az bir çözücü ile birçok ekstraksiyon, çok çözücüyle daha az sayıdaki ekstraksiyondan daha etkilidir.

3.1.2 Elektrolitik Zenginleştirme

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrodun türüne, şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementler; platin, grafit veya cıva katot üzerinde elektrolitik olarak zenginleştirilmek suretiyle matriks elementlerinden ayrılarak tayine hazır hale getirilir [66].

3.1.3 Birlikte Çöktürme

Çöktürme, iyonların ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan kimyasal metotların en eskilerinden biridir. Yöntem, büyük yüzeyli çökelti oluşturarak eser elementlerin bu çökelti yüzeyinde adsorplanmasına dayanır [67].

Kullanılan anorganik çökeltiler sülfürler ve hidroksitle, organik çökeltiler ise şelat kompleksleridir [64].

3.1.4 Buharlaştırma

Analizi yapılacak element uçucu olmadıkça çözücünün buharlaştırılması suretiyle çözeltinin zenginleştirilmesi mümkündür. Esas olarak anorganik eser element analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmesi yaygın değildir. Fakat, kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen elementler için başvuru bazı yöntemler vardır. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Floresans Spektroskopilerinde kullanılan hidrürüne çevirme (As,Sb,Se,Te için) d.c. ark atomik Emisyon Spektroskopisinde kullanılan taşıyıcı distilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemleridir [68].

3.1.5 İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimdeki çözeltilerin kolondan geçirilerek eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan eser elementler, küçük hacimli bir eluent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Elde edilen son hacim buharlaştırma ile de azaltılabilir. Bu yolla başlangıç konsantrasyonu 10^3 - 10^5 kat arttırılmış olur. Kullanılan analiz yöntemi için sınır derişimi 10^{-6} M bile olsa bu şekilde 10^{-9} - 10^{-11} M gibi ultra eser ve submikro eser derişimindeki elementler tayin edilebilir.

İyon değiştirme yöntemi statik ve dinamik olarak uygulanabilir. Statik uygulamada membranlar, dinamik uygulamada ise kolonlar uygulanır [69,2,65]. Bu yöntemde eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi ve hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır. İyon değiştirici olarak anorganik ve organik iyon değiştirici maddeler kullanılabilir. Yalnız çözelti ortamında çözünmemesi gerekmektedir. Asırlardır kullanılan killer ve zeolitler anorganik iyon değiştiriciler; reçineler ise organik iyon değiştiriciler olarak bilinmektedir.

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) genellikle metal olan elementlerin miktar analizleri için kullanılan, elektromagnetik ışının atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir metoddur [74].

Kuantum teorisine göre, h enerjili bir foton bir atom tarafından absorplanırsa, atomun kararlı temel düzeydeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız, uyarılmış düzeye geçer. Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı,

$$E_0 - E_i = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.1)$$

olur. Burada,

E_i = Uyarılmış düzeyin enerjisi

E_0 = Temel düzeyin enerjisi

h = Planck sabiti

c = Işık hızı

λ = Absorplanan ışığın dalga boyudur.

Eğer atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarılırsa daha sonra absorplanan enerji bir emisyon spektrumu olarak salıverilir, ışın ile uyarılırsa sadece belli enerjideki yani belli dalga boyundaki ışınlar absorplanır. Bu şekilde absorplanmış enerji floresans spektrumu şeklinde salıverilir.

Bir atom sadece tek bir uyarılmış durumda varolabilirse o zaman sadece tek bir emisyon, absorpsiyon ya da floresans hattı görülür. Ancak deneysel olarak spektrumlarda birden fazla hat gözlenir.

Onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılar ve kristaller üzerinde ışığın absorpsiyonu Lambert-Beer eşitliği ile verilmiştir:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k.c.d \quad (4.2)$$

Burada,

A = Absorbans

I_0 = Gelen ışığın şiddeti

I = Çıkan ışığın şiddeti

k = Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit)

d = Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c = Absorpsiyon maddesinin konsantrasyonu
gösterir.

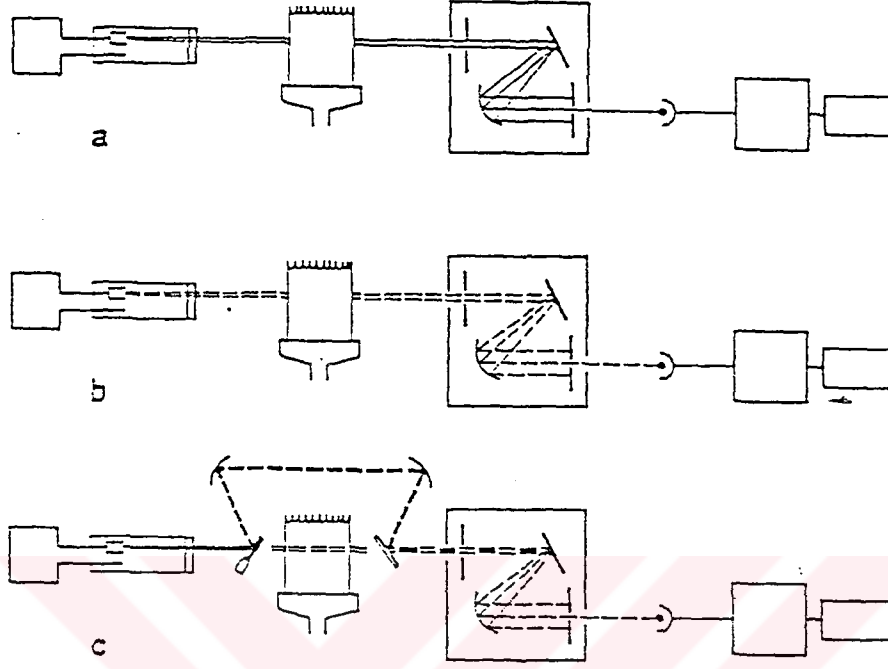
Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi güneş ışınının gözlenmesiyle yakından ilgilidir. 1802 yılında Wollastone güneş spektrumundaki siyah hatların varlığını keşfetmiştir. 1820 yılında Brewster siyah hatlara güneş atmosferindeki absorpsiyonun neden olduğunu belirtmiştir. Bunu Kirchhoff ve Bunsen de alkali ve toprak alkali metallerin spektrumları ile ilgili sistematik çalışmaları sırasında kanıtlamışlar, alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermişlerdir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin asıl doğuş yılı 1955'dir. Milatz, Alkamade [71,72] ve Walsh [73] birbirinden habersiz olarak aynı yılda atomik absorpsiyon spektrometreyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir.

4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin en önemli kısımları, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından

ayrıldığı monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör ve kaydedicidir [84]. Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan üç değişik tür spektrofotometre şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

a) Tek ışık yollu doğru akım (d.c.) Spektrofotometresi: Bu sistemde ışık kaynağından ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve dedektörde bir doğru akım oluşturur.

b) Işık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak dedektöre ulaşır. Kesikli ışık dedektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, alternatif akımlı (a.c.) spektrofotometre denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir. Böylece, atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır.

c) Çift ışık yollu alternatif akımlı (a.c.) sistem: Burada kullanılan ışık dilici (chopper), ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir. Bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör ardarda gelen bu sinyallerin oranını ölçer. Her iki ışık da aynı ışık kaynağından gelir, aynı monokromatörden geçer, aynı alıcı tarafından alınıp aynı elektroniklerle yükseltgenir. Bu nedenle,

lambda emisyonunda, alıcı duyarlılığında veya yükseltilmesindeki herhangi bir değişiklik pay ve paydayı aynı oranda etkileyeceğinden absorbans kararlılığı tek ışık yollu spektrofotometrelerden çok daha iyidir.

4.1.1 Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır [70]. Bu yüzden, sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları; oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, buhar boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır.

Oyuk Katot Lambaları(HCL), olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmiştir. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda lambanın emisyon şiddetinin azalması sonucu gözlenebilme sınırının büyümesidir.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL), olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmişlerdir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki kuartz bir tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasında 200 Watt'lık bir güçle ısıtılabilir.

Buhar Boşalım Lambaları, cıva, talyum, çinko ve alkali metaller gibi oldukça kolay buharlaşan metallerin tayininde ucuz olmaları ve yüksek ışık şiddeti vermeleri nedeniyle tercih edilirler. Analiz elementini içeren bir buhardan elektrik akımının geçmesiyle ısıtılabilir. Normal çalışma şartlarında yüksek atom konsantrasyonlarında self absorpsiyon ve self reversal nedeniyle güçlü bir hat

genişlemesinin olması bu lambaların dezavantajıdır. Cıva için yapılan buhar boşalım lambalarındaki buharın basıncı o kadar yüksektir ki yayılan ışık tamamen absorplanır ve duyarlılık çok düşük olduğundan AAS ölçümleri için pek uygun değildir [75]. Self reversal'in azaltılması amacıyla akım küçültülebilir. Fakat, bu da lambanın kararlılığını azaltır.

Alev'in ışık kaynağı olarak kullanılması, ucuzluğu, evrensel olması ve istenen özelliklere göre ayarlanabilir olması nedeniyle avantajlı, kararsız oluşu, emisyon şiddetinin zayıf olması, optimum koşullarda emisyon ve absorpsiyon hat genişliklerinin aynı olması nedeniyle de dezavantajlıdır.

Sürekli Işık Kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları), Atomik Absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Kararlılıkları iyidir ve geniş bir dalgaboyu aralığında ışıma yaptıklarından her element için ayrı bir ayrı bir lamba gerekmez. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaptıklarından, sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalgaboyu aralığındaki ışımanın atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir.

4.1.2 Atomlaştırıcılar

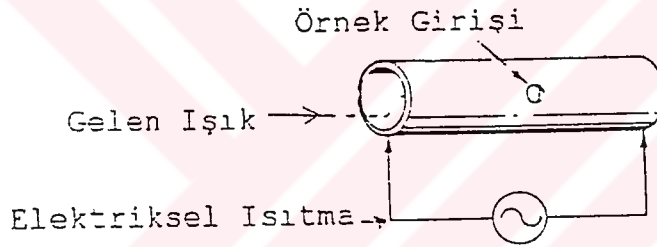
Absorpsiyon hücresi olarak da bilinen atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS'de analizin başarısı atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları ikiye ayırmak mümkündür. Bunlar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılardır.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisletirici ile püskürtülür. İlk önce çözücü buharlaşır. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO_2 , CO , H_2O , H_2 , NO , N_2 gibi bir çok yanma ürünleri oluşacağından alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

AAS'de atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan elektrotermal

fırınlardır [70]. Isıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Çok küçük örnek hacimlerinde (5-50 μ l) çalışılabilirler ve aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek olan sıvıların analizi yapılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresi fazla olduğundan duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır

İlk kez L'vov tarafından önerilen düzenekte örnek çözelti fırına yerleştirildikten sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır [74]. AAS'de en çok kullanılan atomlaştırıcı türü Massmann grafit fırınıdır. Bu atomlaştırıcı uçlarına uygulanan düşük gerilimle (10 V) ve yüksek akımla (500 A) ısıtılır ve böylece atomlaştırıcı istenen sıcaklığa getirilerek, çalışılan elementin atomlaşması için gereken sıcaklık elde edilir. Örnek çözeltisi Şekil 4.2'de görüldüğü gibi küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile atomlaşması sağlanır.



Şekil 4.2 Elektrotermal Atomlaştırıcı

Isıtma programında kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın çözücünün kaynama noktasının biraz üzerindeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık 110 $^{\circ}$ C'dir. Külleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir. Çünkü, sıcaklığın fazla artırılması tayin edilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350-1250 $^{\circ}$ C arasında seçilir. Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edildiği sıcaklıkta (2000-3000 $^{\circ}$ C) tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Grafit tüpten geçen gaz akışı kesilerek atomların ışık yolunda

daha uzun süre kalmaları sağlanır. Sinyaller bir yazıcı ile alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Temizleme basamağında ise, sıcaklık maksimum değerine çıkarılarak fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır. En son basamakta da grafit fırın oda sıcaklığına soğutulur.

4.1.3 Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağında gelen polikromatik ışıktan tek bir dalgaboyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıktan enerjinin sadece bir kısmını absorplaması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS’de bu o kadar önemli değildir. AAS’de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün altında değerlerdir. Monokromatörün, incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir.

4.1.4 Dedektörler

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar. Dedektörün ışığa karşı duyarlı olması ışık şiddeti ile doğru orantılı sinyal üretmesi, bu sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektrikselsinyalinin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. AAS’de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır.

4.2 Girişimler

AAS’de de, diğer yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre girişimlerle karşılaşılabilir. Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına girişim denir.

