

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE CAM TOZU KULLANILARAK
METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cennet KAPLAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE CAM TOZU KULLANILARAK
METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cennet KAPLAN
509111050**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111050 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **CENNET KAPLAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MODİFİYE CAM TOZU KULLANILARAK METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Süleyman AKMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU
Trakya Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **23 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yardımcı olan, desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR'a, deneysel çalışmalarım süresince bana laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a, çalışmalarımda fikir ve yardımlarını benden esirgemeyerek tezime yaptığı katkılardan dolayı Öğr. Gör. Dr. Nejla ÇİNİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte beni motive eden, bana yardımcı ve destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca olduğu gibi yüksek lisans sürecimde de her zaman yanımda olan, bana güç veren canım aileme sonsuz ilgi ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Ocak 2014

Cennet Kaplan
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	3
2.1 Tarihçe.....	3
2.2 Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	3
2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	4
2.3.1 Işık kaynakları.....	5
2.3.1.1 Oyuk katot lambaları.....	6
2.3.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları.....	7
2.3.1.3 Yüksek ışımalı lambalar.....	8
2.3.1.4 Sürekli ışık kaynakları	8
2.3.2 Atomlaştırıcılar	9
2.3.2.1 Alevli atomlaştırıcılar	9
2.3.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	13
2.3.3 Monokromatörler	14
2.3.4 Dedektörler.....	14
2.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz.....	15
2.5.1 Lineer kalibrasyon yöntemi	15
2.5.2 Standart ekleme yöntemi.....	15
2.6 Girişimler	16
2.6.1 Spektral girişimler.....	16
2.6.2 Spektral olmayan girişimler	17
3. ADSORPSİYON	19
3.1 Adsorpsiyon Tanımı.....	19
3.2 Adsorpsiyonun Sınıflandırılması	19
3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	19
3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon	20
3.2.3 Değişim adsorpsiyonu.....	20
3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	20
3.3.1 pH.....	20
3.3.2 Sıcaklık.....	21
3.3.3 Adsorbanın yapısı	21
3.3.4 Adsorbatın yapısı	21
3.3.5 Temas süresi.....	22

3.3.6 Yarışan iyonların varlığı	22
3.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	22
3.4.1 Langmuir izoterm modeli.....	23
3.4.2 Freundlich izoterm modeli	24
3.5 Adsorpsiyonun Uygulamaları	25
3.6 Adsorpsiyonla İlgili Literatür Çalışmaları	25
4. CAM HAKKINDA GENEL BİLGİ	29
4.1 Camın Özellikleri	29
4.2 Cam Hammaddeleri	30
4.3 Kaplama Yöntemi	31
4.4 Kaplamada Kullanılan PSP ve CHI Hakkında Bilgi.....	34
5. DENEYSEL KISIM	37
5.1 Kullanılan Kimyasallar	37
5.2 Kullanılan Cihazlar	37
5.3 Deneyin Yapılışı.....	38
5.3.1 Cam tozlarının hazırlanması	38
5.3.2 Cam tozlarının modifikasyonu	38
5.3.3 Metal iyonlarının modifiye cam tozlarıyla uzaklaştırılması	39
5.3.3.1 pH etkisi	39
5.3.3.2 Adsorban miktarının etkisi.....	40
5.3.3.3 Temas süresinin etkisi	40
5.3.3.4 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi	40
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
6.1 Cam Tozlarının FT-IR Spektrometri ile Analizi.....	41
6.2 Deneysel Şartların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	44
6.2.1 Modifikasyonun etkisi.....	44
6.2.2 pH etkisi	45
6.2.3 Adsorban miktarının etkisi	45
6.2.4 Temas süresinin etkisi	46
6.2.5 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi.....	47
6.3 İzoterm İncelemeleri	47
6.4 Tartışma.....	50
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
UV	: Ultraviyole
LOD	: Tespit Sınırı (Limit of Detection)
LOQ	: Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
Cu	: Bakır
Ni	: Nikel
Mn	: Mangan
Cd	: Kadmiyum
LbL	: Tabaka tabaka (layer by layer)
PEC	: Polielektrolit Kompleks
PEI	: Polietilenimin
PSP	: Polisodyumfosfat
CHI	: Kitosan
ppm	: Milyonda bir birim (Parts per million)
ppb	: Milyarda bir birim (Parts per billion)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri	11
Çizelge 3.1: Dağılma sabiti (R_L) değerleri ve elverişlilik ilkesi.....	24
Çizelge 4.1: Silikanın kimyasal bileşimi	31
Çizelge 5.1: Absorbans ölçümlerinde kullanılan aletsel parametreler	38
Çizelge 6.1: Metallerin adsorpsiyonuna modifikasyon etkisi.....	44
Çizelge 6.2: İzoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	49
Çizelge 6.3: Langmuir denkleminde hesaplanan R_L değerleri	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Tek ışın yollu ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi	5
Şekil 2.2: Oyuk katot lambasının yapısı	6
Şekil 2.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.	7
Şekil 2.4: Genel bir alev atomlaştırıcı	9
Şekil 2.5: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.	10
Şekil 2.6a: Ön-karıştırmasız yakıcı	12
Şekil 2.6b: Ön-karıştırmalı yakıcı	12
Şekil 2.7: Grafit tüplü bir fırının basit şeması	13
Şekil 4.1: Silikanın kristal (a) ve amorf (b) yapısı.....	29
Şekil 4.2: Silisyum-oksijen tetrahedral üç boyutlu görünümü	30
Şekil 4.3a: Film yapımında adsorpsiyon basamakları.....	32
Şekil 4.3b: LbL-daldırma ve LbL-sprey yöntemi	32
Şekil 4.4: Kaplama aşamaları	33
Şekil 4.5: Polisodyumfosfatın yapısı	34
Şekil 4.6: Kitosan	35
Şekil 4.7: Kitosanın yapısı.....	35
Şekil 6.1: Kitosan FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 6.2: Polisodyumfosfat FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 6.3: PSP-CHI (suda) kompleksinin FT-IR spektrumu	42
Şekil 6.4: Cam tozu FT-IR spektrumu.....	43
Şekil.6.5: a.Modifiye cam tozu b. Cam tozu c. PSP-CHI (suda) FT-IR spektrumu..	43
Şekil 6.6: Metal adsorpsiyonuna pH etkisi	45
Şekil 6.7: Adsorban miktarının etkisi	46
Şekil 6.8: Temas süresinin etkisi	46
Şekil 6.9: Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 6.10: Nikel için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 6.11: Kadmiyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 6.12: Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 6.13: Nikel için Freundlich adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 6.14: Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi	49

MODİFİYE CAM TOZU KULLANILARAK METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

ÖZET

Endüstrinin gelişmesiyle birlikte canlıların yaşamını sürdürdüğü tabiat giderek kirlenmektedir. Su, toprak ve havanın kirlenmesi ekolojik dengeyi bozarak beraberinde bir takım sorunlar getirmektedir. Bu sorunlar ekolojik çevrede yaşayan canlıların sağlığını tehdit ederek gelecek kuşakları da etkileyecek duruma gelmektedir. Çevre sorunlarının temelinde su, toprak ve havadan en az birinin kirlenmesi yatmaktadır. Bu sorunlar için acilen çözümler üretmek ve zararları en aza indirmek için önlemler almak gerekmektedir.

Genellikle endüstriyel atıklardan çevreye sızan ağır metaller ve endüstrinin niteliğine göre atık sularda kirlilik oluşmaktadır. Doğal ve yapay yollarla ortama katılan ağır metaller kolayca birikip çevrede çok kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadırlar. Bu nedenlerden dolayı, endüstriyel atık sulardan ağır metal giderilmesi önem kazanmıştır. Bu kapsamda günümüzde adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, solvent ekstraksiyonu, ters ozmos, iyon değişimi, filtrasyon gibi fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Söz edilen bu teknikler içerisinde yüksek verimi, kolay uygulanabilirliği, farklı adsorbanların kullanımı ve ekonomik olması sebebiyle adsorpsiyon sıklıkla tercih edilir. Adsorpsiyon, atık sularda bulunan, diğer arıtma yöntemleri ile arıtımı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunma işlemidir.

Katı adsorbanların kirleticiler üzerindeki sorpsiyonu üç basamaktan oluşmaktadır:

- i) Kirleticinin çözeltiden adsorban yüzeyine geçişi
- ii) Tanecik yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu
- iii) Adsorbanın tanecikleri içerisinde taşınımı.

Son yıllarda ağır metal giderimi için düşük maliyetli adsorbanlar geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmanın amacı, ağır metal giderimi için ucuz ve verimli çözümler üretmektir. Bu amaçla çalışmamızda, yoğun kullanımlarına bağlı olarak, çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturan ağır metallerden bakır, nikel ve kadmiyum çalışılmıştır.

Bu çalışmada bakır, nikel ve kadmiyumunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla cam tozu adsorban olarak seçildi. Cam tozları polisodyum fosfat ve kitosan polielektrolitleri ile tabaka tabaka (layer by layer, LbL) metodu kullanılarak kaplandı. Batch (çalkalama) yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş cam tozuna metallerin adsorpsiyonu; pH, adsorban miktarı, temas süresi, metal iyon konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelendi. Süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi. Optimum değerler pH 6, temas süresi 60 dakika, adsorban miktarı 0,7 g ve metal iyon konsantrasyonu 2 ppm olarak bulundu. Modifiye cam tozu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II), Ni (II) ve

Cd (II) metallerinin adsorpsiyonu 0,7 g adsorban miktarı için sırasıyla % 85,4 , %74,7 ve % 76,6 olarak saptandı.

Modifiye cam tozlarının yapısını aydınlatmak amacıyla Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometri ile analizleri yapıldı. Modifiye cam tozlarının FT-IR spektrumuna bakıldığında, camdan gelen (Si-O-H) pikinin kaybolması camın yapısının değiştiğini göstermektedir. Polisodyum fosfat (PSP) 'a ait karakteristik bir pikin görülmemesi, 1400-1500 deki C-C, C-H pikleri modifikasyonda kitosan (CHI)'ın daha baskın rol oynadığını düşündürmektedir. Suda 1:1 mol oranında karıştırıldığında oluşan PSP-CHI kompleksi ile cam üzerinde tabakalı kaplama tekniği ile oluşturulan PSP-CHI kompleksi, yüzey kaplama sırasında kompleksleşmeyi etkileyen faktörler (bekletme süresi, kurutma süresi ve sıcaklığı) sebebi ile 1:1 mol oranından farklı olabilir. Bu sebeple modifiye cam FT-IR spektrumunda PSP'ye ait karakteristik piklerin görülmemesi mümkün olabilir.

Gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel metot körüne geliştirilen yöntem uygulandı. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) $N=10$ ve 3σ olarak Cu(II), Ni(II), ve Cd(II) için sırasıyla 1,4 µg/L, 21,9 µg/L ve 5,7 µg/L bulunmuştur. Tayin sınırı ise 10σ alınarak sırasıyla 4,6 µg/L, 72,9 µg/L ve 18,8 µg/L.

Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Adsorpsiyonun genel olarak her iki izoterm modeline de uyduğu sonucuna varıldı. Langmuir izotermi kullanılarak, modifiye cam tozunun her bir element için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Sonuçta, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Ni(II), ve Cd(II) için sırasıyla 0,68 mg/g, 0,19 mg/g, ve 0,31 mg/g olarak bulundu.

Adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde modifiye cam tozunun metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanabileceğini göstermiştir.

REMOVAL OF METALS BY USING MODIFIED GLASS POWDER

SUMMARY

Industrial developments destroy the nature and increase the environmental pollution day by day. Pollution of water, soil and air damage ecologic balance and cause some problems. These problems constitute potential threat to living species. Today, world faces one of the most challenging environmental problems. It struggles to minimize production of dangerous waste to fix existing, accumulated waste. Thus, the treatment of pollution is special concern because of protecting people and environment.

The main sources of water pollution can be attributed to toxic heavy metals and dispose of industrial effluent. Numerous metals such as chromium, mercury, lead, nickel, copper, cadmium, manganese, etc., are defined as dangerous pollutants. Because they are non-biodegradable and they have high solubility in aqueous environment. So, they enter the food chain once, large concentrations of heavy metals tend to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders. In human body, heavy metals cause serious health effects, including reduced growth and development, cancer, organ damage, nervous system damage, and in extreme cases, death. Therefore, it is necessary to treat metal contaminated waste water previously to its discharge to the environment. It has become more significant by scientists to eliminate the waste water pollution or develop environmentally friendly systems. Many physicochemical methods for heavy metal removal from aqueous solution, including adsorption, chemical precipitation, solvent extraction, reverse osmosis, ion exchange, filtration. It has been reported in studies that the some of these methods are limited since they are insufficient for meeting the environmental requirements, such as chemical precipitation.

Generally, some of these processes have significant disadvantages such as,

- ✓ insufficient removal efficiency of heavy metals,
- ✓ production of toxic sludge,
- ✓ high-energy requirements,
- ✓ high operational cost.

Among the various water-treatment techniques mentioned above, adsorption is generally preferred for the removal of heavy metal ions due to its

- ✓ high efficiency
- ✓ easy handling
- ✓ availability of different adsorbents
- ✓ cost effectiveness.

Adsorption refers to a mass transfer process. In this process substance is transferred from the liquid phase to the surface of a solid, and becomes bound by physical and/or chemical interactions. At the surface of the solids, there are unbalanced forces of

attraction which are responsible for adsorption. If the adsorption is due to weak van der Waals forces, it is called physical adsorption. On the other hand, there may be a chemical bonding between adsorbent and adsorbate molecule and such type of adsorption is referred as chemisorption.

There are three main steps involved in pollutant sorption onto solid sorbent:

- (i) the transport of the pollutant from the bulk solution to the sorbent surface;
- (ii) adsorption on the particle surface; and
- (iii) transport within the sorbent particle.

Adsorption is a useful method as a replacement for current costly methods of removing heavy metals from solution. Many research works have been done recently to find the potential of using various alternative adsorbents. In the treatment of heavy metal contaminated wastewater, heavy metals can be obtained, employed by industrial by-product, natural material, or modified polymers.

