

**Alünit Minerali Kullanılarak
Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarının
Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması**

Esin Naciye Şahin

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos - 2007

**The using of Alunite Minerals for
the removal of Lead (II) Ions from Aqueous
Solutions by Adsorption
Method**

Esin Naciye Şahin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

August, 2007

**ALÜNİT MİNERALİ KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN Pb(II) İYONLARININ
ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE UZAKLAŞTIRILMASI**

Esin Naciye Şahin

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Yard. Doç. Dr. Sibel AKAR

Ağustos - 2007

Esin Naciye ŞAHİN' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Alünit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yard. Doç. Dr. Sibel AKAR (Danışman)

Üye : Prof. Doç. Dr. Tevfik GEDİKBEY

Üye : Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN

Üye : Doç. Dr. Tamer AKAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, kalsine alünit ile sulu çözeltilerden kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, adsorban derişimi, karıştırma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5,0'de gözlenmiştir. Adsorban derişiminin kalsine alünitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 0,4-2,0 g/L derişim aralığında incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon verimi 1,6 g/L adsorban derişiminde % 85,43 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 30 dk.'da ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça alünitin adsorpsiyon kapasitesi artmış ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak çıkartılmıştır. Kalsine alünite kurşun(II) adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

Bu çalışmada ayrıca sulu ortamdan kurşun(II) iyonları için kalsine alünitin ayırma ve zenginleştirme potansiyeli incelenmiştir. Bu yöntemde, kalsine alünit ile doldurulmuş bir kolonda kurşun(II) iyonları adsorplanmış ve daha sonra adsorplanan bu iyonlar 10 mL 0,1 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. Kurşun miktarları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile matriks etkisi olmaksızın tayin edilmiştir. Geri alma çözeltisi türü, örnek çözeltisi hacmi ve matriks etkisi gibi faktörlerin zenginleştirmeye etkisi incelenmiştir. Yöntemin kesinliğinin göstergesi olan bağıl standart sapma (%5,4) ve geri kazanım verimleri (>%95) hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 5,0 ve 0,16 mg/L olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Kalsine Alünit, Kurşun(II) İyonları, Adsorpsiyon, Zenginleştirme

SUMMARY

In this study, the adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto calcined alunite was investigated as a function of initial pH, adsorbent concentration, contact time and temperature. The maximum adsorption capacity was observed at pH of 5.0. The effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of calcined alunite was studied in the range of 0.4-2.0 g/L adsorbent concentration and the maximum adsorption yield was found as 85.43% at the adsorbent concentration of 1.6 g/L. The adsorption equilibrium was attained in 30 min. The adsorption capacity of calcined alunite for lead(II) ions was increased with an increase in the temperature and the adsorption of lead(II) ions was endothermic in nature. The equilibrium adsorption data were extracted by using adsorption isotherm models namely Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The lead(II) ions adsorption onto calcined alunite was fitted well to the Langmuir isotherm model than the other isotherm models.

The separation and preconcentration potential of alunite for the trace lead(II) ions from aqueous media was also examined in this study. It is based on the adsorption of lead(II) ions onto a column filled with calcined alunite, followed by the elution with 10 mL of 0.1 mol/L nitric acid and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) without interference of the matrix. Different factors including, type of eluent, sample volume and matrix effects for preconcentration were investigated. Good relative standard deviation (5.4%) and high recovery (>95%) were obtained. The enrichment factor and analytical detection limit were found as 5.0 and 0.16 mg/L, respectively.

Keywords: Calcined Alunite, Lead(II) Ions, Adsorption, Preconcentration

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana danışmanlık ederek, her türlü bilgiyi, yardımı, desteği ve hoşgörüyü esirgemeyen, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan Danışmanım Yard. Doç. Dr. Sibel AKAR'a,

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Zerrin KAYNAK, Ercan TEKCAN ve Ayhan ÇAKMAK'a; kardeşim Emel N. ŞAHİN ve kuzenim Esin KIZIR'e,

Öğrenim hayatımın başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman sonsuz hoşgörü ve özveriyle beni destekleyen değerli AİLEME her şey için,

Sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Esin Naciye ŞAHİN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. ALÜNİT MİNERALİ	7
2.1. Alünitin Tanımı ve Yapısı.....	7
2.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
2.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü.....	9
2.1.3. Alünitin termal bozunması.....	13
2.2. Dünyadaki ve Türkiye’deki Alünit Rezervleri.....	16
2.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri.....	16
2.2.1.1. <u>SSCB</u>	16
2.2.1.2. <u>Çin</u>	16
2.2.1.3. <u>Kore</u>	17
2.2.1.4. <u>Japonya</u>	17
2.2.1.5. <u>İtalya</u>	17
2.2.1.6. <u>A.B.D</u>	17
2.2.1.7. <u>Avustralya</u>	17

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
2.2.2. Türkiye’deki alünit rezervleri.....	18
2.2.2.1. <u>Kütahya-Şaphane bölgesi alünitleri</u>	18
2.2.2.2. <u>Giresun-Şebinkarahisar bölgesi alünitleri</u>	18
2.2.2.3. <u>İzmir-Foça bölgesi alünitleri</u>	19
2.3. Alünitten Elde Edilen Ürünler.....	19
2.3.1. Alüminyum sülfat.....	20
2.3.2. Şap.....	21
2.3.3. Alümina.....	22
2.3.4. Potasyum sülfat.....	23
3. ADSORPSİYON.....	24
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı.....	24
3.2. Fiziksel-Kimyasal Adsorpsiyon.....	25
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	25
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	26
3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	28
3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi.....	29
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	30
3.4.1. Birinci dereceden kinetik model.....	31
3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	31
3.5. Adsorbanın Özellikleri.....	32
4. ESER ELEMENT ANALİZLERİ.....	33
4.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	34

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
4.1.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme.....	36
4.1.2. İyon değiştirme ile zenginleştirme.....	36
4.1.3. Elektrolitik zenginleştirme.....	37
4.1.4. Uçurma ile zenginleştirme.....	37
4.1.5. Birlikte çökme ile zenginleştirme.....	38
4.1.6. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme.....	38
4.1.7. Adsorpsiyon ile zenginleştirme.....	39
4.1.7.1. <u>Kolon tekniği</u>	39
4.1.7.2. <u>Çalkalama tekniği</u>	39
4.1.7.3. <u>Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği</u>	40
4.2. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi.....	40
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	42
5.1. Tarihçe.....	42
5.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	42
5.3. Spektral Hatların Seçimi.....	44
5.4. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği.....	45
5.4.1. Doğal genişleme.....	45
5.4.2. Doppler genişlemesi.....	46
5.4.3. Basınç genişlemesi.....	46
5.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri	47
5.5.1. Işın kaynakları.....	48
5.5.1.1. <u>Oyuk katot lambası</u>	49

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
5.5.1.2. <u>Buhar boşalım lambaları</u>	50
5.5.1.3. <u>Elektrotsuz boşalım lambaları</u>	50
5.5.1.4. <u>Sürekli Işın Kaynakları</u>	51
5.5.2. Atomlaştırıcılar.....	51
5.5.2.1. <u>Aevli atomlaştırıcılar</u>	51
5.5.2.2. <u>Alevsiz (Elektrotermal) atomlaştırıcılar</u>	54
5.5.3. Monokromatör.....	56
5.5.4. Dedektör.....	56
5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	56
5.6.1. Kimyasal girişimler.....	56
5.6.2. Fiziksel girişimler.....	57
5.6.3. İyonlaşma girişimi.....	58
5.6.4. Spektral girişimler.....	59
5.6.5. Zemin girişimi.....	59
5.6.5.1. <u>Çift hat yöntemi</u>	59
5.6.5.2. <u>Sürekli kaynak kullanılması yöntemi</u>	59
5.6.5.3. <u>Zeeman hat-yarılması yöntemi</u>	60
5.7. AAS Yönetimi ile Kantitatif Tayin.....	61
5.7.1. Kalibrasyon yöntemi.....	61
5.7.2. Standart ekleme yöntemi.....	61
5.8. AAS' nin Analitik Performansı ile ilgili Terimler.....	62
5.8.1. Duyarlılık.....	62