4.2.1 Spektral Girişimler

Tayini yapılan elementin absorpsiyon yaptığı dalga boyunun, ortamda bulunan diğer element veya moleküllerin absorpsiyon yaptıkları dalgaboyları ile çakışması veya ışık kaynağından gelen ışığın ortamdaki buharlaşmamış partiküller tarafından saçılması olayları sonucu oluşur. Elementlerin rezonans hatlarının çakışması olayı kullanılan monokromatörlerin, dalgaboyundaki küçük farklılıkları ayırt edebilmelerinden dolayı çok az rastlanan bir durumdur.

Spektral girişimlerin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; ift hat yöntemi, sürekli ışık kaynaklarının kullanımı ve zeeman zemin düzeltme yöntemi gibi aletsel yöntemlerdir. Ayırma yöntemleri kullanılarak da kimyasal olarak da yok edilebilirler.

4.2.2 Spektral Olmayan Girişimler

Kimyasal Girişimler, atomlaştırmada oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırmalarda analizi yapılacak elementin, oksijen ile tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına dolayısıyla absorban değerinin gerekenden daha küçük okunmasına neden olur. Bunu önlemek için ortama girişime eden olan madde ile daha kararlı bir bileşik yapan madde eklenir.

Fiziksel Girişimler, analizi yapılacak maddenin ve standardın viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk, difüzyon gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından doğar. Örnek ve standart çözeltilerinin özellikleri birbirlerine benzetilerek fiziksel girişimler giderilebilirler.

İyonlaşma Girişimleri, atomlaştırmadaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma enerjisine daha küçük başka bir elementin eklenmesi uygun bir çözümdür.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bakır (II), Kobalt (II), Nikel (II)'nin 1000 mg/l'lik standart stok çözeltileri Titrisol konsantresinden (Merck), referans çözeltiler de bu standart çözeltiden deiyonize su ile seyreltilerek günlük olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Tampon çözeltiler ise uygun oranlarda hidrojenklorür-potasyumklorür (pH 2 için), hidrojenklorür-potasyumhidrojenftalat (pH 3 için), sodyumhidroksit-potasyumhidrojenfosfat (pH 4 ve 5 için), sodyumhidroksit-potasyumhidrojenfosfat (pH 6 ve 7 için), sodyumhidroksit-borikasit-potasyumklorür (pH 8 ve 9 için) karıştırılarak hazırlandı. Bütün reaktifler analitik düzeydedir ve pH kontrolleri pH-metre ile yapılmıştır.

5.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

Eser element ölçümleri Perkin Elmer Zeemann 3030 HGA-600 Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde yapılmıştır. Kullanılan aletsel parametreler şöyledir,

Element	Yarık (nm)	Dalga Boyu (nm)	Akım (mA)
Cu	0.7	324.8	25
Co	0.2	242.5	30
Ni	0.2	232.0	30

Ölçüm sırasındaki sıcaklık-zaman programı aşağıdaki gibi ayarlanmıştır.

Basamak	Sıcaklık °C	Çıkış Sn	Kalma Sn	Gaz Akışı ml /dk	Okuma
1.	110	10	15	300	
2.	160	5	10	300	
3.	500	10	15	300	
4.	2500	0	5	0	*
5.	2600	5	5	300	
6.	20	10	5	300	

Çalkalama metodunda, sepiyolit çözeltinin temasını sağlamak için 250 rpm devirli çalkalayıcı kullanılmıştır.

Örneklerin toz difraksiyonu çekimleri, Philips 1140 Model Difraktometre cihazı ile, Ni filtreli $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak 20 mA, 40 kV şartlarında gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit örneklerinden normal, etilen glikollü ve 550 °C’de 3 saat ısıtılmış örneklerin XRD kayıtları alınmıştır.

Sonuçlar Şekil A.13-A.16 ‘da verilmiştir.

5.3 Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması

1 (kahverengi ve tabakalı sepiyolit), 2 (kahverengi ve tabakalı sepiyolit) ve 3 (beyaz ve yumrulu sepiyolit) nolu sepiyolit örnekleri agat havanda dövülmüş ve 100 Mesh’lik elekten elenip elek altı kullanıldıktan sonra 1 N HNO_3 ile karıştırılmıştır. Bu asitli sepiyolit örnekleri süzölmüş ve süzüntünün pH’sı nötral olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır ve elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu şekilde temizlenmiş sepiyolit örnekleri üzerinde eser elementleri tayin etmek için Batch (çalkalama) yöntemi uygulanmıştır. Sepiyoliti ısıyla muamele etmek için ikinci bir deney olarak, sepiyolit örnekleri 220 °C’lik etüvde 2 saat bekletilerek ısıtılmış ve bu örnekler desikatörde soğutulduktan sonra kullanılmıştır. Isıtılmış sepiyolitler üzerinde eser elementleri tayin etmek için yine Batch (çalkalama) yöntemi uygulanmıştır.

5.4 Kullanılan Yöntem

Çalışmada 1,2,3 nolu sepiyolitler örneklerinin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin konsantrasyonlarının tayinleri için “Batch (çalkalama)” yöntemi kullanılmıştır.

5.4.1 Batch (Çalkalama) Yöntemi

10 ml 0.1 ppm Cu, Co ve Ni içeren referans çözeltiye 10 ml pH'sı 2-9 arasındaki tamponlardan ilave edilmiş ve pH-metre ile kontrol edilmiştir. 0.1g Sepiyolit bu çözeltinin 20 ml'si ile oda sıcaklığında, dakikada 250 devir hızla, elektrikli çalkalayıcıda 30 dakika çalkalanmıştır. Ölçümler ilk süzöntü çözeltisinden yapılmıştır. Sonuçlar şekil A.1, A.3, A.5, A.7, A.9, A.11'de gösterilmiştir. Elementlerin ayırma ve önzenginleştirilmesi işlemi için en iyi ortam bazik bölge olarak seçilmiştir.

pH 9'da, oda sıcaklığında, dakikada 250 devir hızla elektrikli çalkalayıcıda 0-45 dakika arasında çalkalanarak, çalkalama süreleri denenmiş ve elementlerin adsorpsiyonu için gerekli minimum süre bulunmuştur. Sonuçlar şekil A.2, A.4, A.6, A.8, A.10'da gösterilmiştir.

Çalkalama yönteminde en son deney olarak sepiyolit maksimum metal tutma kapasitesi tayini için pH 9'da optimum çalkalama sürelerinde, 20 ml 100 ppm Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} çözeltisi 0.1g sepiyolit ile çalkalanmıştır. Bakır (II) için maksimum kapasite 0.029 mmol /0.1g sepiyolit, Kobalt (II) için 0.029 mmol / 0.1g sepiyolit ve nikel(II) için de 0.024 mmol /0.1g sepiyolit olarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Eskişehir-Sivrihisar civarında bulunan Sepiyolit kil yatağından alınan ikisi tabakalı kahverengi, biri yumrulu beyaz üç Sepiyolit örneğinin yapılarını aydınlatmak için XRD analizleri yapılmış ve bu örneklerin metallerle adsorban özellikleri Batch (çalkalama) deneyleri ile araştırılmıştır. Ayrıca kapasite deneyleri de yapılmıştır.

XRD sonuçlarına göre tabakalı kahverengi örneklerin, yumrulu beyaz örnekten daha iyi kristallendiği, etilen glikollü çekimlerde sepiyolit örneklerinin şişme göstermediği ve 550 °C'de 3 saat bekletildikten sonra yapılan çekimlerde de sepiyolit yapısının bozulduğu ispatlanmıştır .

Batch (çalkalama) yönteminde 0.1 g sepiyolit örnekleri (ısıtılmamış ve 220 °C'lik etüvde 2 saat bekletilerek ısıtılmış) 0.1 ppm eser element içeren 20 ml çözelti ile oda sıcaklığında, dakikada 250 devir hızla, 30 dakika çalkalanmış ve çözeltiler süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntüdeki eser element konsantrasyonu GFAAS ile ölçülerek, çeşitli deneysel parametrelerdeki adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca, 0.1 g sepiyolit örneklerine optimum şartlarda (uygun pH ve uygun çalkalama süresi) 20 ml 100 ppm metal çözeltisi (bakır, nikel veya kobalt) ilave edilmiş ve süzöntüden maksimum metal kapasitesi hesaplanmıştır.

Şekil A.1'de 1 nolu örnek için çizilen pH'a karşı yüzde adsorpsiyon grafiğinde, pH 7'de bakır adsorpsiyonu % 95 , nikel adsorpsiyonu % 77, kobalt adsorpsiyonu % 51 olmuştur. Elde edilen adsorpsiyon değerleri pH 9 'da bakır için % 77, kobalt için % 61 ve nikel için % 71 'dir. 1 nolu örnek için pH 9'da ikinci deney olarak yüzde adsorpsiyonun çalkalama süresine etkisi Şekil A.2 'de incelendiğinde bakır için 30 dakikalık çalkalama süresi değişmezken, kobalt için 5 dakikalık çalkalama süresinde adsorpsiyon % 100'e ulaşmış, nikel için ise 20 dakikalık çalkalama süresi sonunda adsorpsiyon yüzdesi %100 olmuştur. Şekil A.3'de ısıtılmış 1 nolu sepiyolit örneği için değişik pH'ların adsorpsiyona etkisi görülmektedir.

Bu grafikte pH 6'dan itibaren bakır ve nikel ısıtılmış 1 nolu örneğe tamamen adsorplanmış, kobalt ise pH 6 ve 7'de % 100 adsorpsiyon göstermiştir. Isıtılmış 1 nolu örnek için pH 9'da değişik çalkalama sürelerinde adsorpsiyon yüzdeleri bulunmuştur (Şekil A.4). Buna göre nikelin 5 dakikalık çalkalama süresi sonunda adsorpsiyon yüzdesi % 91, 20 dakikalık çalkalama süresi sonunda kobaltın adsorpsiyon yüzdesi % 100 olmuştur.

Şekil A.5'de 2 nolu örnek için çizilen pH'a karşı yüzde adsorpsiyon grafiğinde; pH 6'dan 9'a kadar bakır elementinin tamamı adsorplanırken, kobalt pH 6 ve 7'de, nikel ise pH 9'da % 100 adsorpsiyon göstermiştir. Şekil A.6'da görüldüğü gibi; pH 9'da bakır 30 dakika, kobalt 5 dakika çalkalanarak % 100 adsorpsiyon göstermiş ; pH 9'da nikel ise 5 dakikalık çalkalama süresi sonunda % 82 'lik bir adsorpsiyon göstermiştir. Isıtılmış 2 nolu sepiyolit örneği için yapılan deneylerin sonuçları Şekil A.7 ve Şekil A.8'de görülmektedir.Şekil A.7'ye göre bakır pH 6'dan, nikel pH 7'den sonra yüzde yüz adsorplanırken, kobalt pH 9'da en fazla % 83 adsorplanmıştır. Şekil A.8 'den görüleceği gibi, % 100 adsorpsiyonda bakır için çalkalama süresi değeri değişmezken, kobaltın 15 dakikalık çalkalama süresi sonunda, nikelin ise ancak 45 dakikalık çalkalama süresi sonunda adsorpsiyon yüzdesi %100 olmuştur.

3 nolu örnek ve onun ısıtılmasıyla yapılan deneylerin sonuçları Şekil A.9, Şekil A.10, Şekil A.11 ve Şekil A.12'de görülmektedir. Isıtılmamış örnekte, pH 9'da bakırın adsorpsiyonu % 81'ken bu değer, ısıtılmış örnekte %85'e çıkmıştır. Şekil A.9'da görüldüğü gibi; Kobalt için ısıtılmamış örnekte pH 8'deki adsorpsiyon yüzdesi % 35'ken Şekil A.10'dan da görüleceği gibi aynı pH'ta ısıtılmış örnek için bu değer % 47 olmuştur. Yine aynı pH'ta ısıtılmamış örnekteki nikelin adsorpsiyonu % 43, ısıtılmış olanda bu değer % 57'ye yükselmiştir. Şekil A.10 ve Şekil A.12 'de ısıtılmış ve ısıtılmamış 3 nolu örnek için değişen çalkalama sürelerine karşı yüzde adsorpsiyon grafikleri görülmektedir. Isıtılmamış 3 nolu örneğinin 5 dakikalık çalkalanmasıyla bakır ve kobalt için yüzde yüzlük adsorpsiyona ulaşılırken; nikel için ise ancak 45 dakikalık çalkalama süresi sonunda %97'lik bir adsorpsiyon bulunmuştur.

Örneklere kapasite deneyleri yapılmış ve maksimum kapasite; bakır için 0.029 mmol/ 0.1g sepiyolit, nikel için 0.024 mmol/ 0.1g sepiyolit ve kobalt için 0.029 mmol/ 0.1g sepiyolit olarak bulunmuştur.