A solid material that is used as an adsorbent should contain some properties below:

- ✓ Good mechanical resistance and thermal stability
- ✓ Large surface area
- ✓ High particle size
- ✓ Low pH range (because trace elements precipitate at high pH with their hydroxides)
- ✓ Low blank values
- ✓ Little/ none contamination and loss of matter

Aim of this study is to create new and efficient solutions for removal of heavy metals. Therefore, it is studied with copper, nickel and cadmium. These metals cause environmental pollution due to intensive usage.

In this study, glass powder was chosen as an adsorbent for removal of copper, nickel and cadmium from aqueous solution. Modification of glass powder was carried out by decantation/redispersion cycles of polysodiumphosphate and chitosan using by layer by layer (LbL) method. Parameters on the adsorption of metals such as pH, adsorbent dosage, contact time, initial metal ion concentration were studied using batch adsorption procedure. The concentration of metal ions in supernatant was determined by flame atomic absorption spectrometer equipped with hollow cathode lamp of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) as radiation source and air/acetylene burner for atomization. Optimum values are seen at these conditions:

- ✓ pH: 6
- ✓ Adsorbent dosage: 0.7 g
- ✓ Contact time: 60 minutes
- ✓ Initial metal ion concentration: 2 ppm

The heavy metal removal efficiencies for Cu(II), Ni(II) and Cd(II) were 85.4 % , 74.7 % , 76.6 % respectively.

To investigate the structure of modified glass powder, Fourier Transformed Infrared Spectroscopic analysis has been achieved.

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to describe the adsorption of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) onto modified glass powder at the equilibrium. Generally,

the isotherm data fitted both isotherm model. The maximum adsorption capacities for Cu(II) , Ni(II) and Cd(II) were 0,68 mg/g, 0,19 mg/g, and 0,31 mg/g, respectively.

After optimizing the method, it was applied to 10 parallel blank samples to determine limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). The limit of detection (3σ , N=10) values for Cu, Ni, and Cd were 1.4 $\mu\text{g/L}$, 21.9 $\mu\text{g/L}$ and 5.7 $\mu\text{g/L}$ and the limit of quantifications (10σ , N=10) were 4.6 $\mu\text{g/L}$, 72.9 $\mu\text{g/L}$ and 18.8 $\mu\text{g/L}$ respectively.

The obtained results showed the glass powder can be used as effective adsorbent for removal of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) from aqueous solution. In conclusion, it is thought that glass powder is suitable adsorbent for removal of heavy metals from wastewater.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde hızla artan nüfus ve endüstrileşmeyle birlikte, doğal kaynaklarımız tüketilmekte, üretim ve tüketim artıklarıyla da çevre kirletilmektedir. Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan metaller atık sularla, kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve doğada birikime uğramaktadır. Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve canlılara toksik etkileri olan metaller, su kirleticileri arasında da önemli bir yer tutmaktadırlar. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşıntıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır [1]. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır.

Atık sulardan ağır metal gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler: çöktürme, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyondur. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metale sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır [2]. Adsorpsiyon yöntemi ile metallerin uzaklaştırılması ise, uygun ve etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında proseslerin, arıtım yöntemlerinin ve kullanılan adsorbanların önemi artmaktadır. Sıvı çözeltilerde bulunan ağır metallerin biyosorpsiyon/adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi endüstriyel atık su arıtımında alternatif bir teknoloji olabilmektedir. Tedarik etmesi kolay, ucuz ve adsorplama verimi yüksek olan adsorban arayışları da sürmektedir.

Bu çalışmada modifiye cam tozu kullanarak metallerin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Cam tozlarının modifikasyonu için anyonik ve katyonik polielektrolitler kullanarak tabaka tabaka kaplama (LbL) yöntemi uygulanmıştır. Modifikasyon işleminden sonra cam tozlarında Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu Batch (alkalama) metodu uygulanarak yapılmıştır. Modifiye cam tozunun metalleri adsorplayabilme özelliği pH, adsorban miktarı, temas süresi ve metal iyon konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelenmiş, adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmıştır.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Tarihçe

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [3, 4].

Atomik absorpsiyon ve atomik emisyonun tarihi iç içe olmakla beraber bu konudaki ilk çalışmalar Newton (1666) tarafından yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) teorisi ancak yirminci yüzyılın başlarında pek çok bilim adamı tarafından geliştirilmeye başlanmış olup 1955 yılında Avustralya’da Walsh [5] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda’da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [6,7]. 1960 yılında ticari olarak piyasaya çıkan ilk alette atomlaştırıcı kaynağı olarak alev kullanılmıştır. Günümüzde atomlaştırıcıların gelişmesiyle birlikte analiz edilecek örneğin özelliklerine ve analiz elementinin derişimine bağlı olarak atomlaştırıcılar seçilmektedir [8].

2.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi, elektromanyetik ışımının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Planck eşitliğine göre;

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

Burada;

E_i : Uyarılmış seviyenin enerjisi

E_o : Temel seviyenin enerjisi

h: Planck sabiti

v: Absorplanan ışının frekansı

c: Işık hızı

λ : Absorplanan ışının boyu

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit olan enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan, Lambert (1760) homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabaka kalınlığı ile değiştiğini fakat ortama gelen (I_0) ve ortamı terk eden (I) ışığın şiddetlerinin oranından bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 \cdot e^{-x \cdot d} \quad (2.2)$$

x, ışığın ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

Işığa maruz kalan ortam tek bir madde olmayıp, absorpsiyon yapan bir maddenin absorpsiyon katsayısı ile absorpsiyon yapmayan bir ortam içindeki çözeltisinin konsantrasyonunun çarpımı ile orantılı olur.

$$x = k \cdot c \quad (2.3)$$

k : Orantı sabiti

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log I_0/I = k \cdot c \cdot d \quad (2.4)$$

A: Absorbans

I_0 : Gelen ışığın şiddeti

I: Ortamı terk eden ışığın şiddeti

k: Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c: Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d: Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı şeklinde ifade edilir [3].

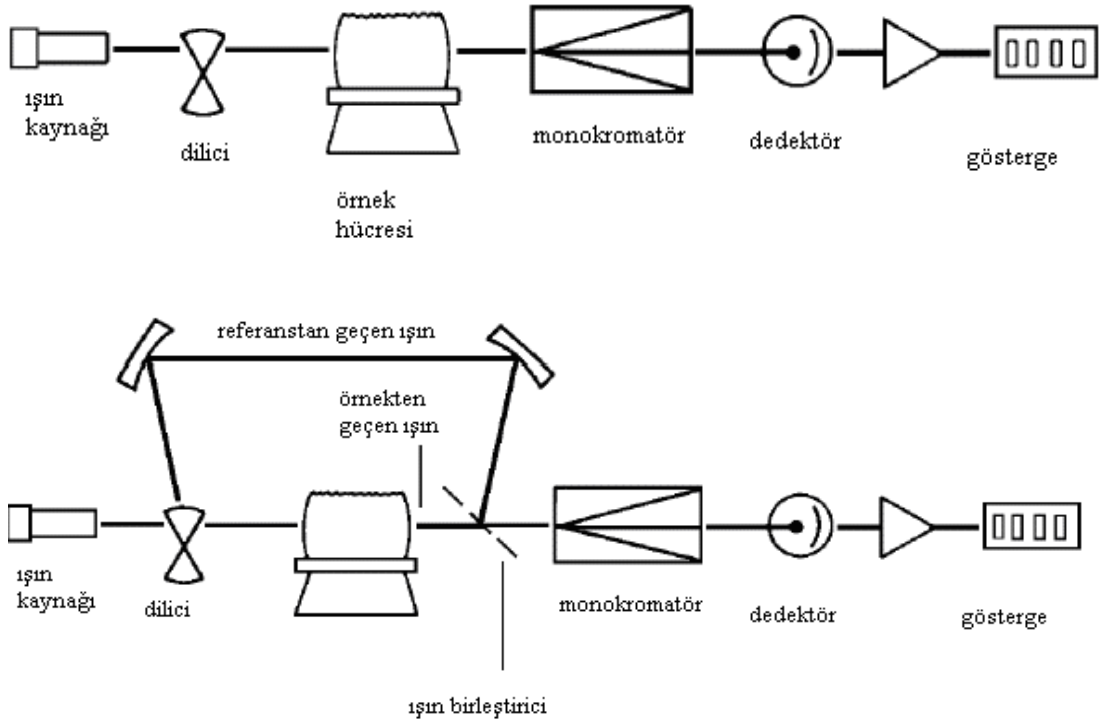
2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışın şiddetinin ölçülmesidir.

Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometreleri genel olarak;

- Analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı,
- Örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı,
- Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör,
- Işın şiddetini ölçen bir dedektör,
- Çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergeden oluşmaktadır [9].

Şekil 2.1’de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Tek ışın yollu ve çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi [9].

2.3.1 Işık kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir [6].

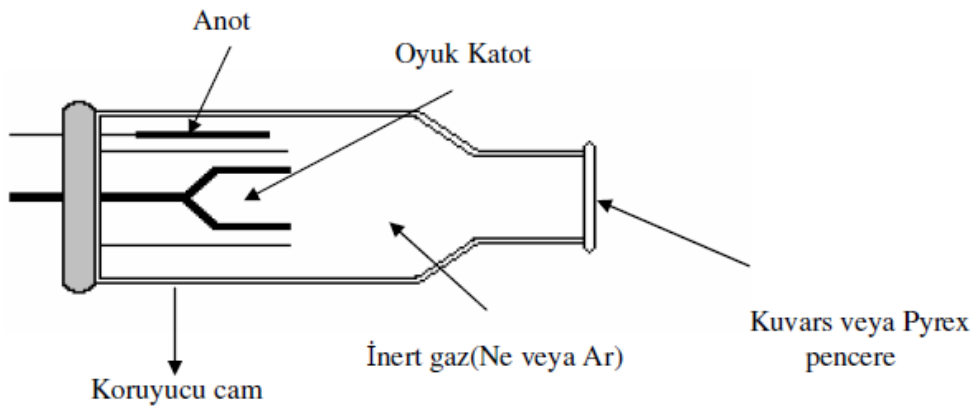
AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

2.3.1.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [10].

Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.2). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 2.2 Oyuk katot lambasının yapısı.

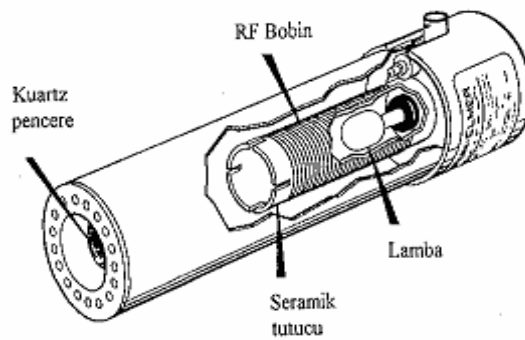
Lambaya uygulanan 100-400 V’luk gerilimde oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip olan inert gaz iyonları meydana gelir. Pozitif yüklü gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katottaki atomlara çarparlar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Bu atomların bir kısmı, iyon ve

elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyesine dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. İnert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin cinsi, uygulanan gerilim ve akım şiddeti lamba spektrumunun şiddeti veya hat genişliği üzerinde önemli rol oynarlar.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler [11].

2.3.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0.5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine

bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Ömürlerinin kısa olması bu tür lambaların en büyük dezavantajıdır [9].

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

2.3.1.3. Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

2.3.1.4. Sürekli ışın kaynakları

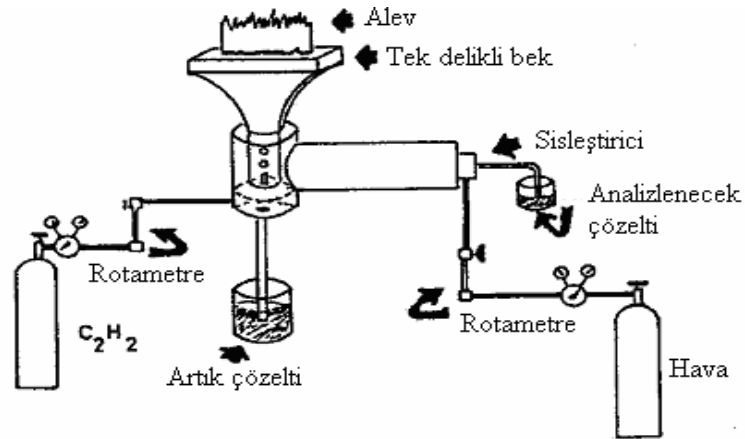
Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlenildiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [12-15].

2.3.2 Atomlaştırmacılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırmacının görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırmacıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmacının etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırmacıdır [16]. Genel olarak atomlaştırmacılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.3.2.1 Alevli atomlaştırmacılar

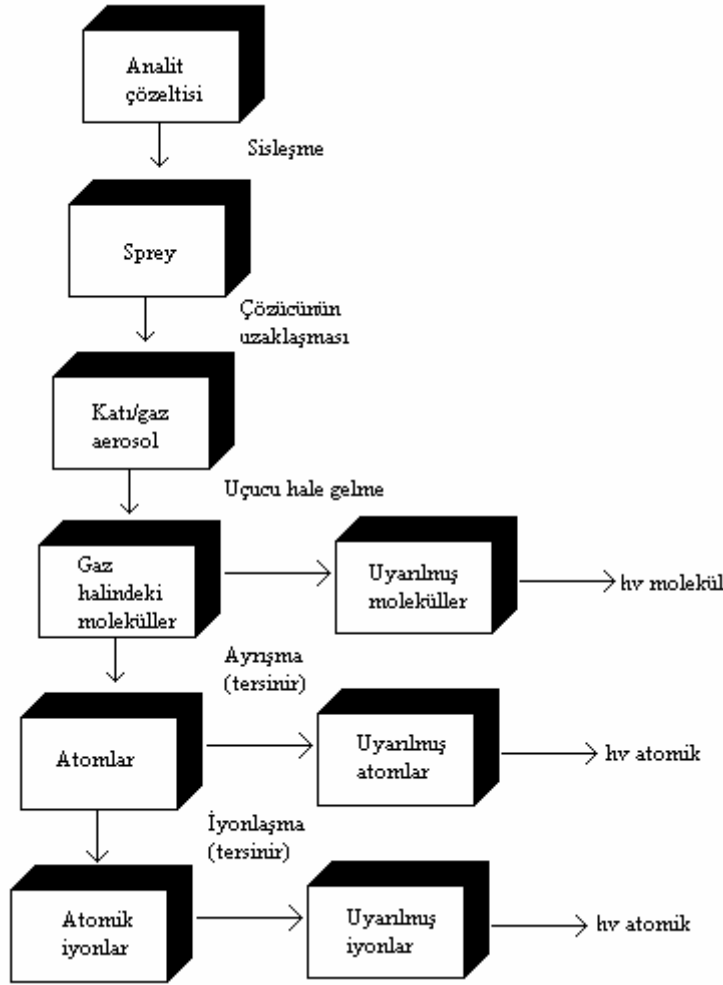
Alevli atomlaştırmacılarda örnek çözeltisi aleve bir sisleştirci yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.4). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir.