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	Sayfa
5.8.2. Doğruluk.....	62
5.8.3. Kesinlik.....	63
5.8.4. Gözlenebilme sınırı.....	63
5.8.5. Tayin sınırı	63
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	64
6.1. Adsorban'ın Hazırlanması.....	64
6.2. Kurşun Çözeltilisinin Hazırlanması.....	64
6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	64
6.4. Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi.....	65
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	67
7.1. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	67
7.2. Zenginleştirme Çalışmaları.....	75
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. a) Alünitin polihedral koordinasyonu	
b) Alünitin oktahedral bağ uzunlukları ve açıları.....	8
2.2. Kalsine alünitin suda ve sülfürik asit çözeltisindeki çözünürlükleri.....	10
3.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı.....	26
5.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi.	
1. Işın kaynağı, 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokromatör, 4. Dedektör, 5. Ölçme sistemi	
(a. Tek ışın yollu, alternatif akımlı, b. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihazlar).....	48
5.2. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü.....	49
5.3. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü.....	53
5.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü.....	53
5.5. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü.....	54
5.6. Zeeman olayı.....	60
5.7. Standart ekleme kalibrasyon eğrisi.....	62
7.1. Ortam pH'ının alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi.....	68
7.2. Kalsinasyon sıcaklığının alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi.....	69
7.3. Adsorban derişiminin kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi.....	69
7.4. Adsorpsiyon kapasitesine çalkalama süresinin etkisi.....	70
7.5. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği.....	71
7.6. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.....	71
7.7. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri.....	73
7.8. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri.....	73

ŒEKİLLER DİZİNİ(devam)ŒekilSayfa

7.9. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izotermleri.....	74
7.10. Kurşunun geri kazanma verimine kolon sayısının etkisi.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alünitteki bağ uzunlukları ve açıları, (a) Hendriks (1937) (b) Wang ve arkadaşları (1965).....	11
2.2. Farklı orijinli alünit minerallerinin % kimyasal bileşim değerleri (Gülensoy, 1989).....	12
5.1. Bazı alev türlerinin özellikleri.....	52
7.1. Alünit mineralinin kimyasal bileşimi.....	67
7.2. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için kinetik veriler.....	72
7.3. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm verileri.....	74
7.4. Kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi.....	76
7.5. Kurşunun geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi.....	77
7.6. Kurşunun geri kazanma verimine girişim yapan iyonların etkisi.....	77
7.7. Alünit kullanılarak kurşunun zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin kesinliği.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
β	Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 / \text{J}^2$)
cm	Santimetre
C_o	Başlangıç adsorban derişimi (mol/ L)
C_d	Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarı (mol/ L)
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
E	Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (kJ/mol)
ϵ	Polanyi potansiyeli
g	Gram
J	Joule
K_F	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı (L/g)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
k_1	Yalancı-birinci dereceden hız sabiti ($1/\text{dk}$)
k_2	Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti ($\text{g}/\text{mg}.\text{dk}$)
kg	Kilogram
km	Kilometre
km^2	Kilometre kare
L	Litre
m	Adsorban kütlesi (g)
m	Metre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
R	İdeal gaz sabiti ($\text{J}/\text{mol}.\text{K}$)
r^2	Regresyon katsayısı
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
q_d	Dengede adsorplanan madde miktarı (mol/g)
q_m	Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g)
q_{max}	Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)
q_o	Adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t zamanda adsorplanan madde miktarı

Kısaltmalar **Açıklama**

A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
A.Ş.	Anonim Şirketi
cal	Kalori
dk	Dakika

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

D.P.T.	Devlet Planlama Teşkilatı
DTA	Diferansiyel termal analiz
et. al.	ve diğerleri (yabancı kaynaklara ait)
GAP	Güneydoğu Anadolu Projesi
M.T.A.	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
S.S.C.B.	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
vd.	ve diğerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğal şap taşı olarak bilinen alünit, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ kimyasal formülüne sahip olan, genellikle hegzagonal sistemde kristallenen jarosit mineral grubundan bir mineraldir (Gülensoy, 1968; Tunalı, 1999).