Sepiyolit örneklerinin adsorpsiyonu; adsorbe olan metalin cinsine, konsantrasyonuna, ortamın pH'sına ve çalkalama süresine bağlı olarak değişmektedir. Sonuçta bakır metalinin adsorpsiyon yüzdesi ısıtılmış 1 nolu, ısıtılmamış ve ısıtılmış 2 nolu örnekte pH 6-9 arasında, ısıtılmamış 3 nolu örnekte pH 8'de %100 olmuştur. Nikel metalinin adsorpsiyon yüzdesi ısıtılmış 1 nolu örnekte pH 6-9 arasında, ısıtılmamış 2 nolu örnekte pH 9'da ve ısıtılmış 2 nolu örneğin pH 9'da 45 dakika çalkalanmasıyla yüzde yüz adsorpsiyona ulaşılmıştır. Kobalt metalinin yüzde yüz adsorplanması için ısıtılmış 1 nolu, ısıtılmamış 2 nolu, ısıtılmış 2 nolu örnekler uygundur. Kobalt için çalkalama süresi parametreleri değiştirilerek de yüzde yüz adsorpsiyon değerlerine ulaşılabilir.

Tabakalı kahverengi sepiyolitlerin kimyasal yapısı, yumrulu beyaz sepiyolitlerin kimyasal yapısından farklıdır. Bu farklılık adsorpsiyon yüzdesini değiştirmektedir.

Sepiyolitin şişme göstermeyip kolonu tıkamasından dolayı kolon yöntemi uygulanamamıştır.

Endüstri atıklarının çoğu asidik özellik gösterdiğinden düşük pH'lardaki adsorpsiyon önemlidir. Sepiyolitin asidik ortamdaki adsorpsiyonları Tabakalı kahverengi (ısıtılmış ve ısıtılmamış) örneklerdeki bakır, nikel, kobalt, adsorpsiyon yüzdeleri, sırayla, % 0-87, % 11-89, % 19-80 arasında; yumrulu beyaz örnekteki (ısıtılmış ve ısıtılmamış) adsorpsiyon yüzdeleri ise % 0-50, % 20-49, %0-37 arasındadır. Sonuçlardan görüldüğü gibi asidik ortamda, kahverengi sepiyolitler adsorban olarak kullanılabilir.

Yapılan literatür çalışmasında, çeşitli sepiyolit türlerinin bakır, nikel, kobaltın zenginleştirme ve ayrılmasında kullanımı amacını inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Çoban, F. ve Ece, I.**, 1990. Eskişehir Bölgesindeki Tabakalı ve Yumrulu Sepiyolit Yataklarının Oluşumu, Beyaz Altın Kongresi, Eskişehir.
- [2] **Vandecasteele, C. and Block, C.B.**, 1993. Modern Methods Trace Element Determination, John Wiley and Sons, England.
- [3] **Brindley, G.W. and Pedro, G.**, 1972. Report of The AIPEA Nomenclature Committee AIPED, Newsletter.
- [4] **Gençoğlu, H.**, 1996. Eskişehir-Sivrihisar-Oğlakçı Köyü ÖIR: 5877 Nolu Sepiyolit Sahasına ait Maden Jeolojisi Raporu.
- [5] **Çoban, F.**, 1993. Kayakent (Eskişehir) Yöresinin Jeolojisi ve Bölgedeki Tabakalı Sepiyolitlerin Mineralojik İncelenmesi, A.Suat Erk Jeoloji Sempozyumu Bildirileri, 283-289.
- [6] **Brindley, G.W.**, 1984. Order-Disorder in Clay Mineral Structures Crystal Structure of Clay Mineral and Their X-Ray Identification, 125-195, G.W., Brindley & G., Brown (edited), Mineralogical Society, London.
- [7] **Brindley, G.W.**, 1959. X-Ray Diffraction Data for Sepiolite, American Mineralogist, 44, 495-500.
- [8] **Sevinçtav, S., Günay, E., Günay, V.**, 1996. Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin Karakterizasyonu.
- [9] **Fukushima, Y. and Shimosaka, K.**, 1978. Sepiolite Deposit in Central Anatolia Turkey, Kil Kongresi Tebliği.
- [10] **Brauner, K. and Preisinger, A.**, 1956. Teschermarks Min. Petr. Mitt. 6, 120-140.
- [11] **Uz, B., Köklü, Ü. ve Çoban, F.**, 1989. Yenidoğan Köyü (Sivrihisar –Eskişehir) civarı Sepiyolit Kollarının Mineralojik ve Kimyasal Özelliklerine Yeni Yaklaşımlar, İ.T.Ü. Dergisi, 47, 4
- [12] **Singer, A. and Gallan, E.**, 1984. Palygorskite-Sepiolite, Occurrences Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, 37, Elsevier Publ.
- [13] **Hernandez, P., Garcia, S. and Hernandez, L.**, 1992. Voltammetric Use of a Graphite Electrode Modified with OV-17 Silicone for the Determination of Organic-Compounds, Analytica Chimica Acta, 259, 325-331.

- [14] **Corma, A. and Mocholi, FA.,** 1992. New Silica-Alumina Magnesia for Active Matrix and its Possibilities as a Basic Nitrogen Passivating Compound, *Applied Catalysis A-General*, 84, 31-46.
- [15] **Balaguer, MD., Vicent, MT. and Paris, JM.,** 1992. Anaerobic Fluidized-Bed Reactor with Sepiolite as Support for Anaerobic Treatment of Vinasse, *Biotechnology Letters*, 14, 433-438.
- [16] **Tortuero, F.,** 1992. Biological Chick Procedure to Determine Fluoride Availability in Sepiolite, *British Poultry Science*, 33, 1077-1084.
- [17] **Rodrigo, MT. and Mendioroz, S.,** 1992. Pulse-Response Chromatographic Method as a Technique for Determining the Selectivity of Polyunsaturated Acids in Hydrogenation, *Chromatographia*, 34, 479-482.
- [18] **Kou, MRS., etc.,** 1992. Naturally-Occurring Silicates as Carriers for Copper-Catalysts Used in Methanol Conversion, *Clays and Clay Minerals*, 40, 167-174.
- [19] **Aznar, AJ., etc.,** 1992. Adsorption of Methylene Blue on Sepiolite Gels- Spectroscopic and Rheological Studies, *Clay Minerals*, 27, 101-108.
- [20] **Shuali, U., etc.,** 1991. Thermal-Analysis of Pyridine-Treated Sepiolite and Palygorskite, *Clay Minerals*, 26, 497-506.
- [21] **Aznar, AJ., Sanz, J. and Ruizhitzky, E.,** 1992. Mechanism of the Grafting of Organosilanes on Mineral Surfaces 4 Phenyl derivatives of Sepiolite and Poly (Organosiloxanes), *Colloid and Polymer Science*, 270, 165-176.
- [22] **Sawula, G., and Martins, E.,** 1991. Major Ion Chemistry of the Lower Boro River, Okavango Delta, Botswana, *Freshwater Biology*, 26, 481-493.
- [23] **Rodrigo, MT. and Mendioroz, S.,** 1992. A New Catalyst for the Selective Hydrogenation of Sunflower Seed Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69, 802-805.
- [24] **Boki, K., etc.,** 1992. Bleaching of Alkali-Refined Vegetable-Oils with Clay-Minerals, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69, 232-236.
- [25] **Ueda, H. and Hamayoshi, M.,** 1992. Sepiolite as a Deodorant Material-An ESR Study of its Properties, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 27, 4997-5002.
- [26] **Borja, R., etc.,** 1992. Enhancement of the Anaerobic-Digestion of Olive Mill Waste-Water by the Removal of Phenolic Inhibitors, *Process Biochemistry*, 27, 231-237.

- [27] **Delhoyo, C. and Rives, V.**, 1992. Electronic-Spectra of N-Methyl 8-Hydroxy Quinoline Methyl Sulfate Adsorbed on Sepiolite, *Spectroscopy Letters*, 25, 971-980.
- [28] **Garcia, AV., etc.**, 1992. Adsorption of Meta-Phenylenediamine from Aqueous-Solution on Activated Sepiolite, *Anales De Quimica*, 88, 62-65.
- [29] **Corma, A. and Martinaranda, RM.**, 1993. Application of Solid Base Catalysts in the Preparation of Prepolymers by Condensation of Ketones and Malononitrile, *Applied Catalysis A-General*, 105, 271-279.
- [30] **Corma, A., etc.**, 1993. Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Supported on Magnesium Silicates, *Applied Catalysis A-General*, 97, 159-175.
- [31] **Bernal, MP. and Lopezreal, JM.**, 1993. Natural Zeolites and Sepiolite as Ammonium and Ammonia Adsorbent Materials, *Bioresource Technology*, 43, 27-33.
- [32] **Schell, TC., etc.**, 1993. Effectiveness of Different Types of Clay for Reducing the Detrimental Effects of Aflatoxin-Contaminated Diets on Performance and Serum Profiles of Weanling Pigs, *Journal of Animal Science*, 71, 1226-1231.
- [33] **Sugiura, M. and Fukumoto, K.**, 1993. Removal of Aldehydes by Amino-Acids and Their Salts in Ambient Air, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57, 57-63.
- [34] **Akyuz, S., Akyuz, T. and Davies, JED.**, 1993. A Vibrational Spectroscopic Study of the Adsorption of 4,4-Bipyridyl by Sepiolite and Smectite Group Clay-Minerals from Anatolia (Turkey), *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 15, 105-119.
- [35] **Avila, P., etc.**, 1993. Influence of the Binder on the Properties of Catalysts Based on Titanium Vanadium-Oxides, *Journal of Materials Science*, 28, 4113-4118.
- [36] **Akyuz, S., Akyuz, T. and Davies, JED.**, 1993. An FT-IR Spectroscopic Investigation of the Adsorption of Benzidine by Sepiolite from Eskisehir (Turkey), *Journal of Molecular structure*, 293, 279-282.
- [37] **Borja, R., etc.**, 1993. Kinetic Study of Anaerobic-Digestion of Wine Distillery Waste-Water, *Process Biochemistry*, 28, 83-90.
- [38] **Aramendia, MA., etc.**, 1994. Sepiolites as Supports for Pd Catalysts Used in Organic-Reduction Processes, *Journal of Molecular Catalysis*, 94, 131-147.
- [39] **Anderson, JA., etc.**, 1994. Hydrogenation of Styrene over Nickel Sepiolite Catalysts, *Applied Catalysis A-General*, 113, 75-88.

- [40] **Borja, R. and Banks, C.J.**, 1994. Kinetic Study of Anaerobic-Digestion of Fruit-Processing Waste-Water in Immobilized-Cell Bioreactors, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 20, 79-92.
- [41] **Ece, Ol. and Çoban, F.**, 1994. Geology, Occurrence, and Genesis of-Eskisehir-Sepiolites, Turkey, *Clays and Clay Minerals*, 42, 81-92.
- [42] **Rodriguez, MAV., Gonzalez, JDL. and Munoz, MAB.**, 1994. Acid Activation of a Spanish Sepiolite-Physicochemical Characterization, Free Silica Content and Surface-Area of Products Obtained, *Clay Minerals*, 29, 361-367.
- [43] **Perezrodriguez, JL. and Galan, E.**, 1994. Determination of Impurity in Sepiolite by Thermal-Analysis, 42, 131-141.
- [44] **Bautista, FM., etc.**, 1993. Selective Hydrogenation of Fatty-Acid Ethyl-Esters on Sepiolite-Supported Ni and Ni-Cu Catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 78, 227-234.
- [45] **Hibino, T., etc.**, 1995. Model Calculation of Sepiolite Surface-Areas, *Clays and Clay Minerals*, 43, 391-396.
- [46] **Angulo, E., Brufau, J. and Estevegarcia, E.**, 1995. Effect of Sepiolite on Pellet Durability in Feeds Differing in Fat and Fiber Content, *Animal Feed Science and Technology*, 53, 233-241.
- [47] **Odenbrand, CUL., etc.**, 1994. Kinetic Study of the Selective Reduction of Nitric-Oxide over Vanadia-Tungsta-Titania Sepiolite Catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental*, 5, 117-131.
- [48] **Gruver, V., Sun, A. and Fripiat, JJ.**, 1995. Catalytic Properties of Aluminated Sepiolite in Ethanol Conversion, *Catalysis Letters*, 34, 359-364.
- [49] **Akyuz, S., Akyuz, T. and Davies, JED.**, 1994. Adsorption of 2.2-Bipyridyl Onto Sepiolit, Attapulgit and Smectite Group Clay-Minerals from Anatolia-The FT-IR and FT-Raman Spectra of Surface and Intercalated Species, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 18, 123-135.
- [50] **Kitayama, Y. and Nomura, M.**, 1994. Acidic Properties of Sepiolite, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 90, 245-250.
- [51] **Alvarez, E., etc.**, 1996. Sulfur Recovery from Sour Gas by Using a Modified Low-Temperature Claus Process on Sepiolite, *Applied Catalysis B-Environmental*, 9, 179-199.
- [52] **Yalçın, H. and Bozkaya, O.**, 1995. Sepiolite-Palygorskite from the Hekimhan Region (Turkey), *Clays and Clay Minerals*, 43, 705-717.