Şekil 2.4 Genel bir alev atomlaştırmacı.

Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analat atomlarının derişimi iyonlaşma

ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 2.5 alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreci şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.5 Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorpsiyon ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS’de kullanılan alev, optik olarak

geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır. Çizelge 2.1’de AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir [17].

Çizelge 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Yaklaşık Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

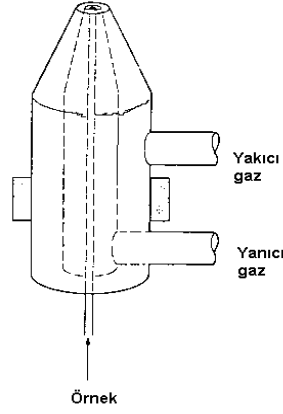
Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analatı en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analat atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analatın kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her örnek için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki tür yakıcı kullanılır. Ön karıştırmasız yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar. Örnek

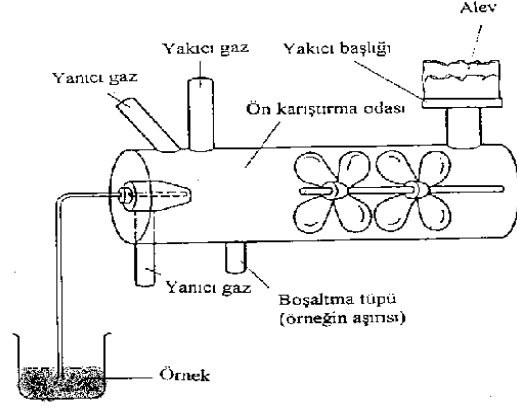
çözültisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan alev sis şeklinde verilir (Şekil 2.6a). Bu yakıcılar da alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Fakat, alev büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı tanecikler emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olabilir. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS’de kullanılmaz.

Ön karıştırmalı yakıcılarda ise (Şekil 2.6b) numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer (sisleştirici) adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve alev sadece çok küçük numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip alev göndermektir. Örneğin yaklaşık %90’ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile alev ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır.

Ön karıştırmasız yakıcılarda alev daha fazla numune girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir [4, 18].



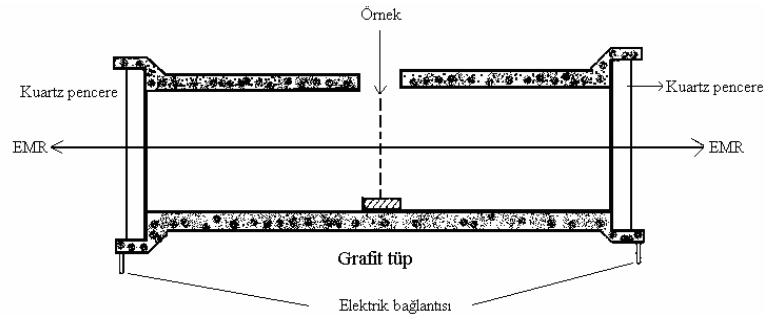
Şekil 2.6a: Ön karıştırmasız yakıcı.



Şekil 2.6b: Ön karıştırılmalı yakıcı.

2.3.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 2.7’de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur. Genellikle 10–50 µl arasındaki sıvı numune, numune verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır [3, 19].



Şekil 2.7: Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

2.3.3. Monokromatörler

Spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Monokromatörler genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek veya aynalar, dalga boylarına ayıran prizma ya da optik ağlar, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. AAS'de kullanılan monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak en çok optik ağlar kullanılır [6].

2.3.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)'dir [6].

2.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

2.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbanları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorban değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analat konsantrasyonu bilinmeyen örnek çözeltisinin absorbanı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir.

2.5.2. Standart ekleme yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analatın hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analat absorbanlarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analatların aynı bileşimde olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analatı eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analatın örnek matriksindeki standardını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bunun için numune en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır ve absorbanları okunur. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorban değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği

noktanın absorpsiyon eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analatın örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analat organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analat inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir [3,18].

2.6 Girişimler

Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına girişim denir. AAS’de, diğer yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre girişimlerle karşılaşılabilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki ana grupta toplanmaktadır [6].

2.6.1. Spektral girişimler

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrılmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde örnekte bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrılmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen

karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir. Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir [9,10].

2.6.2. Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir. Spektral olmayan girişimler numunenin özelliğine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma, kimyasal girişimler olarak sınıflandırılır.

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur. *İyonlaşma girişimleri*, atomlaştırıcıda meydana gelen iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. *Kimyasal girişimler*, iki sebepten dolayı meydana gelir. Birincisi; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması veya zor eriyen ve buharlaşan tuz oluşumu, ikincisi ise; oluşan atomların ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle hemen tepkimeye girerek ortamda uzun süre kalamamasıdır. Kimyasal girişimler; standart çözeltiye iyon engelleyici ilavesi, girişim yapan anyon örnek çözeltiye aşırı katyon ilavesiyle bağlanarak veya tayin edilecek elementin kompleks oluşturularak korunmasıyla önlenabilir [18, 20].

3. ADSORPSİYON

3.1 Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon; bir maddenin diğ er bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birle mesidir. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde (adsorbat) denir. Adsorplanan madde sıvı ya da gaz olabilir.  zerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban (adsorplayıcı) denir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkle memi  olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birbiri ile karıştırılmamalıdır. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de  z mlenerek o fazın yapısı içine girmesine absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir [25].

3.2 Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

Genel olarak; adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen adsorpsiyon    türde sınıflandırılabilir.

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkin olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alı  verii veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. işlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir

olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir [21].

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyona genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20.000–100.000 kalori arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısı ile yaklaşık aynı değerdedir [21].

3.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [22,23].

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Birçok adsorpsiyon hallerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon tipleri birlikte gerçekleşir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha seçimseldir ve gaz ile katı arasındaki bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir [34].

3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.3.1 pH

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözülmüş maddenin pH'ı iyonlaşma

derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir.

3.3.2 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkidir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atık su arıtmında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar.

3.3.3 Adsorbanın yapısı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorbanın parçacık boyutudur. Birçok çalışma parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.

3.3.4 Adsorbatın yapısı

Adsorpsiyonu olayında en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile maddenin adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon, adsorbat-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlı olarak gerçekleşir. Yani; çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorbat moleküllerinin, adsorban gözeneklerine göre büyük olması gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden

olabilir. Bu durumda adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğer bir özellik ise adsorbatın iyonizasyonudur. Su ve atık su bileşiklerinin çoğu iyonik halde bulunurlar.

İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır. Adsorbatın polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisindeki polar bir maddeyi daha kuvvetli şekilde adsorplar.

3.3.5 Temas süresi

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

3.3.6 Yarışan iyonların varlığı

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözünmüş madde bulunan su veya atık su arıtımında kullanılır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyon davranışlarında 3 ihtimal söz konusudur:

a) birbirinden etkilenmeyebilirler, böylece tek tek olduklarıdaki adsorpsiyon davranışını gösterebilirler, b) adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbanın yüzeyini önceden kapladığından diğerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir, c) birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Karışım halindeki ağır metaller adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelir ve yarış adsorplanacak uygun yüzey bulunamadığında sona erer. Metallerin cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir [22, 26, 27].

3.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında

kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermlerinin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın kullanılanları Langmuir ve Freundlich modelleridir.

3.4.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir bağıntısına göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir. Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar şöyledir:

- ✓ Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir,
- ✓ Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir,
- ✓ Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır,
- ✓ Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir,
- ✓ Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

$$C_e/q_e = (C_e/q_m) + 1/K_L q_m \quad (3.1)$$

q_e: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_e: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

q_m: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L: Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre çizilen grafikten elde edilen doğru denkleminin eğiminden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ve kayımından, Langmuir adsorpsiyon sabiti (K_L) hesaplanabilir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Çizelge 3.1, dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad (3.2)$$

C_0 : başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 3.1: Dağılma sabiti (R_L) değerleri ve elverişlilik ilkesi.

Dağılma Sabiti Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.4.2 Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich modeli, heterojen yüzeyler üzerine ideal olmayan adsorpsiyon ve çoklu tabaka adsorpsiyonu için kullanılabilir.

$$\log q_e = (1/n) \log C_e + \log K_F \quad (3.3)$$

q_e : Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu(mg/g)

C_e : Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

$1/n$: Materyalin heterojenliğine göre değişen adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir parametre

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi, eğimi $1/n$ 'i verir. $1/n$ değerinin 0 ila 1 arasında olması, metallerin adsorpsiyonu için çalışılan şartların uygun olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre çizilen eğrilerin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılır ve adsorpsiyon, " R^2 si 1'e daha yakın olan izoterme uyuyor" denir.

3.5 Adsorpsiyonun Uygulamaları

Gaz ve sıvı fazdan adsorpsiyonun belli başlı kullanım alanları şunlardır [24] :

- a) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,
- b) Bir buharlaştırıcıdan terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı,
- c) Gazların fraksiyonu,
- d) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
- e) Fermantasyon ürünleri ve bitki özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması,
- f) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması,
- g) Ham seker şuruplarının renginin giderimi,
- h) Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması,
- i) Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama ön işlemi,
- j) Aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması.

3.6 Adsorpsiyonla İlgili Literatür Çalışmaları

Metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon etkili bir metottur. Teknoloji ilerledikçe ekonomik ve etkili malzemelere ihtiyaç artmıştır. Bunun üzerine düşük maliyetli, kolay uygulanabilir, yüksek verim elde edilebilecek malzemeler araştırılmaktadır.

Alyüz ve diğ., atık su arıtımında kullanılan adsorbanları ve arıtımdaki teknik uygunluklarını incelemişlerdir [28]. Adsorbanların metal bağlama kapasitelerini, maliyetlerini ve arıtımda gösterdikleri verimliliklerini karşılaştırmışlardır. Aktif karbonun yüksek maliyetine alternatif oluşturabilecek, düşük maliyetli kitosan, zeolit, kil gibi doğal adsorbanlar; atık çamur, kül gibi endüstriyel atıklar ve pirinç kabuğu, narenciye kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal atıklar üzerinde durmuşlardır. İncelenen adsorbanların yeterli metal bağlama kapasitelerinin olduğunu gözlemlemişler. Sonuç olarak bu adsorbanların ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir.

Ajmal ve diğ., atık sulardan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak talaş kullanmışlardır [29]. Bu çalışmada, Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında; pH, sıcaklık, temas süresi, konsantrasyon, adsorban parçacık boyutu gibi değişkenlerin etkisi araştırılmıştır.

Periasamy ve diğ., yarfıstığı kabuklarından hazırladıkları aktif karbonu kullanarak sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonunu incelediler [30]. Adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterdiler.

Çalışır ve diğ., bakır, kurşun ve kadmiyum iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında atık lastik parçalarının adsorban olarak kullanımını incelemişlerdir [31]. Analitlerin adsorpsiyonunu pH, çalkalama süresi ve örnek kütlesinin parametrelerine bağılı olarak incelemişlerdir. Bu üç analit için kantitatif adsorpsiyon pH 6'da sürdürülmüştür. Bakır, kurşun ve kadmiyum için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1,56 mg/g, 3,19 mg/g ve 1,01 mg/g bulmuşlardır.

Ajmal ve diğ., hardal küspesi üzerinde sulu çözeltiden Cu(II), Zn(II), Cr(VI), Mn(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) gibi çeşitli ağır metallerin adsorpsiyon davranışını incelediler [32].

Ghazy ve diğ., yaptığı çalışmada yumurta kabuğu adsorban olarak kullanılmış ve Ni(II) metalinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması amaçlanmıştır [33]. Batch metodu uygulanan bu çalışmada, doğal su örneklerinde de yumurta kabuğunun Ni(II) metalini gidermede etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Başka bir çalışmada modifiye havuç atıklarından faydalanarak sulu çözeltiden Mn(II), Cu(II), Ni(II), ve Co(II) metallerinin biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelenmiştir [34]. Yapılan izoterm çalışmalarından modifiye havuç atıklarının Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Metallerin adsorplanabilme sırasının Cu(II)>Ni(II)>Co(II)>Mn(II) olduğunu görmüşlerdir.

Pamukoğlu ve diğ., bir boya fabrikasının arıtma sisteminden aldıkları çamuru çeşitli ön işlemele toz haline getirmişler ve bunu sulu ortamlardan Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır. Çalkalama yöntemi ve AAS kullanılarak yapılan deneyler sonunda, Cu(II) için bu adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156 mg/g olarak bulunmuştur [35].

Yavuz ve diğ., tarafından yapılan başka bir çalışmada Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) gibi bazı ağır metallerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla kaolin kullanılmıştır [36]. Çalışmada kaolin tarafından sulu çözeltiden Mn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) gibi ağır metallerin adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik olarak incelenmiştir.

Biyopolimerlerden biri olan kitosan atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılmaktadır. Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukosaminde yer alan amino grubu, III. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür. Kitosan ile yapılan bir adsorpsiyon çalışmasında sulu çözeltiden krom uzaklaştırılmıştır [37]. Batch metodu uygulanarak modifiye kitosan ve modifiye olmamış kitosanın adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç krom iyonu konsantrasyonları, sıcaklık, pH, zaman ve adsorban dozu etkilerine bağlı olarak incelenmiştir. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş kitosanın sulu çözeltilerden krom iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir biçimde kullanılabildiği sonucuna varılmıştır.

Kitosan ile yapılan bir başka çalışmada ise Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) metal iyonlarının kitin ve kitosan biyopolimerlerince tutunma performansları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir [38]. Kitin ve kitosan biyopolimerlerinin ağır metal iyonlarını tutma sıralamasının $Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) > Ni(II)$ olduğu görülmüştür.