Alünit minerali saf halde renksiz olmasına rağmen doğada gri-beyaz, sarımtırak ve kırmızı renklerde bulunur. Bu renkler alünit içerisindeki safsızlıklardan ileri gelmektedir. Bulunduğu bölgelere bağlı olarak, alünit içerisinde, değişik oranlarda SiO_2 bulunur. % 5–10 gibi düşük oranlarda SiO_2 içeren alünitlerin yanısıra ülkemizdekilerde olduğu gibi yüksek oranlarda (% 50–60) SiO_2 içeren alünitler de vardır. Alünit mineralinin değerlendirilmesi sırasında, kuvars yapıda bulunan bu silisin serbestlenme tane boyutu çok küçük (0,050 mm) olduğundan önemli güçlükler ortaya çıkmaktadır (Gedikbey, 1985).

Orijinal halde asit çözeltilerinde ve suda çözünmeyen alünit, $500^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde H_2SO_4 çözeltilerinde ve suda çözünmektedir (Gülensoy, 1968). $500-1200^\circ C$ sıcaklık aralığında farklı sürelerde kalsine edilen alünit, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişik ürünler elde etmek mümkündür (Ting, 1952). Farklı bölgelerdeki alünit minerallerinin fiziksel özellikleri birbirinden farklı olabilmektedir. Buna örnek olarak, Çin alünitleri ve Şaphane alünitleri verilebilir. Şaphane alünitlerinin özgül ağırlığı 1,613 ve sertliği 3,5-4 Mohs iken (Gülensoy, 1968), Çin alünitlerinin özgül ağırlığı 2,764 ve sertliği 2 Mohstur (Ting, 1952).

Alünit mineralinin değerlendirilmesi ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalarda asidik, bazik, alkali metal klorürler ile kalsinasyon, alkali metal sülfür eritisi ve diğer yöntemler üzerinde durulmuş ve bu yöntemlerin uygulanabilirliği üzerine birçok

çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, alünitlerden alüminyum oksit ve potasyum sülfat (Haff and Vernan, 1946), sülfat asiti üretimi (Agronovskii and Labutin, 1957) ve alünitlerin çimento, seramik (Sanada et al, 1949), karışık NPK gübrelerinin üretiminde kullanımı (Grunchhorrow et al, 1982) araştırılmıştır. Literatürde, çeşitli ülkelerdeki alünit minerallerini 20–1200°C'ler arasındaki termal bozunmalarına ait DTA eğrilerine rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda alünitlerin, 500–600°C'ler arasında yapı sularını kaybettikleri, 790–900°C'ler arasında alüminyum sülfat bozunmasının olduğu ve 1100–1200°C'ler arasında da potasyum sülfat bozunmasının gerçekleştiği belirtilmiştir (Bayliss and Koch, 1955; Gülensoy, 1968).

800 °C'de kalsine edilen alünitten, suda % 8, 0,2 N H₂SO₄'de ise % 15 verimle alüminyum çözündürülmüştür (Wadsworth and Killer, 1979). 600°C 'de 60 dakika kalsine edilen Şaphane alünitinden hacimce 1/1'lik H₂SO₄ çözeltisi ile % 98 verimle alüminyum çözündürülmüştür (Gedikbey, 1985). 375°C sıcaklıkta (NH₄)₂SO₄'ın alünite oranı 9 olacak şekilde (NH₄)₂SO₄ ilavesi ile kalsine edilen alünitten, su ile % 96,3 verimle alüminyum çözündürülmüştür (Lee et. al., 1988).

Ülkemizdeki alünitlerin değerlendirilmesi amacı ile 1950'li yıllardan günümüze kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Giresun-Şebinkarahisar alünitleri ile yapılan üretim çalışmaları bu konuya öncülük etmiştir (Tolun, 1950; Tunalı, 1999). Alüminyum sülfat ve potasyum alüminyum şapı üretimini gerçekleştiren küçük kapasiteli bir fabrika 1957 yılından günümüze dek Şaphane'de faaliyet göstermektedir. Bölge alünitlerinin yüksek oranda SiO₂ içermesi nedeni ile üretimde bazı aksaklıklar ortaya çıkmaktadır. Ürünlerin incelenip tanıtılması ve işletmenin bazı problemlerinin giderilebilmesi amacıyla da birtakım çalışmalar yapılmıştır (Şengil ve Gülensoy, 1984; Gedikbey, 1985).