- [53] **Balci, S.**, 1996. Thermal-Decomposition of Sepiolite and Variations in Pore Structure with and Without Acid Pretreatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 72-78.
- [54] **Yariv, S.**, 1996. Thermo-Ir-Spectroscopy Analysis of the Interactions Between Organic Pollutants and Clay-Minerals, *Thermochimica Acta*, 274, 1-35.
- [55] **Kitayama, Y., etc.**, 1997. Polymerization of Pyrrole in Intracrystalline Tunnels of Sepiolite, *Applied Surface Science*, 121, 331-334.
- [56] **Bellmann, B., Muhle, H. and Ernst, H.**, 1997. Investigations on Health-Related Properties of 2 Sepiolite Samples, Loanacocano on Imhomanac L-Beall, 105, 1049-1052.
- [57] **Göktaş, AA., Mısırlı, Z. and Baykara, T.**, 1997. Sintering Behavior of Sepiolite, *Be-M Ophaogy*, 23, 305-311.
- [58] **Türker, AR., Bag, H. and Erdoğan, B.**, 1997. Determination of Iron and Lead by Flame Atomic-Absorption Spectrometry After Preconcentration with Sepiolite, *Fresenius J Anal Chem*, 357, 351-353.
- [59] **Torropalau, A., etc.**, 1997. Characterization of Solvent-Based Polyurethane Adhesives Containing Sepiolite as a Filler-Rheological, Mechanical, Surface, and Adhesion Properties, *Canscs*, 11, 247-262.
- [60] **Brigatti, MF., etc.**, 1998. Behavior of Sepiolite in Co^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} Removal from a Simulated Pollutant Solution, *Annali di Chimica*, 88, 7-8.
- [61] **Myriam, M., Suarez, M. and Martinpozes, JM.**, 1998. Structural and Textural Modifications of Palygorskite and Sepiolite under Acid Treatment, *Clays and Clay*, 46, 3.
- [62] **Rytwo, G., etc.**, 1998. Adsorption of Monovalent Organic Cations on Sepiolite-Experimental Results and Model-Calculations, *Clays and Clay Minerals*, 46, 3.
- [63] **Kaiser, H.**, Guiding Concept Relating to Trace Analysis.
- [64] **Minczewski, J.**, 1967. Cf. Trace Characterisation Washington D.C., 385.
- [65] **Marshaal, M.A. and Mottola, H.A.**, 1985. *Anal. Chem.*, 57, 3, 729.
- [66] **Tölg, G.**, 1972. *Talanta*, 19, 1489.
- [67] **Xiao-Quan, S., Jun, T. and Guang Guo, X.**, 1988. *J. Anal. At. Spectrum*, 3, 259.
- [68] **Boumans, P.W.J.M.**, 1966. *Theory of Spectrochemical Excitation*, Plenum Press.

- [69] **Tissue, T., Seils, C. and Keel, T.T.**, 1985. Anal. Chem., 57, 82.
- [70] **Welz, B.**, 1985. Atomic Absorption Spektrometry, Second Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 19-349.
- [71] **Pashem, A.**, 1916. Physic, 50, 901.
- [72] **Jones, W.G. and Walsh, A.**, 1960. Spectrochim, Acta, 16, 249.
- [73] **Russell, B.J. and Walsh, A.**, 1959. Spectrochim, Acta, 10, 883.
- [74] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64.
- [75] **Trent, D.J., Manning, D.C. and Slavin, W.**, 1965. At. At. Absorption Newlett, 4, 335.

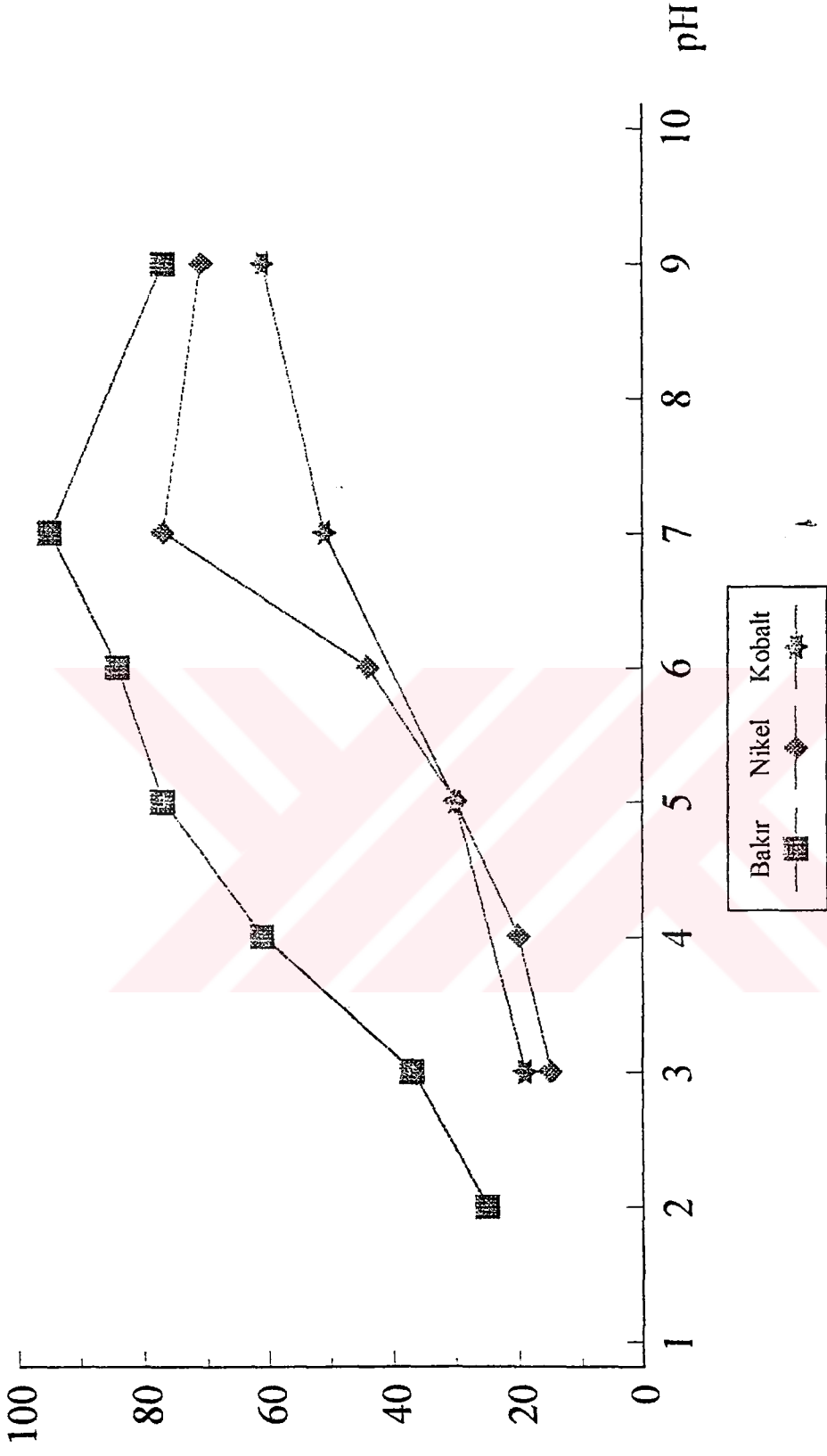


EK A

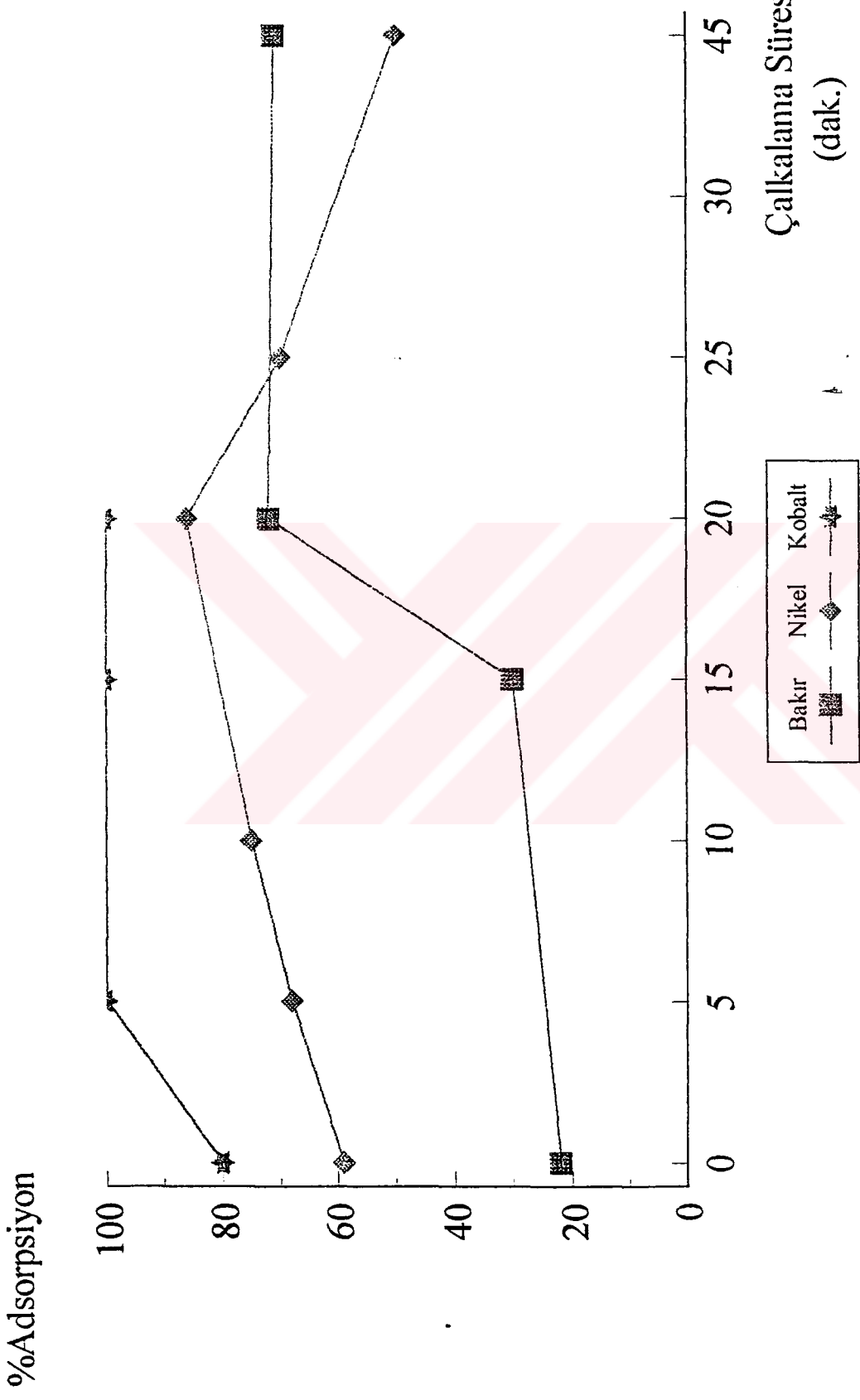
Şekil A.1-A. 16' da Sepiyolit örneklerinin XRD Spektrumları ve Adsorpsiyon Grafikleri gösterilmiştir.