Schmuhl ve diğ., kitosan ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine kinetik ve denge çalışmaları yaptılar [39]. Cu(II)'nin uzaklaştırılmasında 10-1000 mg/L Cu(II) konsantrasyonlarında deneysel verilerin Freundlich izotermine uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Yapılan literatür araştırmaları ışığında; bu çalışmada sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metallerini uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Adsorban olarak cam tozu kullanılmıştır. Cam tozu LbL tekniği ile modifiye edilmiştir.

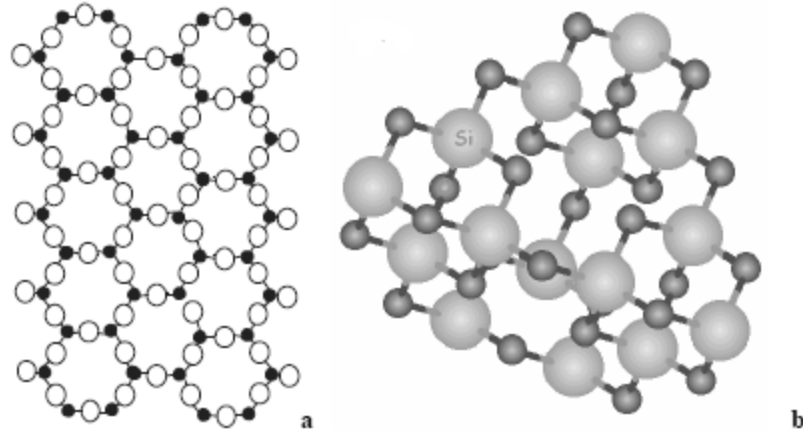
LbL tekniği; herhangi bir şekil veya türdeki yüzeylere kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesine olanak sağlaması, çok yönlü uygulama olanağı sunması ve en önemlisi de basit bir uygulama tekniği olmasından dolayı, bu yöntemle elde edilen

çok tabakalı filmler çok geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır [40]. Bu uygulama alanları içerisinde; sensörler [41], doğrusal olmayan optikler [42], fotoaktif filmler [43] ve ilaç dağıtımı [44,45] gibi birçok teknolojik malzemenin üretimi yer almaktadır. Ayrıca bugüne kadar LbL tekniğini kullanarak gaz ayırma [46], pervaporasyon [47] veya mikrofiltrasyon [48] gibi farklı uygulama alanlarına sahip membran sistemlerinde kullanılmak üzere çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

4. CAM HAKKINDA GENEL BİLGİ

4.1 Camın Özellikleri

Cam, çoğunlukla saydam veya yarısaydam halde kullanılan, genellikle sert, kırılğan olan ve sıvıların muhafazasına imkân veren inorganik katı malzemedir. Başka bir tanımla cam, ani soğutulmuş alkali ve toprak alkali metal oksitleriyle, diğer bazı metal oksitlerin çözülmesinden oluşan akışkan bir malzeme olup, ana maddesi (SiO_2) silisyumdur. Camın üretimi sırasında hızlı soğuma nedeniyle kristal yapı yerine amorf yapı oluşur. Bu yapı cama sağlamlık ve saydamlık özelliğini kazandırır. Cam, saydamlığı, kimyasal etkilere karşı büyük direnci, elektrik yalıtımında etkin oluşu ve vakum saklamadaki kabiliyeti sebebiyle, pek çok kullanım alanlarına sahiptir. Cam ürünleri özellikle kimya endüstrisinde, eczacılıkta, gıda maddeleri endüstrisinde çokça kullanılırlar [49]. Şekil 4.1 silikanın kristal ve amorf yapısını göstermektedir.



Şekil 4.1: Silikanın kristal (a) ve amorf (b) yapısı.

Viskozite, camın en önemli fiziksel özelliklerinden birisidir. Camın ergitme koşulları, işlenmesi, tavlama sıcaklığı, rafinasyonu, üst kullanım sıcaklığı ve kristalleşme hızı büyük oranda viskozite tarafından belirlenir [50]. Camlar normal oda sıcaklığında çok sert ve kırılğan malzemelerdir. Isıtıldıklarında, metallerde olduğu gibi belirli sıcaklığa erişince erimezler. Transformasyon bölgesi denilen bir sıcaklık aralığında yumuşarlar. Camların yüksek sıcaklıkta kullanılabileceği ya da

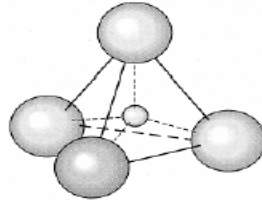
kullanılamayacağı, ısı genleşme katsayısına da bağlıdır. Camın lineer genleşme katsayısı, artan sıcaklıkla birlikte lineerden pek az sapma yapar ve ortalama lineer genleşme katsayısı belirli bir sıcaklık sahası için verilebilir. Camın pek az ısı iletme kabiliyetinden dolayı ısı genleşme katsayısı, sıcaklık değişimlerine dayanım üzerine farklı etki yapar. Bundan dolayı, örneğin borosilikat camlar, yüksek sıcaklıklara kadar kullanılabilirler ve borsuz teknik camlara nazaran daha hızlı bir şekilde ısıtılabilir ve soğutulabilirler. Cam, normal sıcaklıklarda elastik bir cisimdir. Camlar gerilim altında hiç deformasyon göstermezler. Camlar, normal sıcaklıklarda iyi izolatördür. Camlar elektriği iyonik olarak iletir. Transformasyon sıcaklığına kadar akımın taşınması daha çok Na^+ olmak üzere, alkali iyonlarla olur. Bu nedenle normal sıcaklıklarda elektrik iletimi son derece azdır. Yükselen sıcaklıkla birlikte, iyonların hareketliliği artar ve özgül direnç azalır. Eriyik haldeki cam elektriği iletir. Bu nedenle doğru akım ile ısıtma yoluyla eritme yapılabilir. Camların diğer malzemelere göre ayrıcalıklı özelliği, görünür ışığı ve ultraviyole ışınları geçirebilme, yani saydamlık özelliğinin bulunmasıdır [51].

4.2 Cam Hammaddeleri

Cam hammaddeleri genel olarak sınıflandırıldığında;

- ✓ Oksit formunda olabilirler.
- ✓ Karbonatlar, sülfatlar gibi başka bir kimyasal formunda olabilirler.
- ✓ Cama birden fazla cam oksidi verebilirler [52].

Silika: Silika (SiO_2) en çok kullanılan ve en önemli cam yapıcı oksittir. SiO_2 , doğada kuvars, kum, kumtaşı ya da kuvarsit şeklinde bulunur. Camda kuvars kullanılır. Cam ham maddesi olarak kullanılan kuvars renksiz (demir oranı çok düşük) olmalıdır. Silika (SiO_2) ve silikatların (SiO_2 'nin diğer oksitlerle oluşturduğu bileşikler) temel yapı birimi silisyum ve oksijen atomlarının oluşturduğu bir tetrahedral'dir. Bu tetrahedral merkezinde Si^{+4} iyonu, köselerinde O^{2-} iyonları yer alır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Silisyum-oksijen tetrahedral üç boyutlu görünümü [50].

Silika cama mukavemet ve kimyasal dayanıklılık kazandırır, 1700°C üzerinde ergir. Bu ergime derecesini düşürmek üzere cama diğer oksitlerin ilavesi gerekir [52]. Silikanın kimyasal bileşimi Çizelge 4.1de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Silikanın kimyasal bileşimi [53].

Oksit	Yüzde
SiO ₂	% 99.1
Al ₂ O ₃	% 0.2
Fe ₂ O ₃	% 0.04
CaO	% 0.2
MgO	% 0.1

Soda: Na₂O kaynağı olarak sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄) ya da sodyum nitrat (NaNO₃) kullanılır. Soda renksiz, higroskopik özelliğe sahip bir maddedir. Ağırlıkça %10'a kadar bünyesine su alabilir. Na₂O, genellikle Na₂CO₃ (soda)'ten elde edilir. Na₂HCO₃ ise NaCl'den kimyasal olarak solvay prosesiyle, doğal olarak trona cevherinden üretilir. Soda cam yapımında en çok kullanılan flaks (ergitmeyi kolaylaştırıcı) maddesidir. Sahip olduğu akışkanlık kazandırma özelliği ile ergime sıcaklığını düşürür. Ayrıca soda, camın kimyasal dayanıklılığını azaltırken ısı genleşme katsayısını artırır [53].

4.3 Kaplama Yöntemi

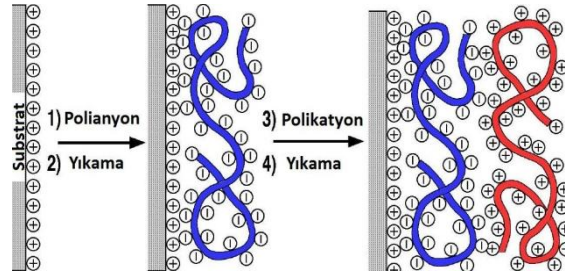
Polielektrolitler tekrarlanan birimlerinde iyonik gruplar içeren ve elektrolit özellikleri taşıyan polimerlerdir [40,54].

Polielektrolit kompleksler (PEC) polianyon ve polikasyonlar arasındaki etkileşim ve karşı iyonların ayrılmasıyla oluşur. PEC, çevre teknolojileri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynarlar. Kullanım alanlarının çeşitliliği sebebi ile (örneğin, eczacılık, kozmetik ve gıda endüstrisi, kağıt yapımı, ilaç salınımı ve gen terapisi, süspansiyonların reolojik özellikleri, çok tabakalı filmler vs.) PEC oluşumu üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artan bir önem kazanmaktadır [40, 54, 55].

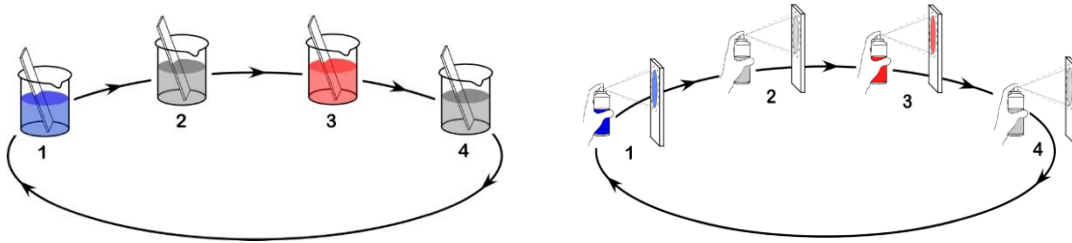
PEC oluşumu çözelti ve ara yüzeylerde meydana gelebilir ve yeni nanomalzemelerin gelişmesini sağlar [40]. PEC oluşumunda en baskın etken zıt yüklü makromoleküller

arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Bununla beraber; hidrofobik etkileşim, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı da kompleks stabilitesini artırarak bu etkileşimde rol oynar.

Polimer tabanlı filmlerin tabaka tabaka (LbL) kaplama tekniği ile hazırlanması, işlem kolaylığı ve çeşitliliği, sadece zıt yüklü polielektrolitlere değil aynı zamanda birbirini tamamlayan ortak fonksiyonlu gruplar içeren (örneğin, hidrojen bağı alan ve veren) birçok polimer tipine de uygulanabilmesi sebebi ile yaygın olarak kullanılan yüzey hazırlama tekniğidir. LbL tekniğinin temelini, yüzeyi yüklendirilmiş desteklerin elektrostatik olarak pozitif ve negatif yüklü polielektrolitlerle kaplanması oluşturmaktadır [55, 58]. LbL tekniğinin şematik gösterimi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.3a: Film yapımında adsorpsiyon basamakları.



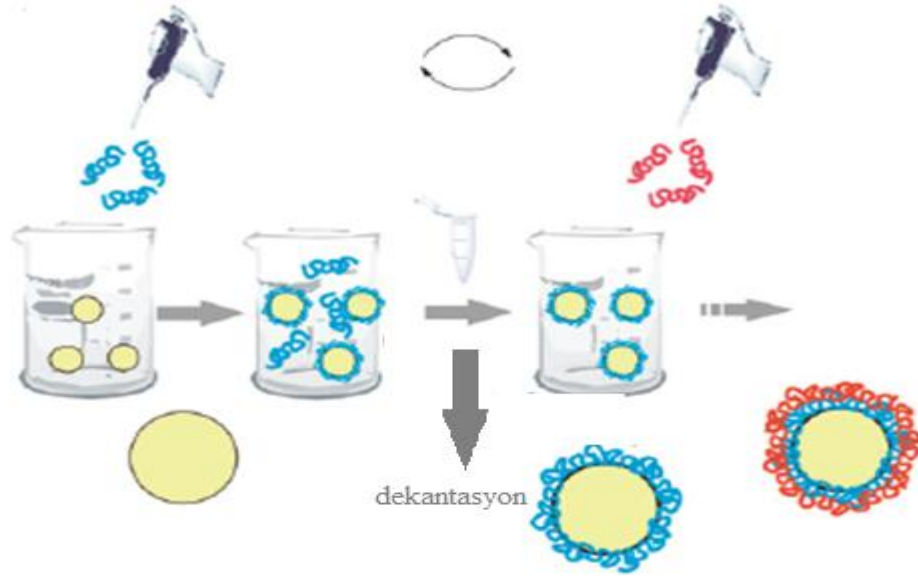
Şekil 4.3b: LbL-daldırma ve LbL-sprey yöntemi.

Şekil 4.3a pozitif yüklü substrat üzerinde film yapımının ilk iki adsorpsiyon basamağını, Şekil 4.3b ise LbL-daldırma(sol) ve LbL-sprey(sağ) yöntemini göstermektedir. 1 ve 3, sırasıyla, polianyon ve polikasyonun adsorpsiyonunu; 2 ve 4 yıkama basamaklarını göstermektedir. 1-4 basamakları, $(A/B)_n$ (n : tabaka sayısı) basit film yapısı için temel basamaklardır. Daha kompleks filmlerin yapımı farklı sıra ve ek daldırma basamaklarını gerektirmektedir [40].