Bu işletmede halen, -20,000 mm tane boyutundaki orijinal alünit, tablalı bir fırında kalsine edildikten sonra bir reaktörde H₂SO₄ ile işlem görmekte ve elde edilen çözelti ayrıldıktan sonra, önce K-Al şapı kristallenmekte, sonra geri kalan çözeltinin yoğunlaştırılması ile Al₂(SO₄)₃ elde edilmektedir (Gedikbey, 1988). Elde edilen Al₂(SO₄)₃; suların arıtılmasında, kâğıt endüstrisinde, antiseptik ve bazı kabartma

tozlarının yapımında, yağ endüstrisi gibi bazı endüstrilerde koku ve renk giderici olarak ve saf alüminyum tuzlarının üretilmesinde kullanılmaktadır (Mete ve Kayınova, 1984).

Bayer metodu gibi bir alkali metodun, alünit mineralinden saf alümina (Al_2O_3) üretiminde uygulanması ile mineral yapısındaki (SO_3) alkali ile reaksiyona girmekte ve sonuçta fazla ekonomik bir değeri olmayan (Na_2SO_4) oluşmaktadır. Bu metodun, bir taraftan fazla alkali tüketimine, diğer taraftan (SO_3) kaybına neden olmasından dolayı, alünit mineralinin değerlendirilmesinin çok ekonomik olmadığı ortaya çıkmıştır. Nitekim günümüzde alünit mineralinin kalsinasyonunu takip eden asidik çözündürme prosesleri uygulanmaktadır. Bu proseslerle potasyum gübresi olarak kullanılabilen K_2SO_4 ve suların arıtılmasında, kâğıt ve boya sanayinde önemli kullanım alanları olan $Al_2(SO_4)_3$ üretilmektedir.

Potasyum tuzları içermesi nedeni ile alünit minerali, K_2SO_4 üretimi için önemli bir hammaddedir. Dünya nüfusunun giderek artmasıyla birlikte beslenmeye olan talep de artmaktadır. Bu nedenle tarımın fazla yapılması gerekmektedir. Tarım, topraktaki mineralleri azaltan bir işlemdir ve toprakta azalan minerallerin yerine konulabilmesi için gübreleme yapılmalıdır. Dolayısıyla bu durum, potasyumlu gübrelere olan ihtiyacın da giderek artmasına neden olmaktadır. Ülkemizde bugüne kadar yapılan araştırmalar sonucunda tuz yataklarında henüz potas bulunamadığından, potas ihtiyacı tamamen dışardan karşılanmaktadır. Bu nedenle alünit mineralinden potasyum gübresi üretimi önem kazanmaktadır.

Yukarıda değinilen pek çok kullanım alanına ek olarak, son yıllarda alünit minerali kullanılarak sulardaki bazı kirliliklerin adsorpsiyonla giderilmesi alanında çalışmalar yapılmaktadır.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorplayıcı yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı

yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltilerdeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu amaçla etkili ve adsorbanların kullanımına yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Literatürde alümit minerali kullanılarak fosfat ve bazı tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait birçok çalışma bulunmaktadır (Özacar, 2006; Tunalı vd., 2006; Özacar ve Şengil, 2004; Özacar, 2003). Ancak sulardan ağır metallerin gideriminin de alümin kullanımına ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada sulardan Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi gideriminin kullanılabilirliği için en uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi ile eser miktardaki Pb(II) iyonunun AAS ile tayini için minerali kullanılarak zenginleştirme koşulları araştırılmıştır.

Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine 'zenginleştirme' denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon (katı faz özütleme), elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme yöntemleri kullanılır. Son yıllarda eser metallerin zenginleştirilmesinde ve tayin basamağından önce girişim yapabilecek türlerin uzaklaştırılmasında kolonda katı faz özütleme (adsorpsiyon) yöntemi ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir. Katı fazın tekrar kullanılabilirliği, ayırmanın kolaylığı, yüksek zenginleştirme katsayısına ulaşılabilirlik, akışa enjeksiyonlu sistemlerle birlikte kullanılabilirliği, ucuz ve basit olması bu yöntemin önemli üstünlükleridir. Literatürdeki çalışmaların çoğunda eser elementler ya komplekslerine dönüştürüldükten sonra katı faz yüzeyinde ya da şelatlaştırıcı reaktif tutturulmuş katı fazda zenginleştirilmişlerdir.