%Adsorpsiyon

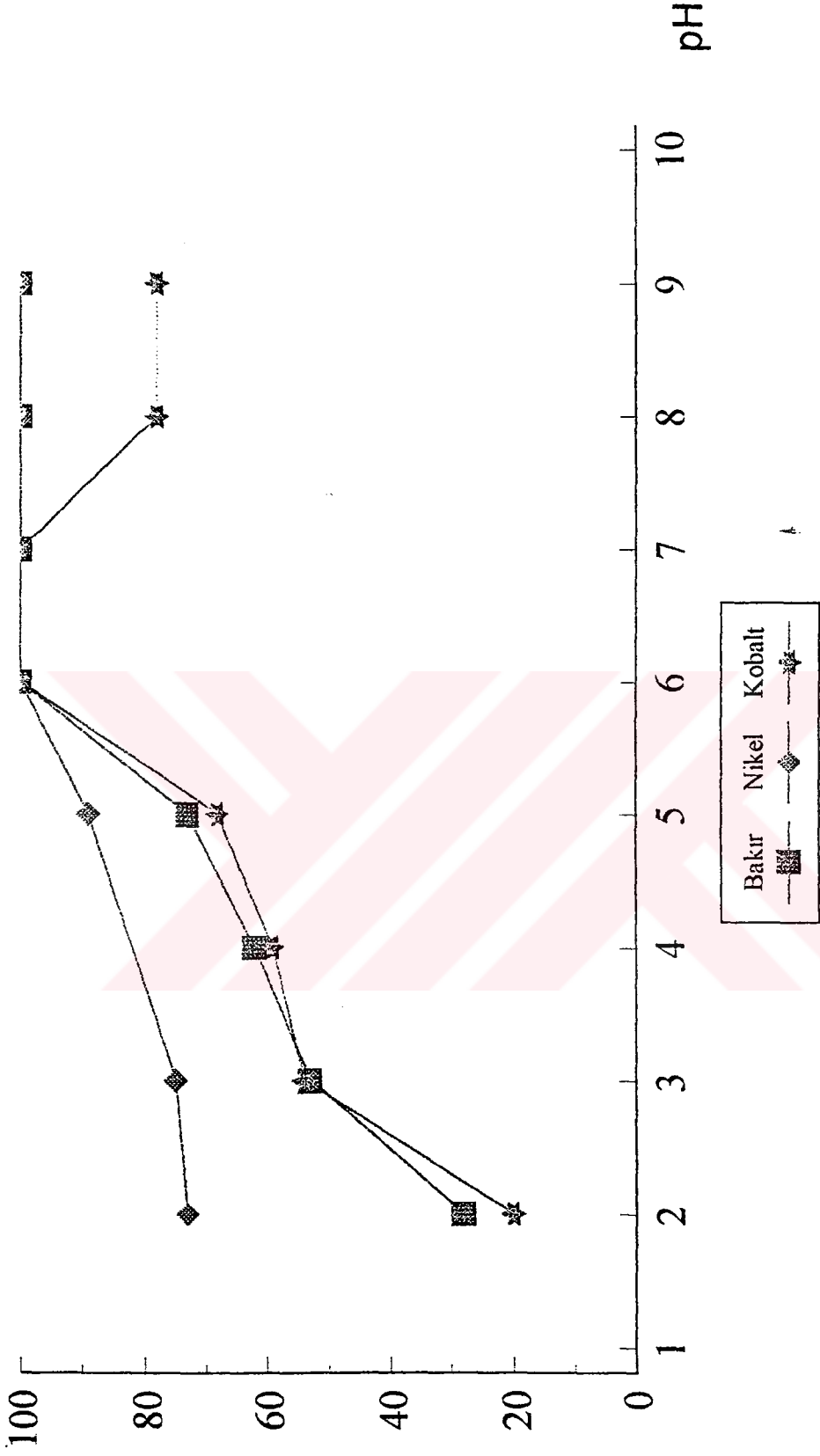


Şekil A.1 1 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-pH Grafiği

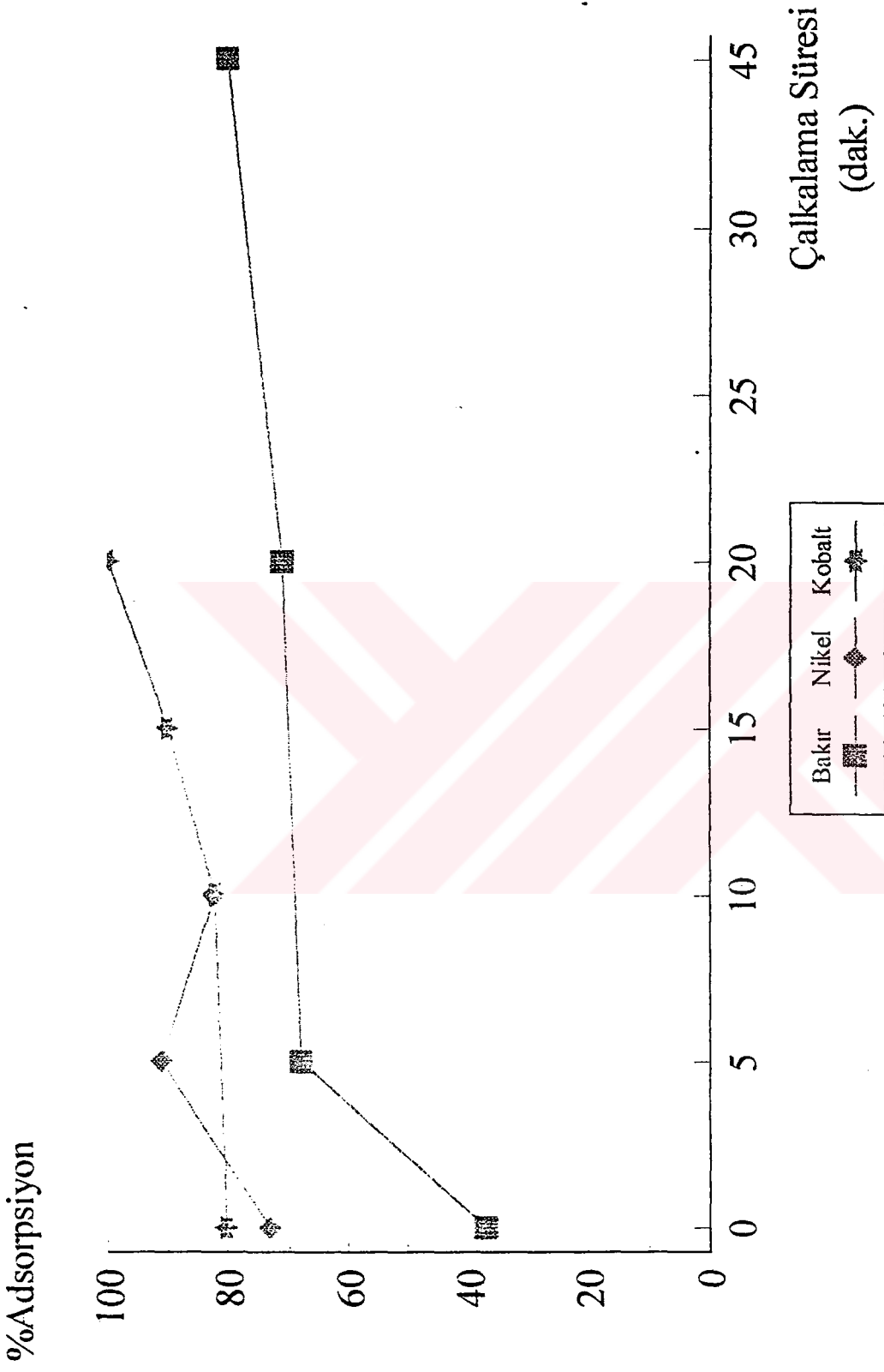


Şekil A. 2 1 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-Çalkalama Süresi Grafiği

%Adsorpsiyon

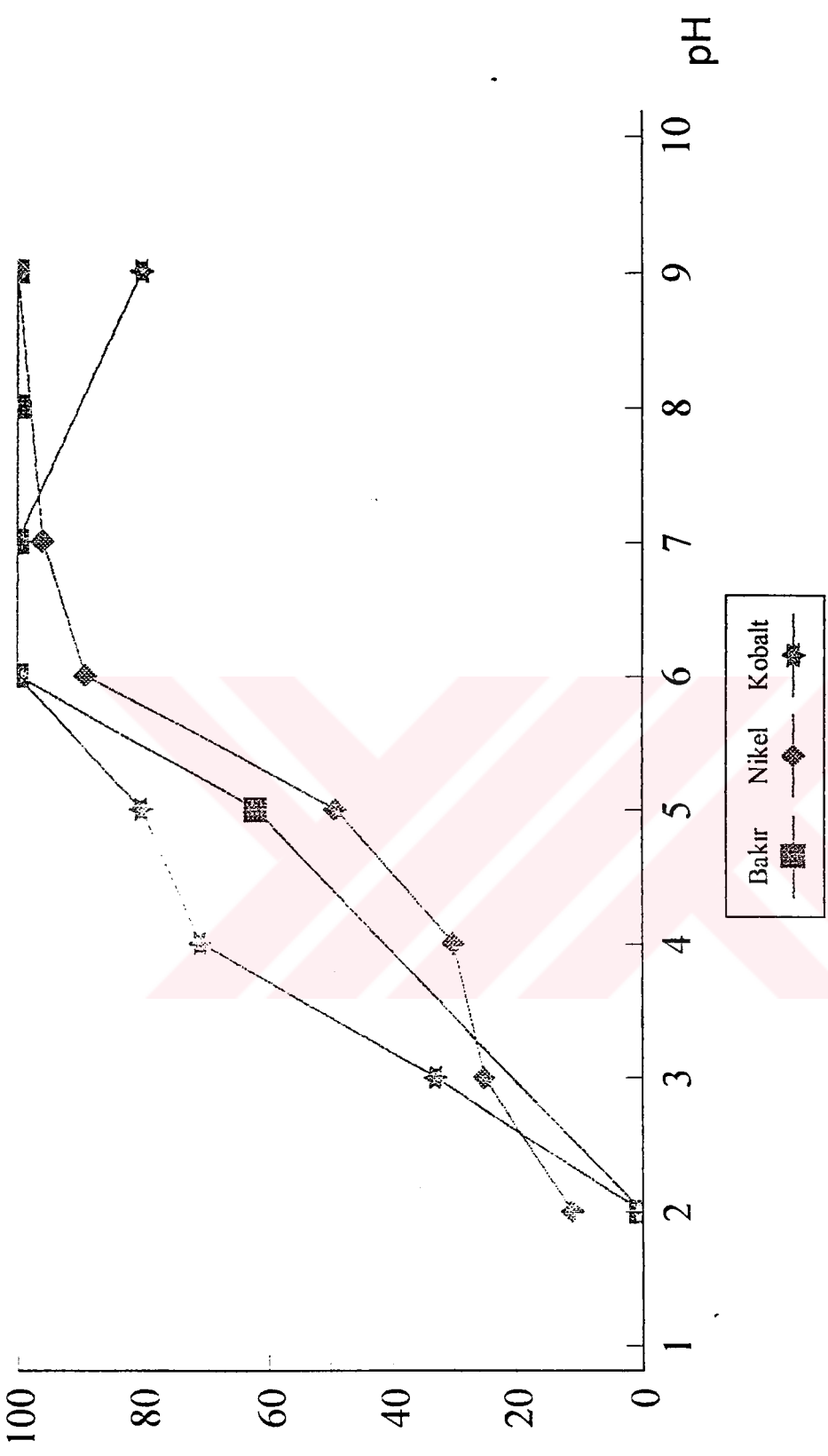


Şekil A.3 Isıtılmış 1 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-pH Grafiği

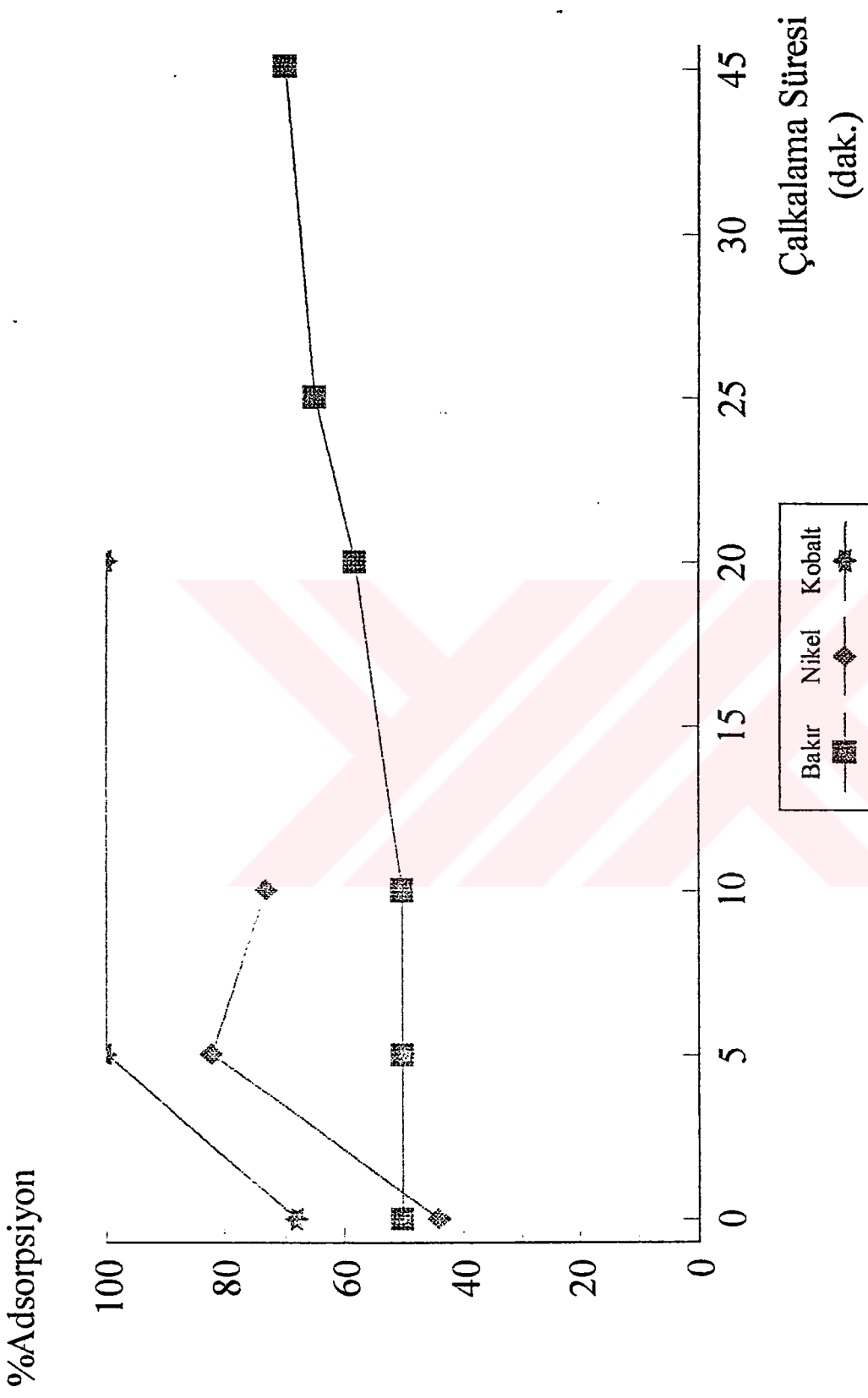


Şekil A.4 Isıtılmış 1 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-Çalkalama süresi Grafiği