LbL tekniğinde; yüzeyi yüklü bir desteğin, ardışık olarak karşıt yüklü iki polielektrolitin sulu çözeltilerine daldırılarak veya püskürtülerek elektrostatik

kuvvetler aracılığıyla kaplanması gerçekleştirilmektedir. Yüklü desteğin her bir daldırma/püskürtme adımından sonra yüzey yükü, bir sonraki tabakanın kaplanmasına olanak sağlayacak şekilde karşıt yükle kaplanmakta ve böylece güçlü elektrostatik kuvvetlerle stabilize edilmiş çok tabakalı bir filmin destek yüzeyinde oluşumu gerçekleştirilmektedir [57].

LbL tekniği uygulanarak yapılan kaplamanın aşamaları şekil 4.4te gösterilmektedir.



Şekil 4.4 : Kaplama aşamaları [59].

İşlemler sırasıyla;

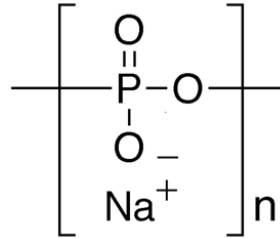
- (1) Cam tozu tanecikleri üzerinde kaplamayı sağlayacak polielektrolit çözeltisinin eklenmesi,
- (2) Taneciklerin üzerinde maddenin adsorpsiyonu için bekletme,
- (3) Polielektrolit çözeltisinin dekantasyonu ve polielektrolit fazlasının uzaklaştırılması,
- (4) Taneciklerin kurutulması ve ikinci tabaka adsorpsiyonu için kaplamayı sağlayacak zıt yüklü polielektrolit çözeltisinin ilavesini içerir.

Tabaka tabaka kaplama yöntemine ait ilk çalışmalar 1990'lı yıllarda G. Decher [40, 54-57] tarafından gerçekleştirilmiş ve takip eden yıllarda bu yöntemin farklı uygulamalar için kullanılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar da bildirilmiştir. LbL tekniği; herhangi bir şekil veya türdeki yüzeylere kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesine olanak sağlaması, çok yönlü uygulama olanağı sunması ve

en önemlisi de basit bir uygulama tekniği olmasından dolayı, bu yöntemle elde edilen çok tabakalı filmler çok geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır [40]. Bu uygulama alanları içerisinde; sensörler [41], doğrusal olmayan optikler [42], fotoaktif filmler[43] ve ilaç dağıtımı [44,45] gibi birçok teknolojik malzemenin üretimi yer almaktadır. Ayrıca bugüne kadar LbL tekniğini kullanarak gaz ayırma [46], pervaporasyon [47] veya mikrofiltasyon [48] gibi farklı uygulama alanlarına sahip membran sistemlerinde kullanılmak üzere çok tabakalı kompozit membranların hazırlanması üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

4.4 Kaplamada Kullanılan PSP ve CHI Hakkında Bilgi

Polisodyumfosfat: Fosfatlar organizmalar için çok önemli bir anyon olup bitkilerin büyümesinde rol oynarlar. Ayrıca birçok biyokimyasal proseste yer alırlar. Hücrelerde inorganik polifosfat formunda bulunurlar. Polifosfatlar çok sayıda fosfat grubundan oluşup, birbirlerine yüksek enerjili fosfoanhidrit bağlarıyla bağlanan lineer polimer zincirleri içerir [60] (Şekil 4.5). Lineer polifosfatlar, lineer polifosforik asit tuzlarıdır [61]. Zincirlerin uzunluğuna bağlı olarak polifosfatların fiziksel ve biyolojik özellikleri değişmektedir. Doğada lineer fosfatların dışında halkalı ve ultrafosfatlar da mevcuttur.



Şekil 4.5: Polisodyumfosfatın yapısı.

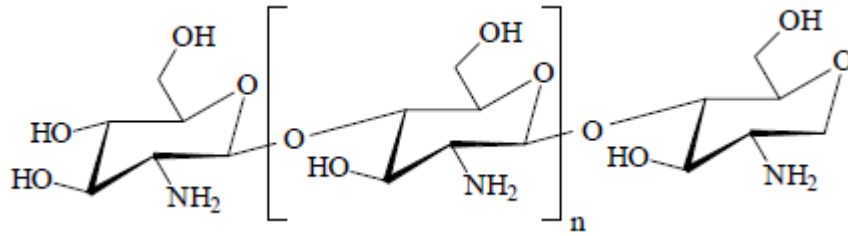
Polifosfatlar atık sulardan metal gideriminde kullanılırlar. Bunun yanı sıra gıda katkı maddesi olarak kullanılması da uygulama alanlarından biridir [62].

Kitosan: Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır [28, 63].



Şekil 4.6: Kitosan.

Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin, kitosan olarak adlandırılır.



Şekil 4.7: Kitosanın yapısı.

Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) gruplarının amino ($-\text{NH}_2$) gruplarına dönüştürülmesi işlemidir.

Kitosan doğada karides, yengeç, istakoz vb. deniz kabuklularının, böceklerin dış iskelet yapısında ve mantarların hücre duvarında bulunur. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir.

Kitosan, birçok organik reaksiyon ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Kopolimer formunda kolaylıkla fiberlere, filmlere ve mikro kürelere dönüştürülebilir. Yapısındaki amin grupları nedeniyle asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Ayrıca yapısındaki serbest amin grupları, kitosana kationik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır [64].

Kitosan ve kitosan türevi polimerler suların toksik maddelerden arındırılmasından tıpta yapay deri uygulamalarına kadar çok geniş bir yelpazede kullanım alanı

bulmuştur. Bu nedenle atık suların civa, kurşun ve krom gibi ağır metallerden arındırılmasında kullanılır. Kitosanın antifungal özelliği nedeniyle çeşitli mikroorganizma enfeksiyonlarına ve parazitlere karşı tarımsal amaçlarla bitkilerin korunmasında önemli bir potansiyele sahiptir. Zayıflatıcı ve kolesterol düşürücü olarak, kozmetik endüstrisinde saç bakım ürünlerinde ve kontakt lens yapımında, fotoğrafçılıkta, tekstilde boya bağlama özelliğinden dolayı ağartıcı olarak, kağıt endüstrisinde selüloz gibi destek materyali olarak, tıp alanında dermatit, pürülan gibi hastalıkların, yara ve yanıkların tedavisinde kitosan ve kitosan türevi bileşiklerinden yararlanılmaktadır [37].

Kitosanın metal uzaklaştırılmasındaki üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir;

- ✓ Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilik özelliği vardır.
- ✓ Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.
- ✓ Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir [65].

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Bakır, nikel ve kadmiyum standart çözeltileri, 1000 mg/L'lık stok çözeltiden (SCP Science) seyreltilerek günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlandı.

Deneysel çalışmalarda örnek çözeltilerin pH ayarı için kullanılan NaOH çözeltisi, Merck marka analitik saflıktaki katısı kullanılarak hazırlandı. Örnek çözeltilerin pH ayarı için kullanılan HNO₃ çözeltisinin hazırlanmasında Merck marka %65'lik HNO₃ kullanıldı.

Kitosan ve polisodyumfosfat çözeltilerinin hazırlanmasında Merck marka CH₃COOH çözeltisi kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Deneysel cam tozu örneklerinin ve çözeltilerin hazırlanmasında katı maddelerin tartılması için GEC AVERY marka hassas terazi kullanıldı. pH ölçümleri WTW pH 315i pH-metresi ile gerçekleştirildi. Çalkalama işlemleri için Edmund Bühler çalkalayıcısı kullanıldı. Cam tozu örneklerinin öğütülmesi amacıyla Retsch RS200 model öğütücü, kurutulması amacıyla VWR Venti-Line etüv, santrifüjü için Hettich Rotina 380 R model cihaz kullanıldı. Modifiye cam tozlarındaki fonksiyonel gruplar Pelkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spektrofotometresi ile belirlendi. Bakır, nikel ve kadmiyum tayini için atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevinin kullanıldığı Varian AA280FS atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümler esnasında uygulanan aletsel parametreler Çizelge 5.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1: Absorbans ölçümlerinde uygulanan aletsel parametreler.

Enstrümantal Koşullar	Element		
	Cu	Ni	Cd
Işın Kaynağı	Oyuk katot lambası	Oyuk katot lambası	Oyuk katot lambası
Kullanılan Lamba Akımı, mA	4,0	7,0	4,0
Dalga Boyu, nm	324,8	232	228,8
Slit Aralığı, nm	0,5	0,2	0,5
Alev Türü	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen

5.3 Deneyin Yapılışı

5.3.1 Cam tozlarının hazırlanması

Soda camları, öğütme makinesinde toz haline getirildi. Elde edilen tozlar temizlendi. Temizleme işleminde sırasıyla;

- ✓ 1:1 (v/v) oranında derişik HCl: Metanol çözeltisinde 4 saat bekletme,
- ✓ Bol destile suyla yıkayıp kurutma,
- ✓ Derişik H₂SO₄'te 12 saat bekletme,
- ✓ Tekrar bol destile suyla yıkayıp kurutma basamakları uygulandı.

5.3.2 Cam tozlarının modifikasyonu

Temizleme sonrası elde edilen cam tozları modifikasyon işlemi için kullanıldı. Cam tozlarına 2 tip kaplama işlemi yapıldı: Modifiye tip A (kurutmalı) ve modifiye tip B (kurutmasız). Modifiye tip A her kaplama işleminden sonra yıkama ve kurutma işlemleri içerir. Modifiye tip B ise her kaplamada değil, belirli kaplama sayılarında yıkama ve kurutma işlemleri içerir.

Kaplama işlemleri için öncelikle 0,25 g/100 mL su PEI çözeltisi ve 10⁻² M PSP ve 10⁻² M CHI çözeltileri hazırlandı. İşlemler 4 gram cam tozu üzerinde gerçekleştirildi. Tabaka Sayısı = PEI - (PSP-CHI)_n olmak üzere 8 tabaka sayılı (n=4) cam tozlarında Modifiye tip A için şu işlemler gerçekleştirildi :

- ✓ PEI (30 dk bekletme) + su ile yıkama + kurutma
- ✓ PSP (30 dk bekletme) + su ile yıkama + kurutma
- ✓ CHI (30 dk bekletme) + su ile yıkama + kurutma

(PSP-CHI) döngüsü cam tozu yüzeyinde 8 tabaka oluşana kadar yapıldı.

Modifiye tip B için ise şu işlemler gerçekleştirildi :

- ✓ PEI (30 dk bekletme) + su ile yıkama + kurutma
- ✓ PSP (30 dk bekletme) + PSP çözeltisinin dekantasyonu ve polielektrolit fazlasının uzaklaştırılması
- ✓ CHI (30 dk bekletme) + CHI çözeltisinin dekantasyonu ve polielektrolit fazlasının uzaklaştırılması
- ✓ PSP (30 dk bekletme) + PSP çözeltisinin dekantasyonu ve polielektrolit fazlasının uzaklaştırılması
- ✓ CHI (30 dk bekletme) + su ile yıkama+ kurutma

(PSP-CHI) döngüsü cam tozu yüzeyinde 8 tabaka oluşana kadar yapıldı.

Kurutma işlemleri tüm basamaklarda 50°C’de 4 saatte gerçekleştirildi. Modifiye tip A ve modifiye tip B cam tozları sulu çözeltide Cu(II), Ni(II), Cd(II) metallerinin uzaklaştırılmasında kullanıldı.

5.3.3 Metal iyonlarının modifiye cam tozlarıyla uzaklaştırılması

Modifiye cam tozları kullanılarak Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları yapıldı. Çalışmalarda; pH, adsorban miktarı, temas süresi ve metal iyon konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon üzerine olan etkileri incelendi. AAS ile ölçümler yapıldı ve sonuçlar 5.1 eşitliği kullanılarak % adsorpsiyon şeklinde verildi.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = (C_m - C_e) / C_m \times 100 \quad (5.1)$$

C_m = Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

5.3.3.1 pH etkisi

Metal karışımı ve adsorban ikilisi için uygun olan pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 2, 4, 6 ve 8de yapıldı. Standart metal çözeltilerinden yola

çıkılarak, Cu(II), Ni(II), Cd(II) metal iyonlarının karışımından oluşan 2 ppm konsantrasyonunda standart çözelti hazırlandı. Standart çözeltinin pH ayarı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO₃ çözeltileri ile yapıldı. Modifiye cam tozundan 0,1'er g alınarak pH değerleri 2, 4, 6 ve 8 olarak ayarlanan metal çözeltisinden 25'er mL ilave edildi. Kör çözelti olarak kullanılmak üzere aynı işlem 0,1'er g cam tozuna 25 mL su eklenerek yapıldı. Çözeltiler, 450 rpm hızında 60 dakika boyunca çalkalandı. Örnekler santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS ile tayin edildi.

5.3.3.2 Adsorban miktarının etkisi

Metal karışımı ve adsorban ikilisi için uygun olan pH değerinde, 2 ppm konsantrasyonunda metal standart çözeltisi hazırlandı. 0,1 g; 0,3 g; 0,5 g; 0,7 g ve 1 g tartılan modifiye cam tozları 25'er mL standart çözelti içinde 450 rpm hızında 60 dakika boyunca çalkalandı. Örnekler santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS ile tayin edildi.

5.3.3.3 Temas süresinin etkisi

Uygun adsorban miktarları belirlendikten sonra, metallerin 0,7 g adsorban ile gideriminde temas süresinin etkisi incelendi. Belirlenen uygun pH değerinde, 2 ppm metal standart çözeltilerinden hazırlandı. Modifiye cam tozlarından 0,7 g alınıp 25 mL standart metal çözeltisi eklendi. Örnekler 450 rpm hızında 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika boyunca çalkalandı. Belirtilen zaman aralıklarında alınan örnekler santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS ile tayin edildi. Maksimum adsorpsiyonu sağlayan minimum süre bulundu.