Kendüzler ve Türker (2002), Amborsorb-572 polimeri üzerine demir, mangan ve çinkonun zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Demir EDTA ile, mangan ve çinko ise 1,10-fenontrolin ile kompleksleri haline getirilerek katı fazda tutturulmuştur. Bu çalışmada, geri alma çözeltilerinin türü, hacmi ve derişimleri, çözeltilerin pH'sı, çözeltilerin akış

hızı ve hacmi, katı faz miktarının çalışılan metallerin geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır.

Bağ ve arkadaşları (2000), sepiolit üzerine tutturulmuş *Escherichia coli* içeren bir kolon kullanarak Zn, Fe, Cu, Ni ve Cd'un zenginleştirilme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada elementlerin geri kazanma verimine katı faz miktarı, pH, geri alma çözeltisinin türü ve hacmi, akış hızı, çözelti hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Bunun yanında, adsorpsiyon kapasitesi ve tayin sınırı da belirlenmiştir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

Bağ ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi sepiolit üzerine tutturularak bir katı faz hazırlanmış ve bu katı faz kullanılarak demir ve nikelin zenginleştirilme şartları araştırılmıştır. Çözelti pH'sı, geri alma çözeltisinin hacmi ve türü, çözelti akış hızı ve hacmi, girişim yapan iyonların geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca kolonların tekrar kullanılabilme sayısı ve katı faz kapasitesi de belirlenmiştir.

Elçi ve arkadaşları (1992), Amberlite XAD-16 kolonunda, bakır, mangan, kadmiyum, kurşun, kobalt, nikel ve demirin metal komplekslerini tutturmuşlar ve tutunan metalleri asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ ile geri almışlardır. Kompleksleştirici reaktif olarak amonyum pirolidinditiyokarbomat (APDC) ve oksin kullanılmıştır. İncelenen metaller alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem nehir sularında eser element tayini için uygulanmıştır.

Bir diğer çalışmada, katı faz olarak sepiolit kullanılarak demir ve kurşun elementlerinin zenginleştirme şartları araştırılmıştır. Çalışmada geri alma çözeltisi olarak 1M HCl kullanılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile demir ve kurşun tayinleri yapılmıştır. Geri kazanma verimleri %95 güvenle sırasıyla %82 ve %91 olarak bulunmuştur. EDTA varlığında pH 2'de demirin geri kazanma verimi %97'ye kadar yükseltilebilmiştir. Yöntem standart referans bakır alaşımına uygulanmıştır (Türker vd., 1997).

Şaphane bölgesi alüiniti kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu ve zenginleştirme koşullarının araştırılması bu çalışmanın amacı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle Pb(II) adsorpsiyonu için optimum koşullar (pH, adsorban derişimi, adsorpsiyon denge süresi, başlangıç Pb(II) iyonu derişimi) kesikli sistemde çalışılarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler bazı kinetik ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon (katı faz özütleme) tekniği ile zenginleştirme şartları kolon sistemi kullanılarak araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