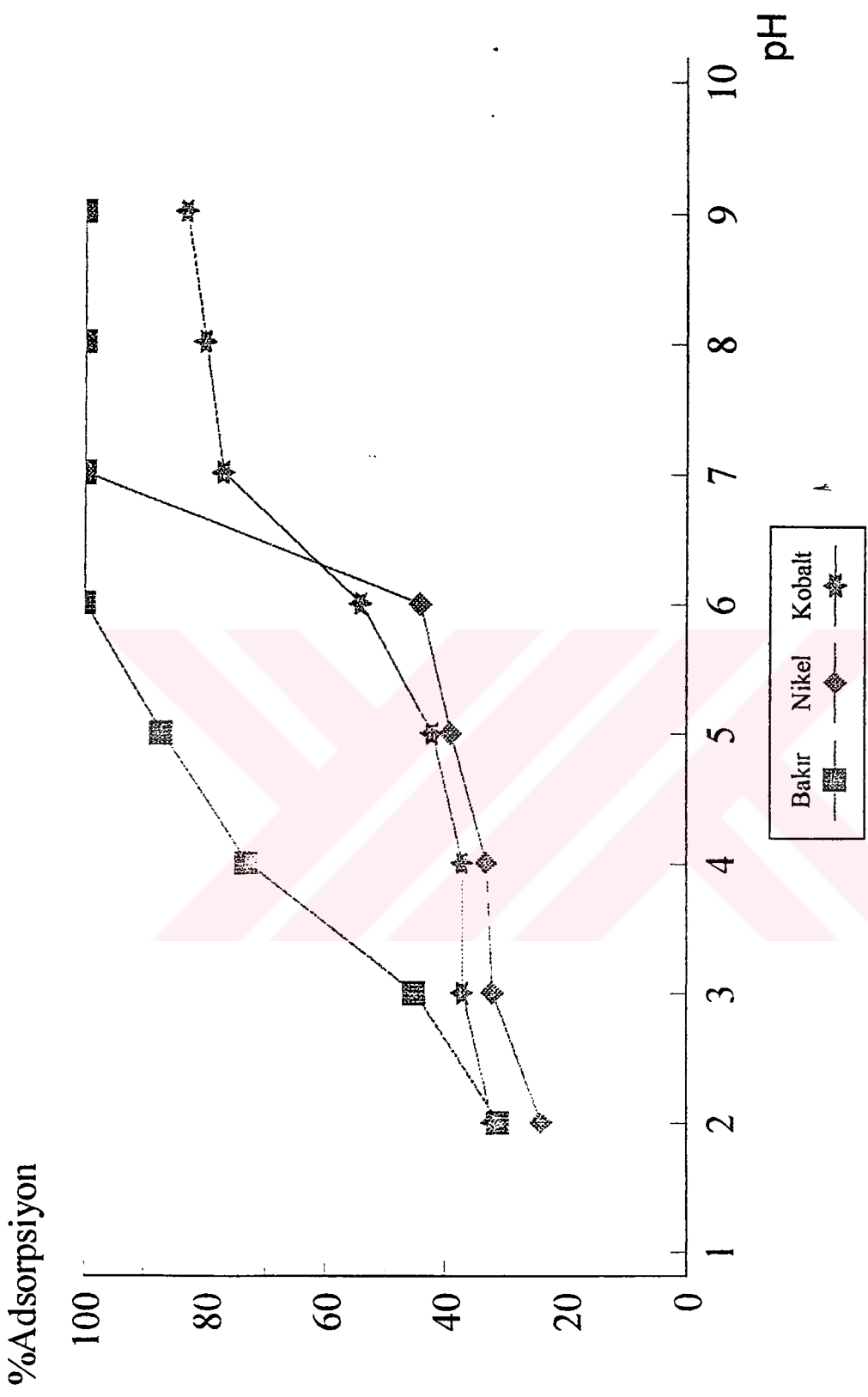
%Adsorpsiyon



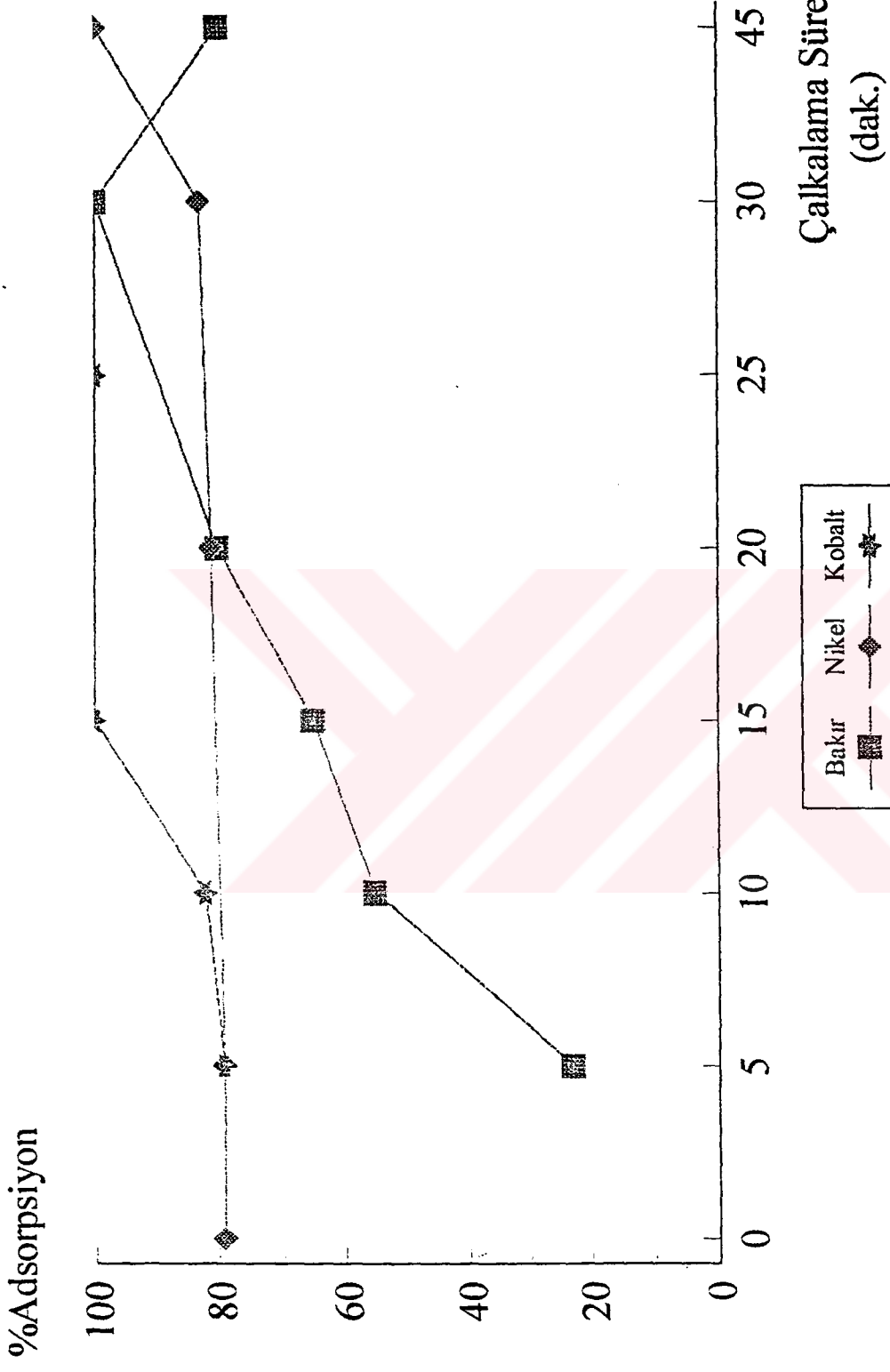
Şekil A.5 2 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-pH Grafiği



Şekil A.6 2 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon-Çalkalama Süresi Grafiği