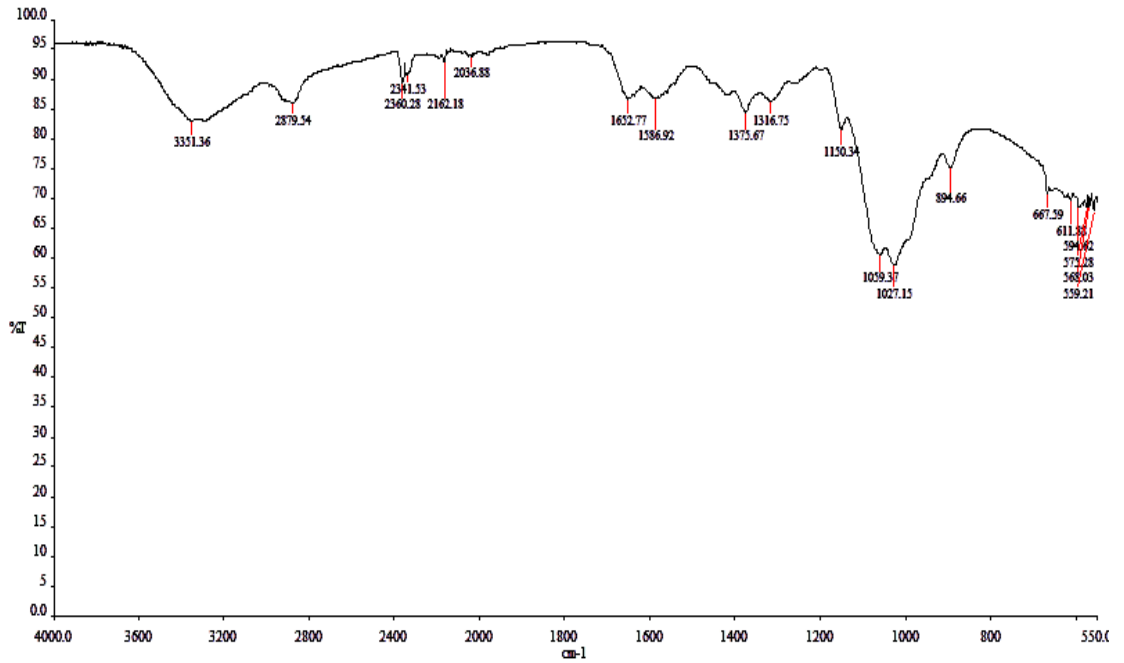
5.3.3.4 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Standart metal çözeltilerinden yola çıkılarak, belirlenen uygun pH değerinde 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm konsantrasyonlarında Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) metal iyon çözeltileri hazırlandı. 0,7'er g modifiye cam tozuna, hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler eklendi. Örnekler 450 rpm hızında 60 dakika boyunca çalkalandı. Örnekler santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyon konsantrasyonları AAS ile tayin edildi.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

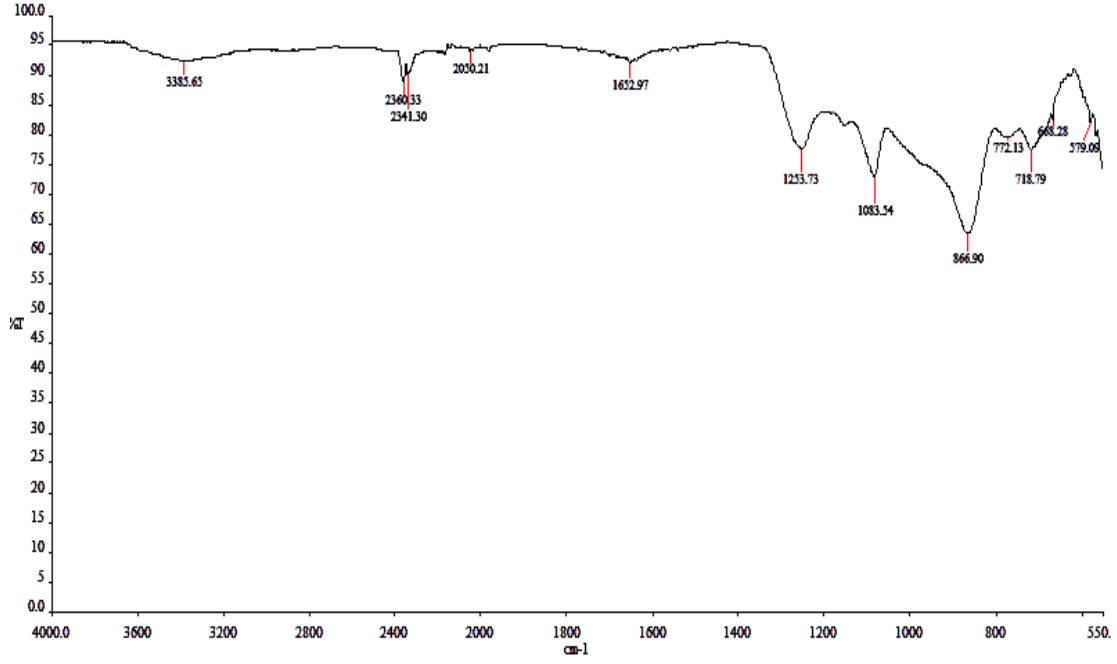
6.1 Cam Tozlarının FT-IR Spektrometri ile Analizi

Tüm örneklerin FT-IR Spektrometre ile FT-IR spektrumları 550 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} arasında alındı (Şekil 6.1-Şekil 6.5)



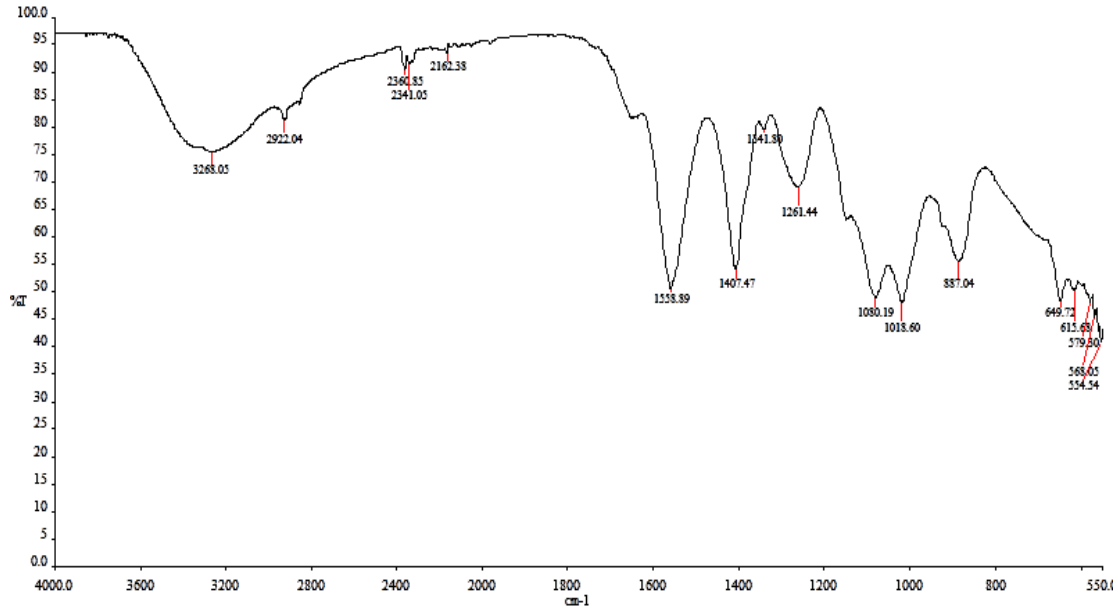
Şekil 6.1 : Kitosan FT-IR spektrumu

Kitosan FT-IR spektrumunda $3351,36\text{ cm}^{-1}$, $1652,97\text{ cm}^{-1}$, $1378,67\text{ cm}^{-1}$ ve $1059,37\text{ cm}^{-1}$ deki pikler sırası ile O-H, C=O, C-N ve N-H bağlarını göstermektedir.



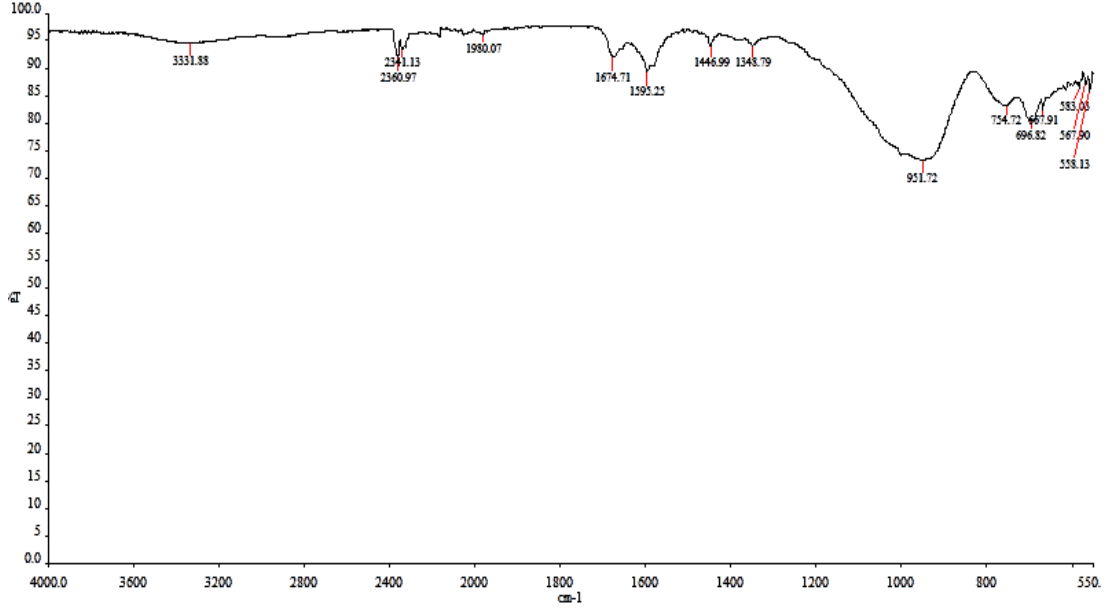
Şekil 6.2: Polisodyumfosfat FT-IR Spektrumu

PSP için karakteristik pikler $866,90\text{ cm}^{-1}$ (P-O-P), $1083,54\text{ cm}^{-1}$ (O-P-O) ve $1253,73\text{ cm}^{-1}$ (P=O) 'de görülmektedir.



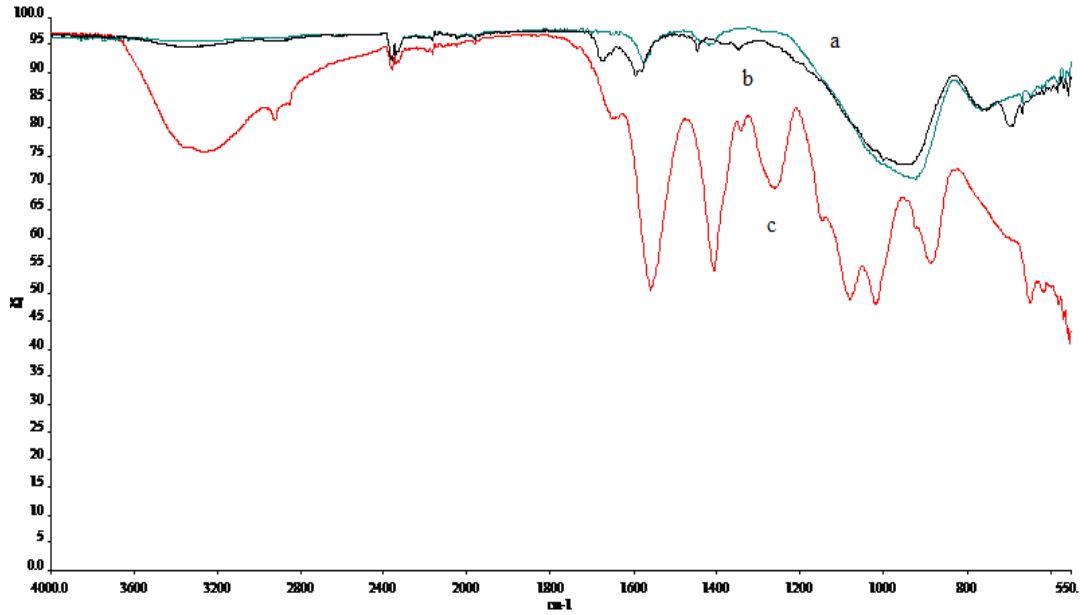
Şekil 6.3: PSP-CHI (suda) kompleksinin FT-IR spektrumu

PSP-CHI (suda) kompleksine ait FT-IR spektrumunda, hem PSP hem de CHI'na ait karakteristik pikler kompleks oluşumunu göstermektedir.



Şekil 6.4: Cam tozu FT-IR spektrumu

Cam tozuna ait karakteristik pikler 3331 cm^{-1} de görülen (SiO-H), $2341\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ deki hidrojen bağlı (O-H) ve 951 cm^{-1} de görülen (Si-OH) bağlarına aittir. 500 cm^{-1} civarında SiO_2 örgüsündeki Si-O bandını göstermektedir.



Şekil 6.5: a. Modifiye cam tozu b. Cam tozu c. PSP-CHI (suda) FT-IR spektrumu
Modifiye cam FT-IR spektrumunda camdan gelen (Si-O -H) pikinin kaybolması camın yapısının değiştiğini göstermektedir. PSP'ye ait karakteristik bir pik görülmemesi, $1400\text{-}1500$ deki C-C, C-H pikleri modifikasyonda CHI'nın daha baskın

rol oynadığını düşündürmektedir. Ancak sadece FT-IR tekniği ile yüzey kaplama ve modifikasyonun açıklanması yetersiz kalacaktır. Suda 1:1 mol oranında karıştırıldığında oluşan PSP-CHI kompleksi ile cam üzerinde tabaka tabaka kaplama tekniği ile oluşturulan PSP-CHI kompleksi, yüzey kaplama sırasında kompleksleşmeyi etkileyen faktörler (bekletme süresi, kurutma süresi ve sıcaklığı) sebebi ile 1:1 mol oranından farklı olabilir. Bu sebeple modifiye cam FT-IR spektrumunda PSP'ye ait karakteristik piklerin görülmemesi mümkün olabilir.

6.2 DeneySEL Şartların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada cam tozları PSP ve CHI polielektrolitleri ile kaplanarak modifiye edildi. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının modifiye cam tozuna adsorpsiyonuna pH, adsorban miktarı, temas süresi ve metal konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelendi. Metal iyon konsantrasyonları FAAS'de doğrudan tayin edildi.

6.2.1 Modifikasyonun etkisi

Modifiye cam tozlarının sulu çözeltiden metal iyonlarını uzaklaştırma etkisinin modifiye olmayan cam tozlarından daha yüksek olduğu bulundu. Modifiye tip A (kurutmalı) ve modifiye tip B (kurutmasız) olarak hazırlanan cam tozlarında, modifiye tip B cam tozlarının metal tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu görüldü. Çizelge 6.1 modifiye tip A ve modifiye tip B cam tozlarının metallerin adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.