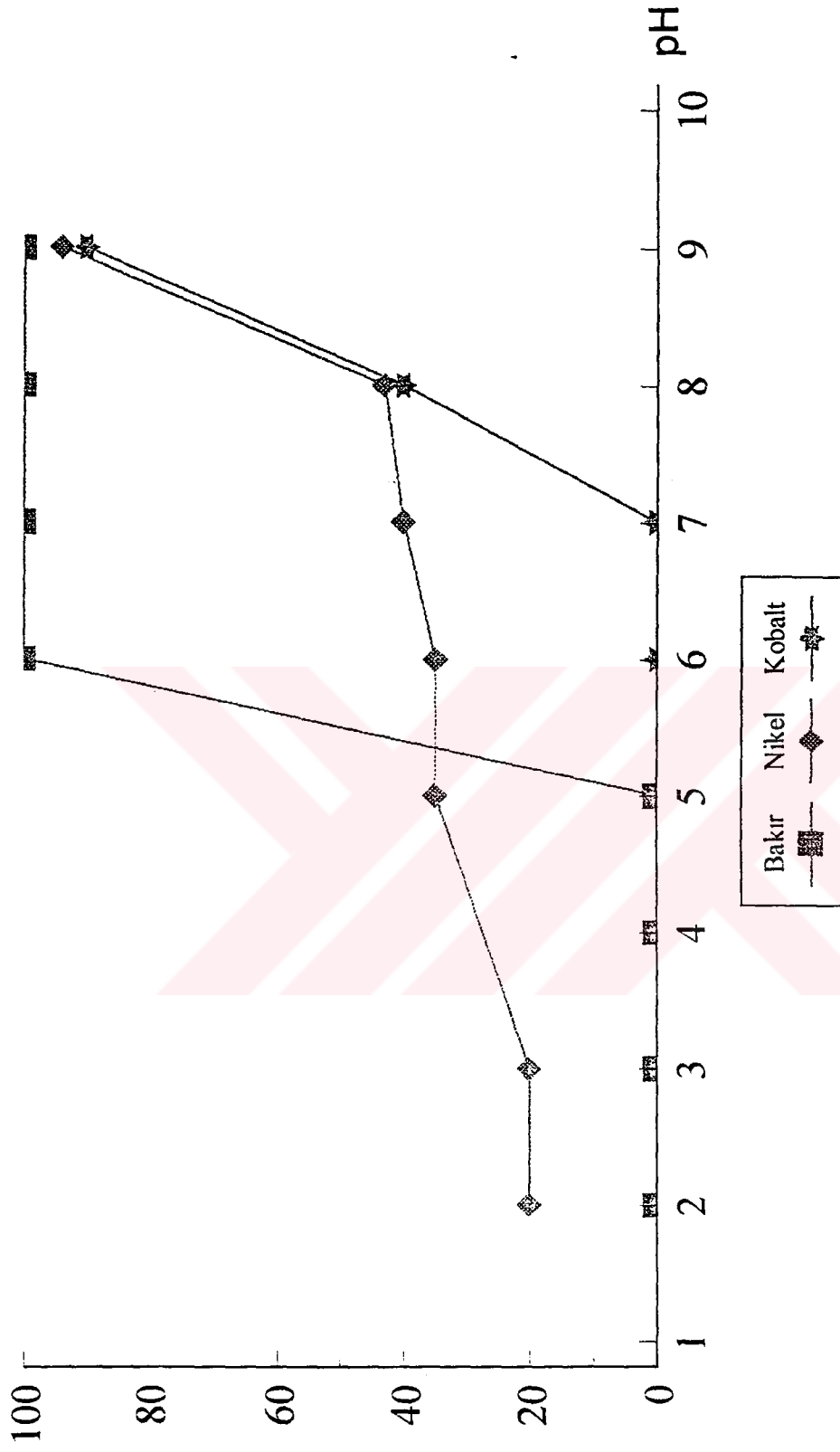


Şekil A. 7 Isıtılmış 2 Nolu Sepiyolit Örneği için % Adsorpsiyon - pH Grafiği



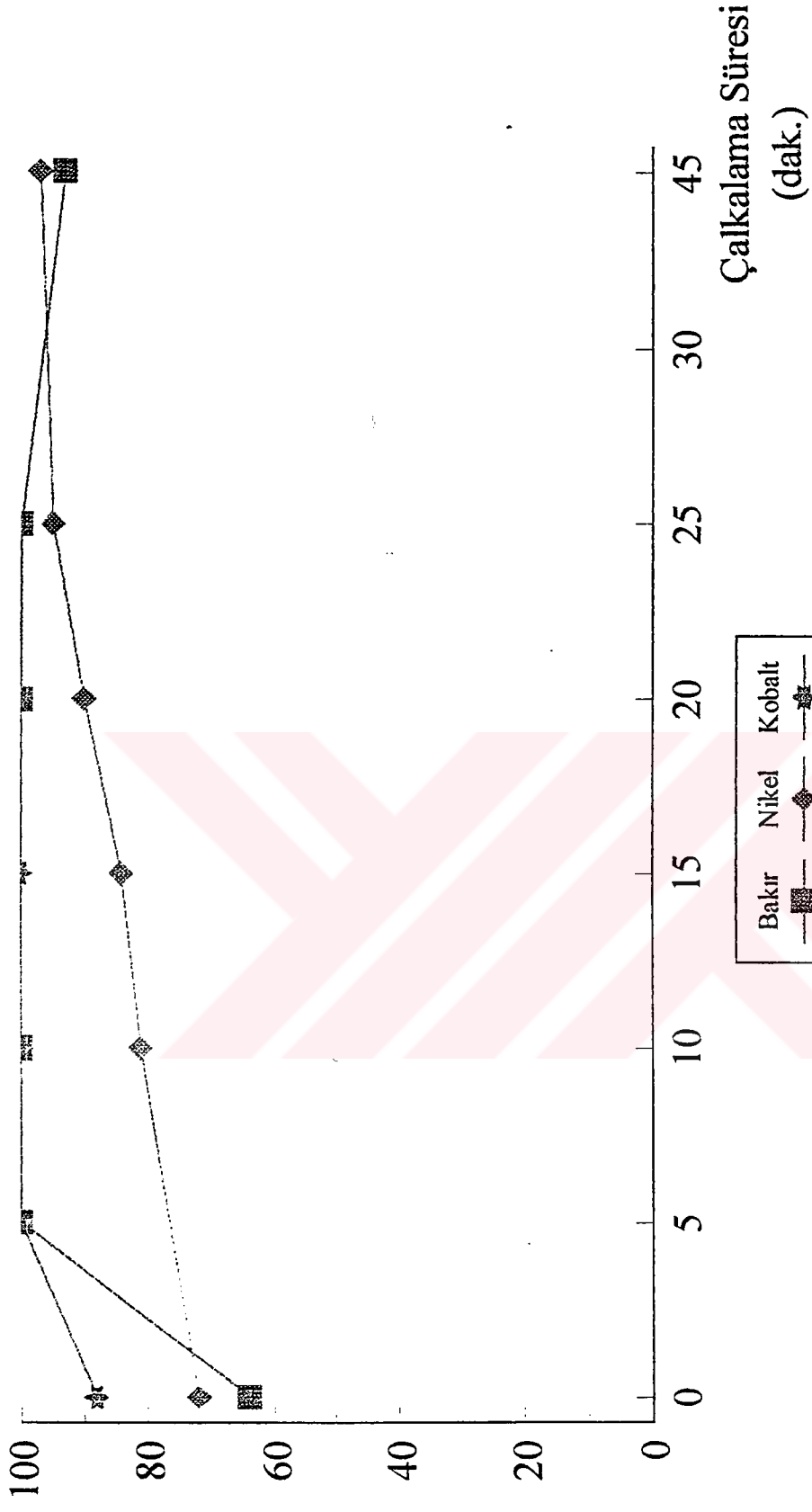
Şekil A.8 Isıtılmış 2 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorplama -Çalkalama Süresi Grafiği

%Adsorpsiyon



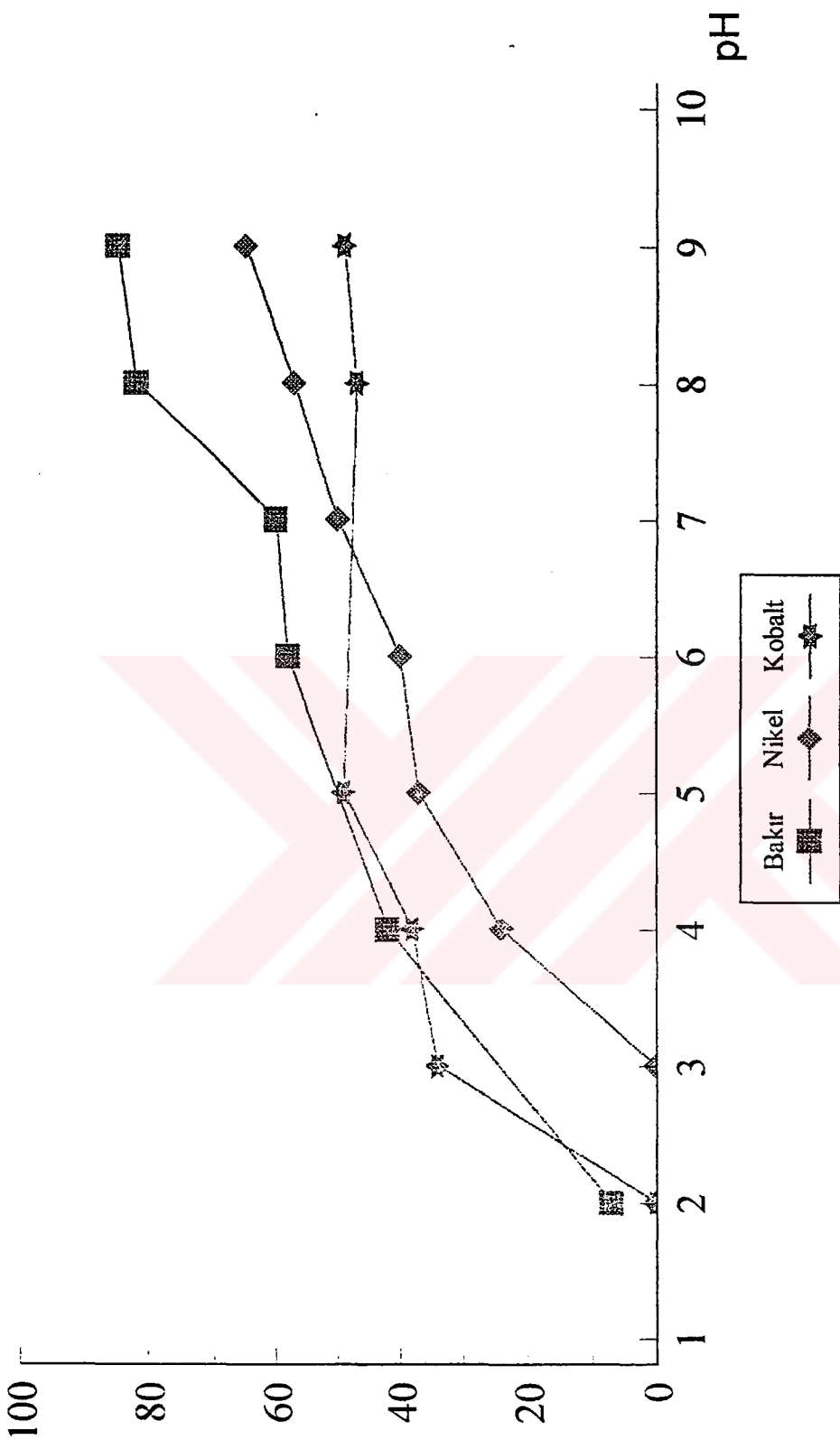
Şekil A.9 3 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon - pH Grafiği

%Adsorpsiyon

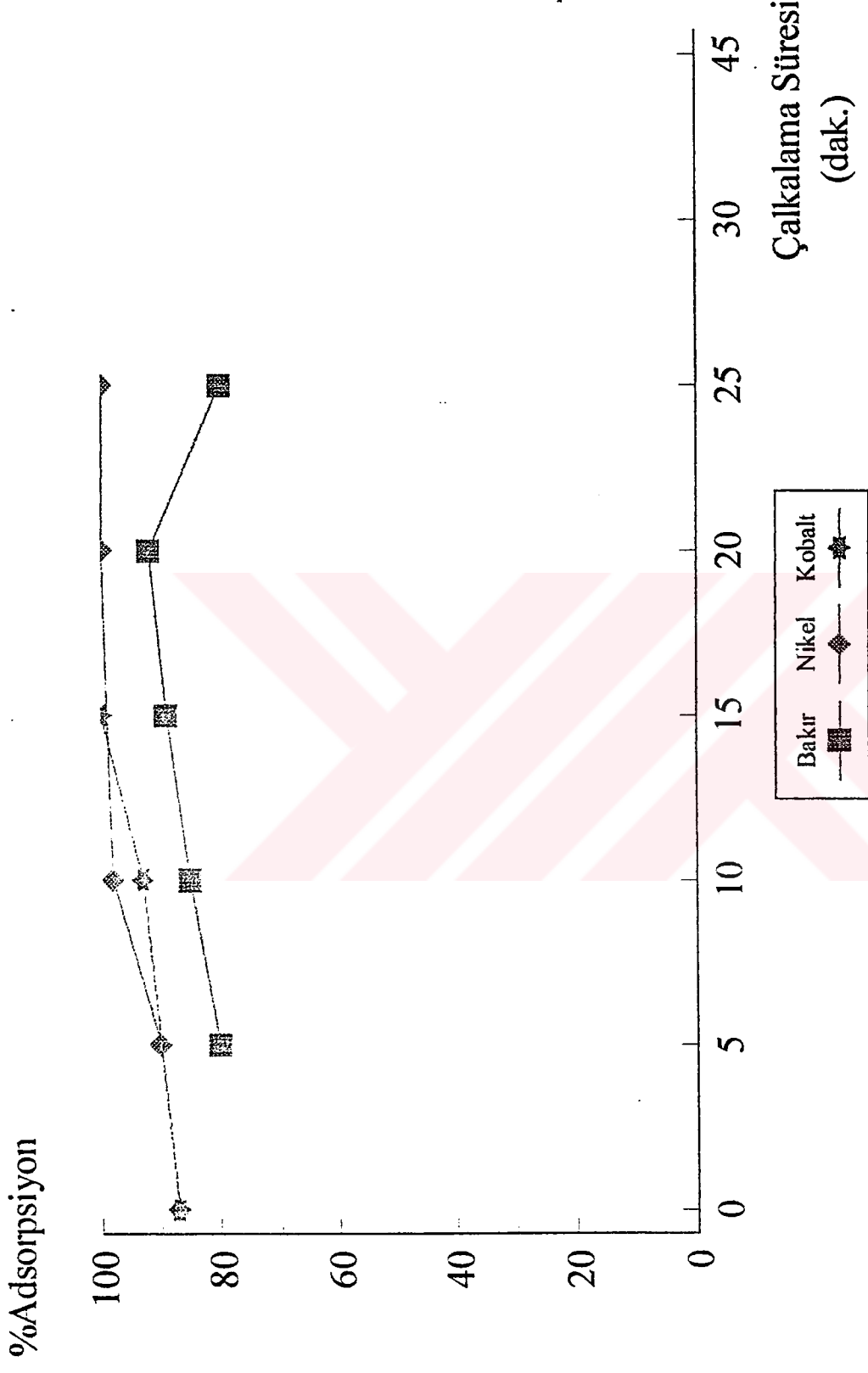


Şekil A.10 3 Nolu Sepiyolit Örnek için % Adsorpsiyon - Çalkalama Süresinin Grafiği