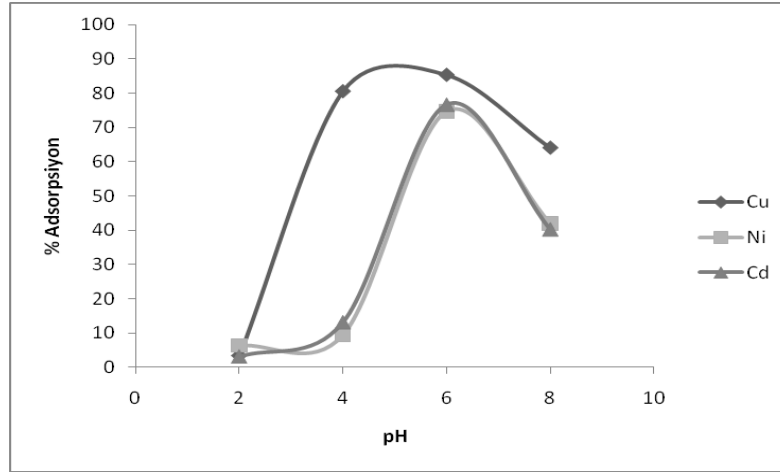
Çizelge 6.1: Metallerin adsorpsiyonuna modifikasyon etkisi.

Modifikasyon Tipi	Tabaka Sayısı	Adsorpsiyon (%)		
		Cu	Ni	Cd
Tip A	4	54,0	9,2	5,6
	8	82,7	12,7	10,4
	9	46,3	12,7	9,8
Tip B	4	74,9	3,0	8,4
	8	84,2	11,8	9,6
	9	46,2	11,1	7,2
Modifikasyon yok	-	29,7	14,1	4,8

(0,1 g cam tozu, pH 6, 2 ppm Cu(II), Ni(II), Cd(II) metal karışımı)

6.2.2 pH etkisi

Modifiye cam tozları tarafından maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlandı. Şekil 6.6 pH'ın metallerin adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir.



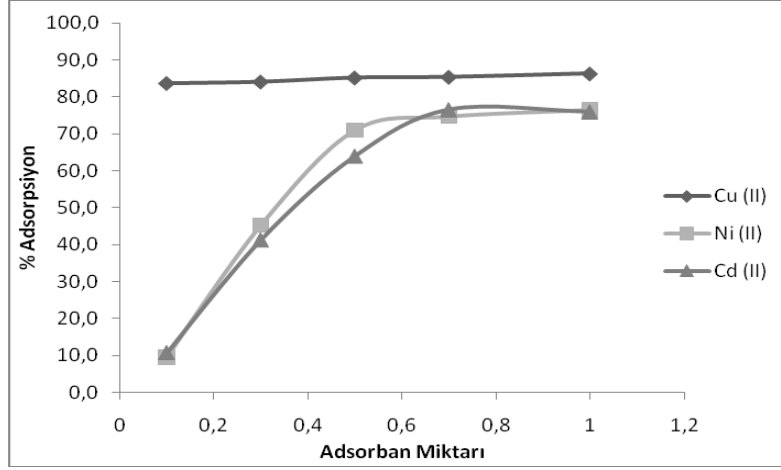
(0,1 g cam tozu, 2 ppm Cu(II), Ni(II), Cd(II) metal karışımı)

Şekil 6.6 : Metal adsorpsiyonuna pH etkisi.

Metallerin modifiye cam tozuna adsorpsiyonunda pH'ın etkisine bakıldığında pH 2'den pH 6'ya kadar adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, pH 6'dan sonra azaldığı görüldü. Bütün metaller için maksimum adsorpsiyonun görüldüğü pH 6 optimum pH değeri olarak seçildi.

6.2.3 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarını optimize etmek için farklı miktarlardaki modifiye cam tozlarına Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) metallerinin adsorpsiyonu incelendi. Adsorban miktarının metal uzaklaştırılmasına etkisi şekil 6.7de gösterilmektedir.



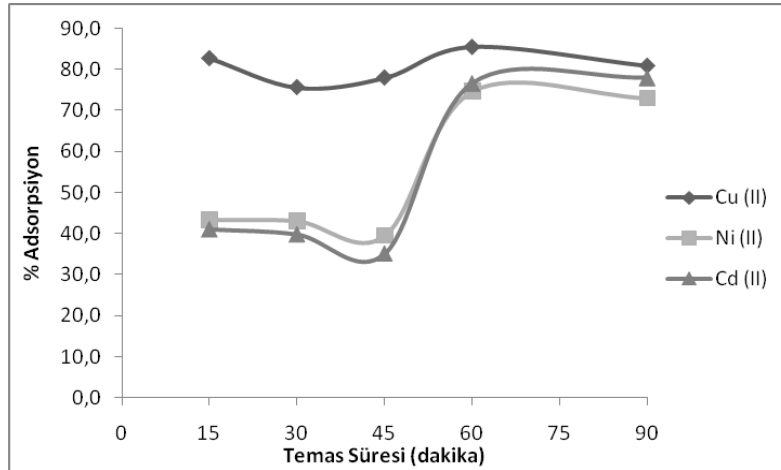
(pH 6, 2 ppm Cu(II), Ni(II), Cd(II) metal karışımı)

Şekil 6.7 : Adsorban miktarının etkisi.

Adsorban miktarı 0,1 gramdan 1 grama kadar yükseltildiğinde bakır için metal adsorpsiyon yüzdesinin pek değişmediği, nikel ve kadmiyum için ise 0,7 grama kadar metal adsorpsiyon yüzdelерinin arttığı ve sonrasında fazla değişmediği tespit edildi. Bakır, nikel ve kadmiyum için en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin bulunduğu 0,7 gram modifiye cam tozu miktarı kullanıldı.

6.2.4 Temas süresinin etkisi

Cam tozlarının metal iyonları içeren çözeltileri ile temas sürelerinin metal uzaklaştırılmasına etkisi şekil 6.8’de gösterilmektedir.



(0,7 g cam tozu, pH 6, 2 ppm Cu(II), Ni(II), Cd(II) metal karışımı)

Şekil 6.8 : Temas süresinin etkisi.

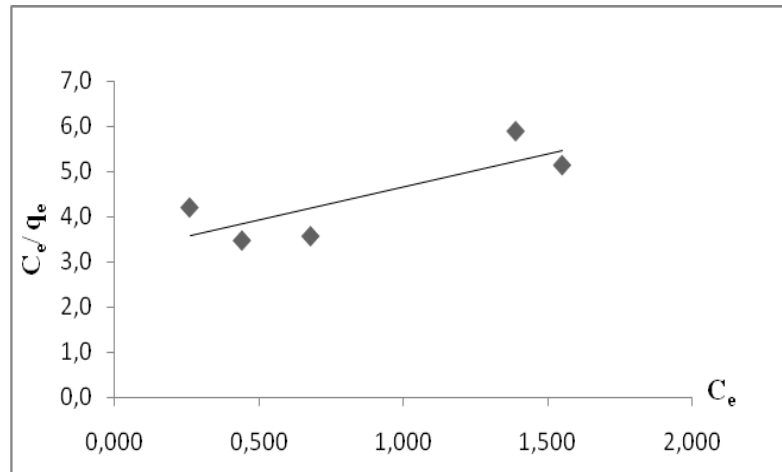
Temas süresinin etkisine bakıldığında metal adsorpsiyon yüzdesinin 60. dakikaya doğru arttığı sonrasında da hemen hemen değişmediği görüldü. Maksimum adsorpsiyon için en uygun süre olarak 60 dakika seçildi.

6.2.5 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

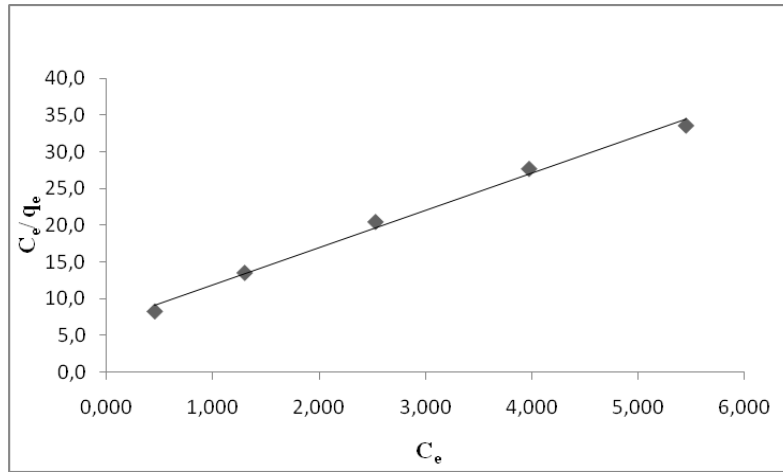
Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelendi. 2 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cu(II) için adsorbe edilen miktar 0,062 mg/g (çözelti bazında %87) iken, 10 ppm konsantrasyonda bu değer 0,302 mg/g'a (çözelti bazında %84,5), Ni(II) için 0,055 (çözelti bazında % 77,3) mg/g'dan 0,162 (çözelti bazında %45,5) mg/g'a ve Cd(II) için de 0,058 (çözelti bazında % 81,9) mg/g'dan 0,219 (çözelti bazında % 61,3) mg/g'a yükselmiştir. Sabit bir adsorban miktarı için varolan toplam adsorpsiyon alanları kısıtlı kalmakta, hemen hemen aynı miktar adsorbe edilmekte, başlangıç konsantrasyonunda artış olmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir.

6.3 İzoterm İncelemeleri

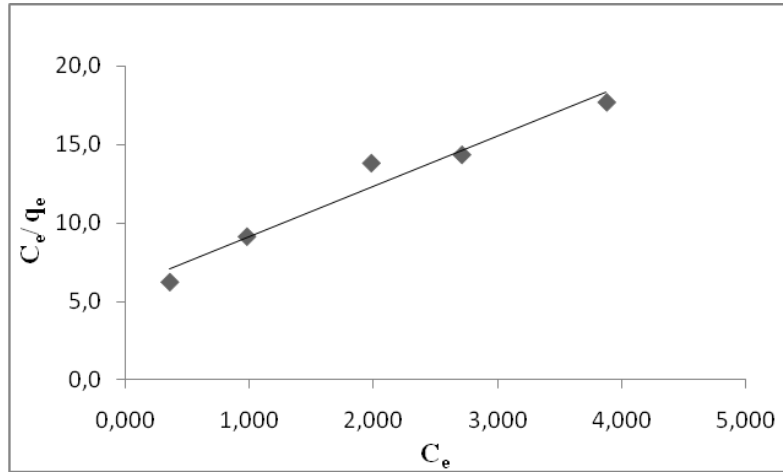
Sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının gideriminde başlangıç konsantrasyonlarına ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi aşağıda gösterilmiştir.



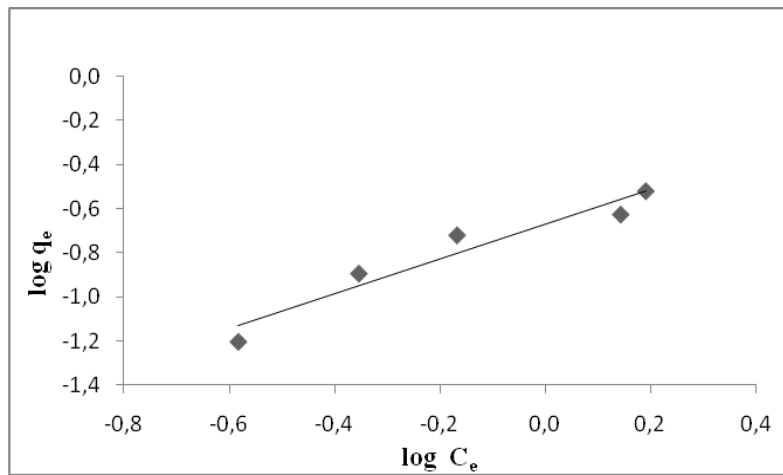
Şekil 6.9 : Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



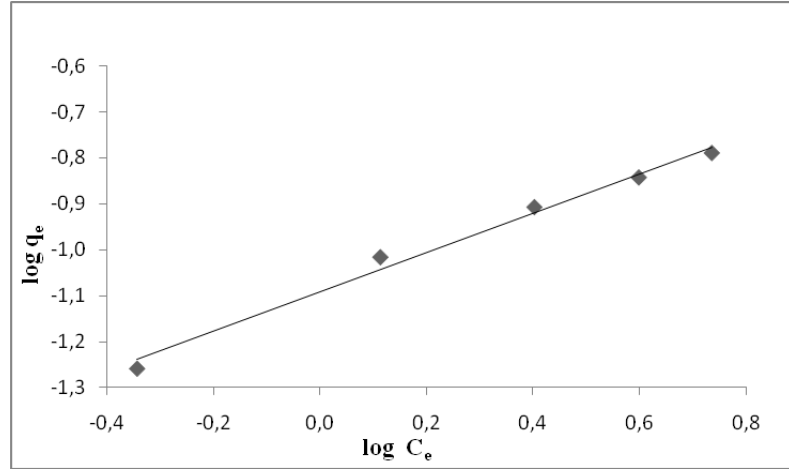
Şekil 6.10 : Nikel için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



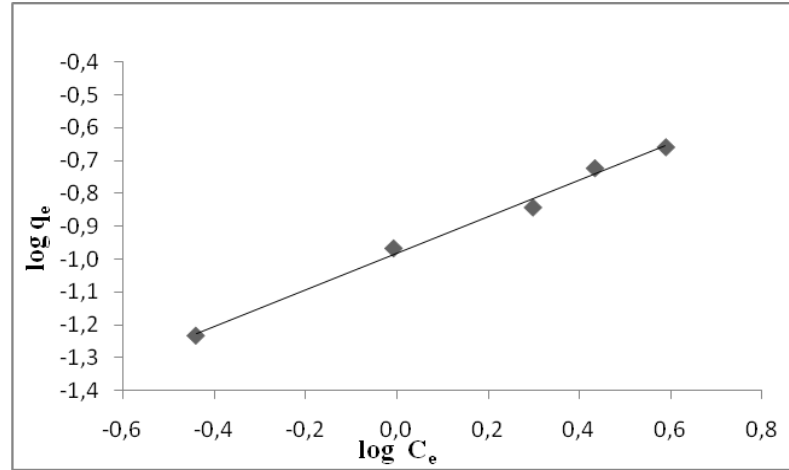
Şekil 6.11 : Kadmiyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.12 : Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.13 : Nikel için Freundlich adsorpsiyon izoterminin.