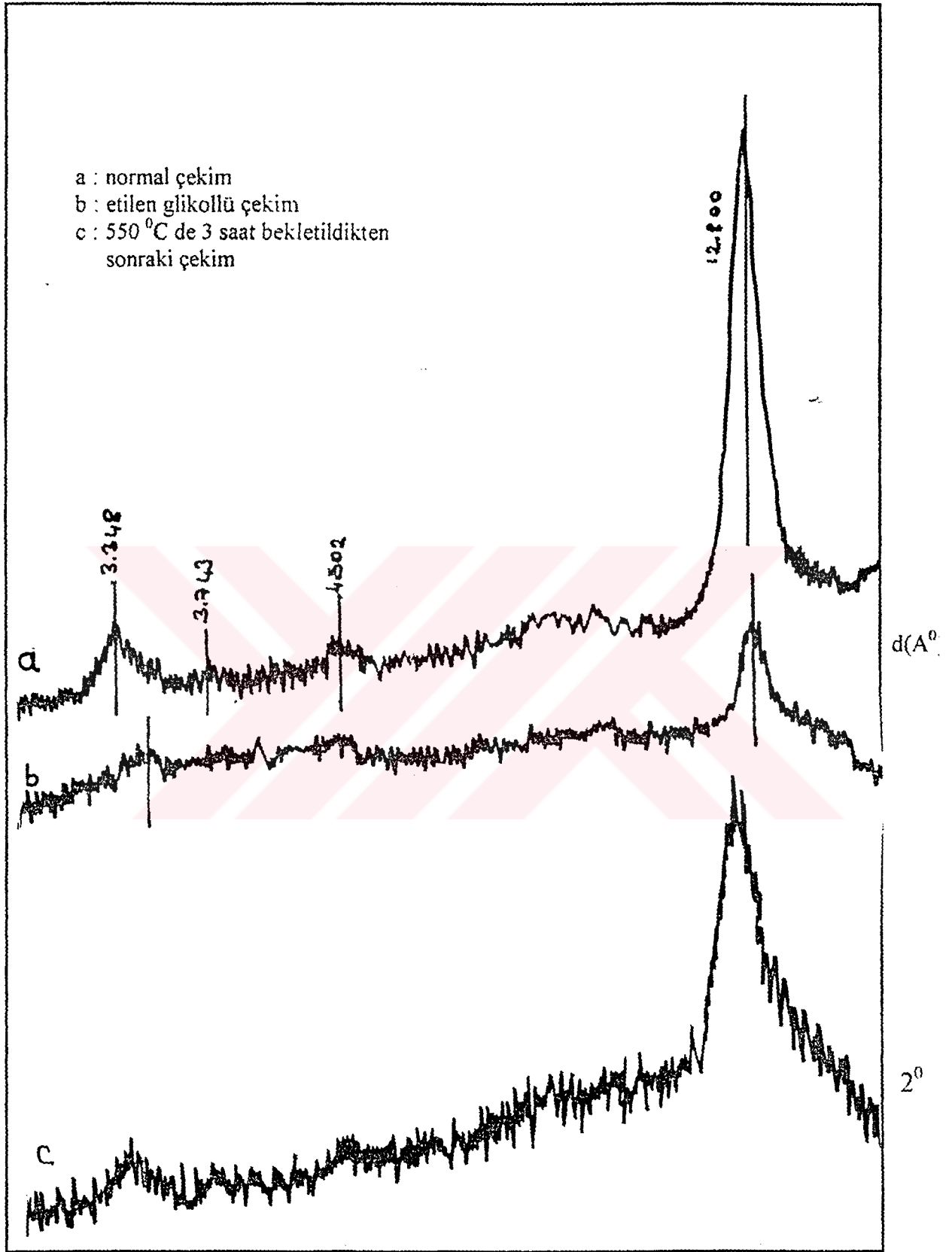
%Adsorpsiyon



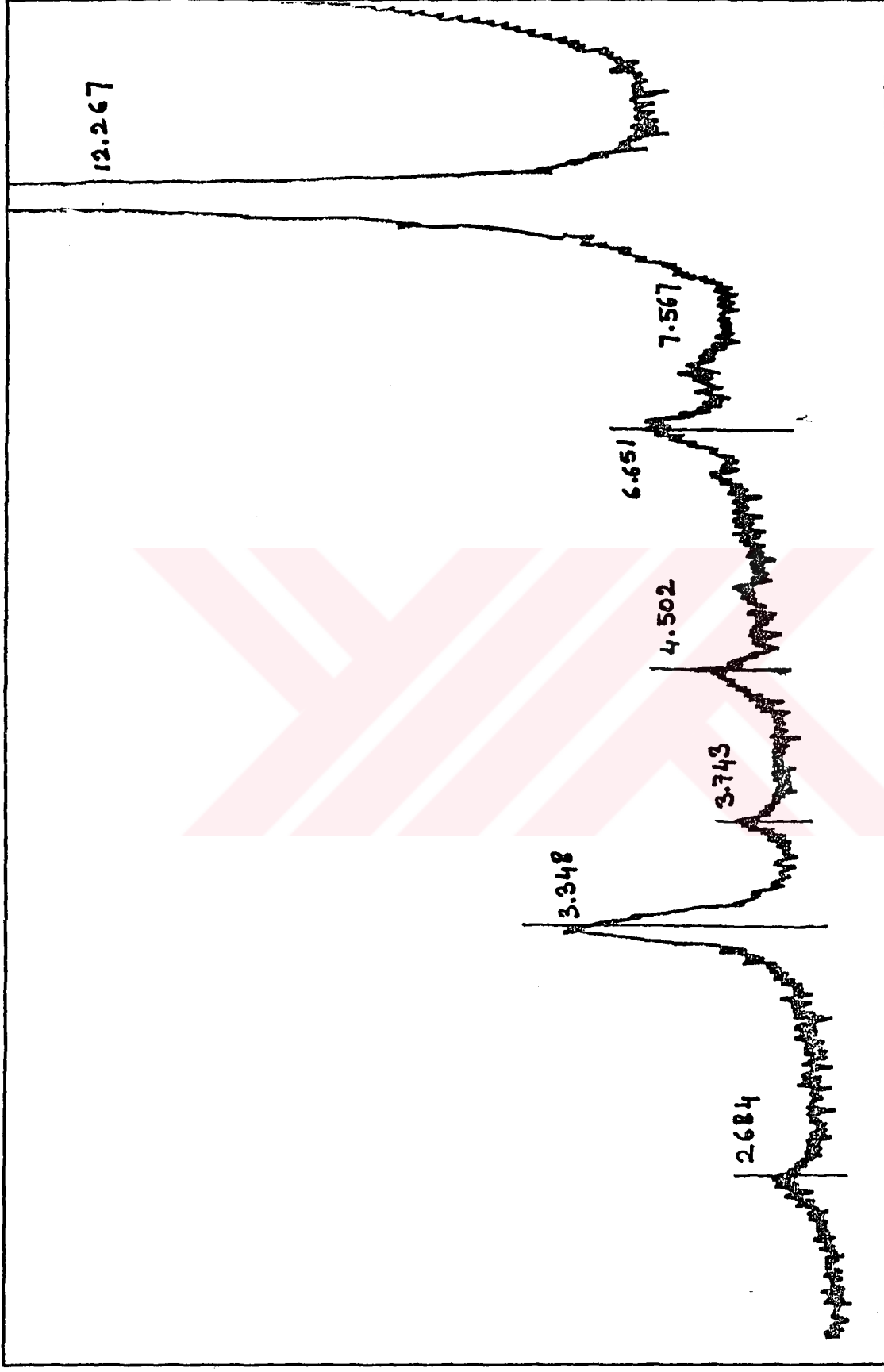
Şekil A.11 Isıtılmış 3 Nolu Sepiyolit Örneği İçin % Adsorpsiyon - pH Grafiği



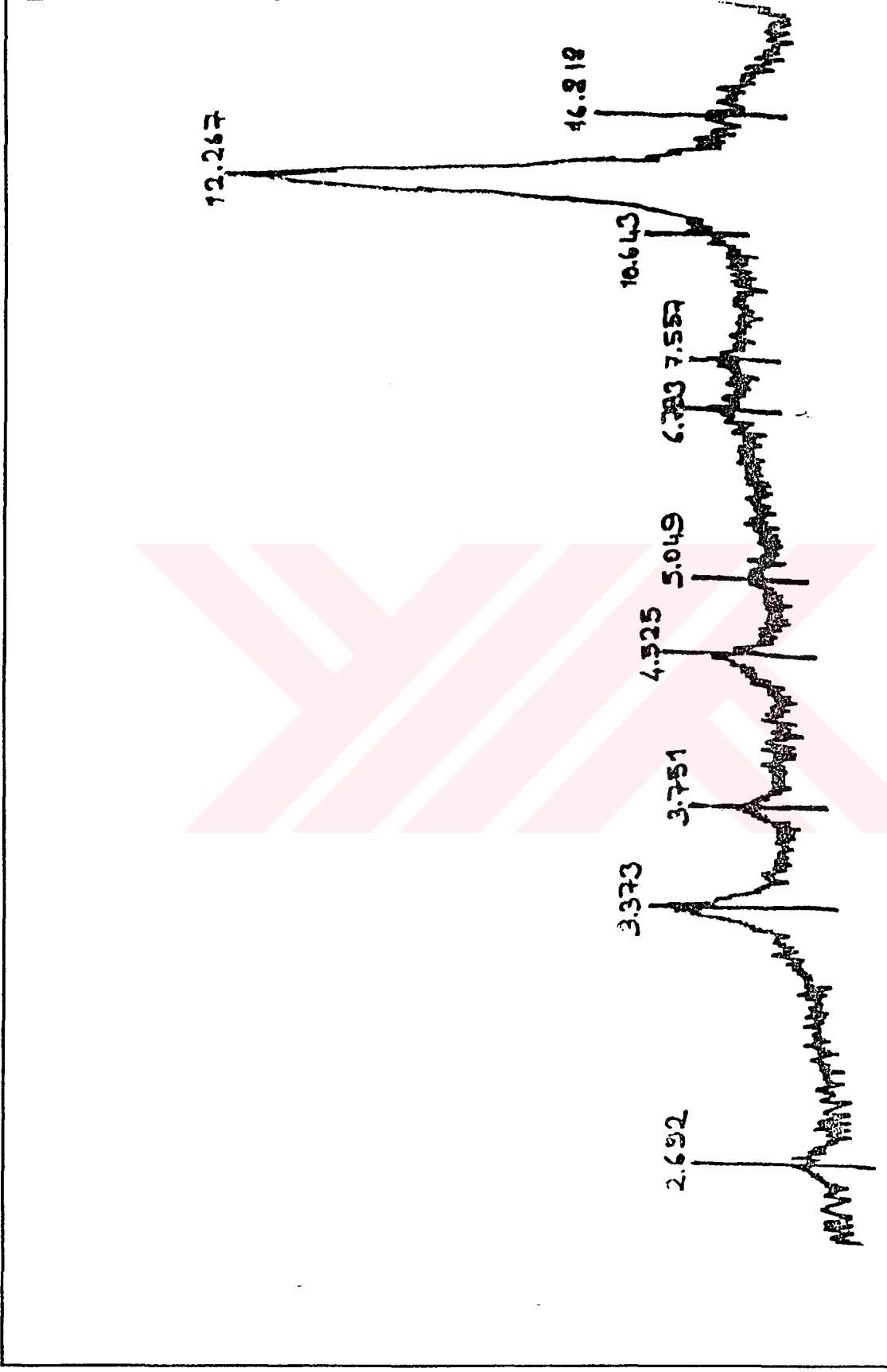
Şekil A.12 Isıtılmış 3 Nolu sepiyolit örneği için % Adsorpsiyon -Çalkalama Süresi Grafiği



Şekil A.13 Yumrulu Beyaz Örneklerin XRD Spektrumu



Şekil A.14 Tabakalı Kahverengi Örneklerin XRD Spektrumu (Normal Çekim)



Şekil A.15 Tabakalı Kahverengi Örneklerin XRD Spektrumu (Etilen Glikollü Çekim)



Şekil A.16 Tabakalı Kahverengi Örneğin XRD Spektrumu (550°C de 3 Saat Bekledikten Sonraki Çekim)

ÖZGEÇMİŞ

17.03.1975 'de Malatya'da doğmuş ve ilk, orta, lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır.1992 yılında girdiği İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 1996 Haziran döneminde Kimyager olarak bitirmiştir.1996 yılında bir yıl süreyle İ.T.Ü İngilizce Hazırlık bölümüne devam etmiş ve 1997 yılında Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans programına başlamıştır.Ocak 1998 'de İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak atanmıştır.Halen bu görevini sürdürmektedir.