Şekil 6.14 : Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izoterminin.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri çizelge 6.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2: İzoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.

	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Cu (II)	0,68	0,46	0,6645	0,21	0,79	0,9302
Ni (II)	0,19	0,75	0,9937	0,08	0,43	0,9892
Cd (II)	0,31	0,54	0,9565	0,10	0,56	0,9931

Hesaplanan K_L değeri, bir adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeline uygun olup olmadığını belirleyen boyutsuz ayırma faktörü (dimensionless separation factor) R_L 'nin hesaplanmasında kullanılmıştır. Çizelge 6.3 hesaplanan R_L değerlerini göstermektedir.

Çizelge 6.3: Langmuir denkleminde hesaplanan R_L değerleri.

Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
2	0,5208	0,4000	0,4807
4	0,3521	0,2500	0,3164
6	0,2659	0,1818	0,2358
8	0,2136	0,1428	0,1879
10	0,1785	0,1176	0,1562

Tüm durumlarda R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır, bu da Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'nin modifiye cam tozlarınca adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir.

6.4 Tartışma

Bu çalışmada modifiye cam tozu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) metal iyonlarının uzaklaştırılma çalışması yapıldı. Cam tozlarının modifikasyonu için anyonik ve katyonik polielektrolitler kullanılarak tabaka tabaka kaplama (LbL) yöntemi uygulandı. Kaplama için anyonik polielektrolit olarak PSP, katyonik polielektrolit olarak CHI kullanıldı. Cam tozunun modifikasyon işlemi modifiye tip A (kurutmalı) ve modifiye tip B (kurutmasız) şeklinde farklı tabaka sayılarında (n: 4, 8, 9) yapıldı. Modifiye tip B ile hazırlanan 8 tabakalı cam tozlarına metal adsorpsiyonun daha yüksek olduğu bulundu. Modifiye cam tozlarının yapısını aydınlatmak amacıyla Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre ile analizleri yapıldı. FT-IR spektrumlarına bakıldığında, camdan gelen (Si-O-H) pikinin kaybolması camın yapısının değiştiğini göstermektedir. PSP'ye ait karakteristik bir pikin görülmemesi, 1400-1500 deki C-C, C-H pikleri modifikasyonda CHI'nın daha baskın rol oynadığını düşündürmektedir. Suda 1:1 mol oranında karıştırıldığında oluşan PSP-CHI kompleksi ile cam üzerinde tabaka tabaka kaplama tekniği ile oluşturulan PSP-CHI kompleksi, yüzey kaplama sırasında kompleksleşmeyi

etkileyen faktörler (bekletme süresi, kurutma süresi ve sıcaklığı) sebebi ile 1:1 mol oranından farklı olabilir. Bu sebeple modifiye cam FT-IR spektrumunda PSP'ye ait karakteristik piklerin görülmemesi mümkün olabilir.

Batch (çalkalama) yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş cam tozunun metaller üzerindeki adsorpsiyonu; pH, adsorban miktarı, temas süresi, metal iyon konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak incelendi. Metallerin modifiye cam tozuna adsorpsiyonunda pH'ın etkisine bakıldığında pH 2'den pH 6'ya kadar adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, pH 6'dan sonra azaldığı görüldü. pH'ın artmasıyla modifiye cam tozları yüzeyindeki yük değişimi, metal iyonları ile yüzey arasındaki etkileşimi arttırarak metallerin adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Bütün metaller için maksimum adsorpsiyonun görüldüğü pH 6 optimum pH değeri olarak seçildi. Adsorban miktarının metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkisi incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı görüldü. 0,1 g adsorban miktarı için pH 6'da Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sırasıyla % 83,7 , %9,6 , % 10,7 iken; adsorban miktarı 0,7 g alındığında metal adsorpsiyonlarının % 85,4 , %74,7 , % 76,6 olduğu bulundu. Adsorban miktarı arttıkça adsorbanın toplam yüzey alanı artmakta dolayısıyla metal iyonlarının bağlanma noktalarının sayısı artmaktadır.

Temas süresinin etkisi incelemek amacıyla modifiye cam tozları metal iyonlarını içeren çözeltiyle 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika süre ile çalkalandı. Temas süresinin etkisine bakıldığında metal adsorpsiyon yüzdesinin 60. dakikaya doğru arttığı sonrasında da hemen hemen değişmediği görüldü. Maksimum adsorpsiyon için en uygun süre olarak 60 dakika seçildi.

Tüm başlangıç konsantrasyonlarında Cu(II)'nin modifiye cam tozu tarafından adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 2 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cu(II) için adsorbe edilen miktar 0,062 mg/g (çözelti bazında %87) iken, 10 ppm konsantrasyonda bu değer 0,302 mg/g'a (çözelti bazında %84,5), Ni (II) için 0,055 (çözelti bazında % 77,3) mg/g'dan 0,162 (çözelti bazında %45,5) mg/g'a ve Cd (II) için de 0,058 (çözelti bazında % 81,9) mg/g'dan 0,219 (çözelti bazında % 61,3) mg/g'a yükselmiştir. Sabit bir adsorban miktarı için varolan toplam adsorpsiyon alanları kısıtlı kalmakta, hemen hemen aynı miktar adsorbe edilmekte, başlangıç konsantrasyonunda artış olmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir.

Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Adsorpsiyonun genel olarak her iki izoterm modeline de uyduğu sonucuna varıldı. Langmuir izotermi kullanılarak, modifiye cam tozunun her bir element için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Sonuçta, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,68 mg/g, 0,19 mg/g ve 0,31 mg/g olarak bulundu.

Gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel metot körüne geliştirilen yöntem uygulandı. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) $N=10$ ve 3σ olarak Cu(II), Ni (II), ve Cd(II) için sırasıyla 1,4 $\mu\text{g/L}$, 21,9 $\mu\text{g/L}$ ve 5,7 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur. Tayin sınırı ise 10σ alınarak sırasıyla 4,6 $\mu\text{g/L}$, 72,9 $\mu\text{g/L}$ ve 18,8 $\mu\text{g/L}$ 'dir.

Adsorpsiyon özelliklerine bakıldığında modifiye cam tozunun sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'nin uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılabilecek yeni bir adsorban olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Taşkaya, B., 2004. Çevre ve Çevre Sorunları, *TEAE-Bakış*, 5, 1-8.
- [2] Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296.
- [3] Welz, B., Sperling, M., 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] Ege, A., 2005. Denizsuyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve FAAS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Walsh, A., 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, 7, 108-117.
- [6] Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [7] Alkemade, C.T.J., Milatz, J.M.W., 1955. Double beam method of spectral selection with flames, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, 4, 288-289.
- [8] Doğan, S., 2009. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile saçta eser element tayininde farklı örnek hazırlama yöntemlerinin karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [9] Lajunen, J., 1992. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emmision*, 1-30, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [10] Gündüz, T., 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [11] Ebdin, L., 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach. Hayden, London, p 42–57.
- [12] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [13] Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Radziuk, B., 1997. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 617-627.
- [14] Harnly, J.M., 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array dedectororbances, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 137-146.
- [15] Schuetz, M., 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum souce atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [16] Skoog D.A., Holler F.J., Neiman A.T., 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [17] Braun, R.D., 1987. *Introduction to Instrumental Analysis*, p 175-217, McGraw-Hill International Editions, Singapour.

- [18] Baysal, A., 2005. Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] Jackson, W.K., 1999. Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.
- [20] Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [21] Filiz, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] McKay, G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA.
- [23] Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [24] Wong, Y., Yu, J. 1999. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dye, *Wat. Res.*, Elsevier, **33(16)**, 3512-3520.
- [25] Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [26] Yang, R. T., 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [27] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L., 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper, *Journal of Hazardous Materials*, **80**, 33-42.
- [28] Alyüz, B. and Veli, S., 2005. Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, **3**, 94-105.
- [29] Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S., Ahmad, A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastewater, *Water. Res.*, **32**, 3085-3091.
- [30] Periasamy, K., C. Namasivayam., 1996. Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater, *Chemosphere*, **32(4)**, 769-789.
- [31] Çalışır, F., 2008. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bazı eser elementlerin tayin öncesi çeşitli yöntemlerle ayrılması ve zenginleştirilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Ajmal, M., R. A. K. Rao and M. A. Khan, 2005. Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica Cumpestris* (Mustard Oil Cake), *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 177-183.
- [33] Ghazy, S., El-Asmy, A., El-Nokrashy, A., 2011. Batch removal of nickel by eggshell as a low cost sorbent, *International Journal of Industrial Chemistry*, **2(4)**, 242-252.
- [34] Yakut, H., 2006. Modifiye edilmiş havuç atıklarıyla ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının kinetik ve termodinamiksel olarak incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [35] Pamukoğlu M.Y., Kargı F., 2006. Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochemistry*, **41**, 1047-1054.

- [36] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Guzel F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research.*, **37** (4), 948 – 95.
- [37] Tarım, E., 2011. Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- [38] Kelesoglu, S., 2007. Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers, Master of Science, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [39] Schmuhl, R., Krieg. H.M, Keizer K., 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **27**, 1-7.
- [40] Decher, G.; Schlenoff, J. B., (eds) 2003. Multilayer Thin Films-Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, Wiley-VCH.
- [41] Jiang, S.P., Liu, Z., Tian, Z.Q., 2006. Layer-by-Layer self-assembly of composite polyelectrolyte – Nafion membranes for direct methanol fuel cells, *Adv. Mater.*, **18**, 1068-1072.
- [42] Casson, J.L., Mcbranch, D.W., Robinson, J.M., Wang, H.L., Roberts, J.B., Chiarelli, P.A., Johal, M.S., 2000. Reversal of interfacial dipole orientation in polyelectrolyte superlattice due to polycationic layers, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11996-12001.
- [43] Zapotoczny, S., Golonka, M., Nowakowska, M., 2005. Novel photoactive polymeric multilayer films formed via electrostatic self-assembly, *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 1049-1054.
- [44] Chung, A.J., Rubner, M.F., 2002. Methods of loading and releasing low molecular weight cationic molecules in weak polyelectrolyte multilayer films, *Langmuir*, **18**, 1176-1183.
- [45] Shi, X., Caruso, F., 2001. Release behavior of thin-walled microcapsules composed of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, **17**, 2036-2042.
- [46] Levasalmi, J.M., Mccarthy, T.J., 1997. Poly(4-methyl-1-pentene) supported polyelectrolyte multilayer films: preparation and gas permeability, *Macromolecules*, **30**, 1752-1757.
- [47] Haack, J.M., Lenk, W., Lehmann, D., Lunkwitz, K., 2001. Pervaporation separation of water/alcohol mixtures using composite membranes based on polyelectrolyte multilayer assemblies, *J. Membr. Sci.*, **184**, 233-243.
- [48] Haack, J.M., Rieser, T., Lenk, W., Lehmann, D., Berwald, S., Schwarz, S., 2000. Effect of polyelectrolyte complex layers on the separation properties and the fouling behavior of surface and bulk modified membranes, *Chem. Eng. Technol.*, **23**, 114-118.
- [49] Erol, M., 2006. Glass, glass- ceramic and sintered materials produced from industrial wasters”, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., İstanbul.
- [50] Köse, M., Türeli, T.K., Aralık 1986. Cam Üretiminde Kullanılan Kuvarsa Kumlarında Aranan Özellikler-Zenginleştirme Yöntemleri ve Yozgat Sarıkaya Kuvarsitlerinin Bu Açidan İncelenmesi, MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi, Ankara.
- [51] Gürü, M., Yalçın, H., 2006. Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [52] Kusuçoglu S., Yücesoy D., Engin S., 1993. Cam Teknolojisine Giriş, *Şişe Cam Eğitim Müdürlüğü*, İstanbul.
- [53] Persson, H.R.Dr., 1983. *Glass Technology Manufacturing & Properties*, Cheongmoon gak publishing, Seoul.

- [54] Decher, G., and Schmitt, J., 1992. Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **89**, 160–164.
- [55] Decher, G., 1997. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites., *Science*, **277**, 1232–1237.
- [56] N. Cini, T. Tulun, G. Decher, V. Ball, 2010. Step-by-step assembly of self-patterning polyelectrolyte films violating (almost) all rules of layer-by-layer deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8264–8265.
- [57] Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Decher, G., 2005. Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by layer assembly, *Langmuir*, **21**, 7558-7567.
- [58] Decher, G., Eckle, M., Schmitt, J., Struth, B., 1998. Layer-by-Layer assembled multicomposite films, *Current Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 32.
- [59] E. Seyrek, G. Decher., 2012. Layer-by-layer assembly of multifunctional hybrid materials and nanoscale devices, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **7**, 159-181.
- [60] Hurlimann, H.C., 2009. Investigations on the physiology and molecular basis of polyphosphate hyper- and hypo-accumulation in *Saccharomyces Cerevisiae*, *Ph. D. Thesis*, University of Zurich, Switzerland.
- [61] Rashchi, F., Finch J.A., 2000. Polyphosphates: A review their chemistry and application with particular reference to mineral processing, *Minerals Engineering*, **13**, 1019-1035.
- [62] Momeni, A., Filiaggi, M.J., 2013. Synthesis and characterization of different chain length polyphosphates, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, **382**, 11-17.
- [63] Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. and McKay, G., 2002. Equilibrium studies for the sorption of Cu (II) ions onto chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**, 64–74.
- [64] Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T., 2003. Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*, **44**, 1057–1065.
- [65] Inoue, K., Yoshizuka, K., Ohto, K., 1999. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, **388**, 209–218.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Cennet KAPLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: 27 Eylül 1988, İstanbul

E-Posta: cennetkaplan@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,

Kimya Bölümü (2007-2011)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Kaplan C., Cini N., Calisir F., Akman S., 2013: XVII. Euroanalysis/ Analytical Chemistry for Human Well-Being and Sustainable Development in Poland. *International Congress*, August 25-29, 2013 Warsaw, Poland.