ALÜNİT MİNERALİ

2.1. Alünitin Tanımı ve Yapısı

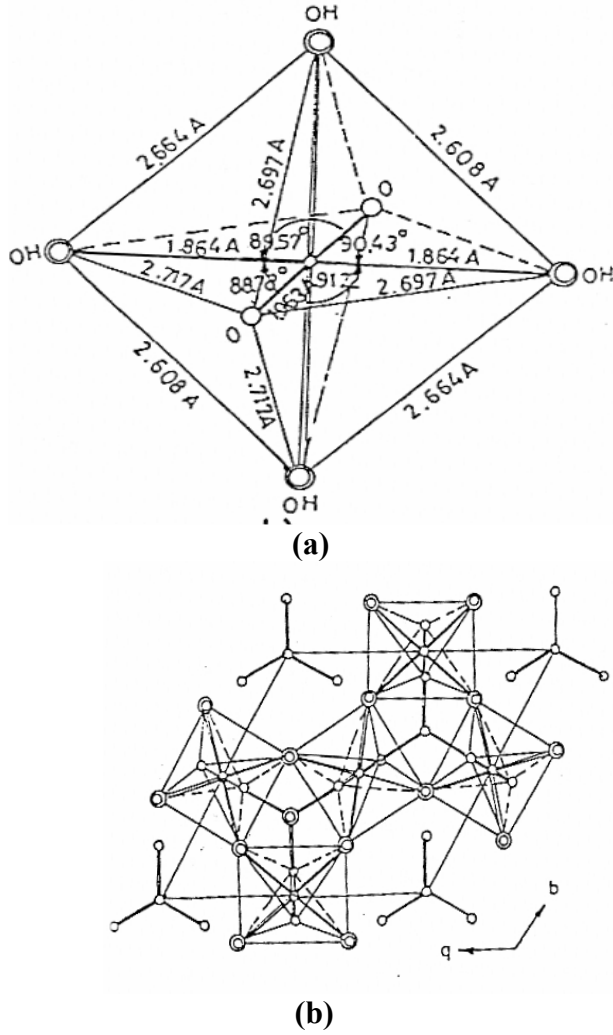
Alünit (şap taşı) bileşim ve yapı bakımından $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülü ile gösterilen jarosit mineral grubuna girer. Bu kimyasal formülde yer alan A, bir katyon olup, alünit mineralinde bu katyon potasyum ve sodyum gibi tek değerlikli bir elementtir. Formüldeki B harfi ise diğer katyonu göstermekte olup, bu katyon alünit mineralinde alüminyumdur. Alünit ve jarosit gruplarında $(XO_4)^{-2}$ anyonu $(SO_4)^{-2}$ 'dir. Buna göre alünit, kimyasal formülü $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ şeklinde ifade edilebilen bir mineraldir. Jarosit grubu minerallerinden bazıları aşağıdaki formüllerle gösterilmektedir.

Alünit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5H_2O$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argentojarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniajarosit	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Crandallite	$CaAl_3(OH)_6PO_3(O_{1/2}(OH)_{1/2})_2$

Alünit; doğada, potasyum ve sodyum içeren (jarosit ve natrojarosit) bileşimler olarak veya her ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Potasyum ve sodyum alünitlerinde, IR analizinden sülfat grubunun alüminyum ve sodyum (potasyum) katyonlarıyla koordinasyon yaptığı anlaşılmıştır. Ayrıca potasyum-alünit kristal suyu ve yapı suyu içerirken, sodyum-alünit sadece kristal suyu bulundurur. Potasyum ve

sodyum alümininin her ikisinde de $(OH)^-$ grupları ile $(SO_4)^{2-}$ grupları oksijen atomları aracılığı ile birbirine bağlanmaktadır.

Alünit doğada, genellikle hegzagonal yapıda kristal halinde bulunur (Gülensoy ve Şengil, 1989). İlk defa Hendricks (1937) alüminin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral yapıda olduğunu; Pabst (1947) ise, alüminin hegzagonal hücre boyutlarını belirlemiştir. Ayrıca Wang ve çalışma arkadaşları (1965) X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiş olan bağ uzunlukları ve bağ açılarını düzelterek alüminin kristal boyutlarını belirlemiştir. Bugün kabul gören çeşitli bağ uzunlukları ve açıları Şekil 2.1 ve Çizelge 2.1'de verilmektedir (Wang et al., 1965).



Şekil 2.1. a) Alüminin polihedral koordinasyonu
b) Alüminin oktahedral bağ uzunlukları ve açıları

2.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alünit doğada, potasyum veya sodyum veya her ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Saf potasyum alünitinin teorik bileşimi %10,62 K₂O, %36,80 Al₂O₃, %39,00 SO₃, %13,55 H₂O, %0,02 Fe₂O₃ şeklindedir (Gülensoy ve Şengil, 1989). Doğada alünit minerali çoğu zaman kaolin ve kil ile birlikte masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğundan bileşimi, orjinine bağlı olarak değişmektedir. Orjinine bağlı olarak alünitin bileşiminde Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Cr, Ba ve Ni gibi elementler eser miktarlarda bulunmaktadır (Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil, 1989).

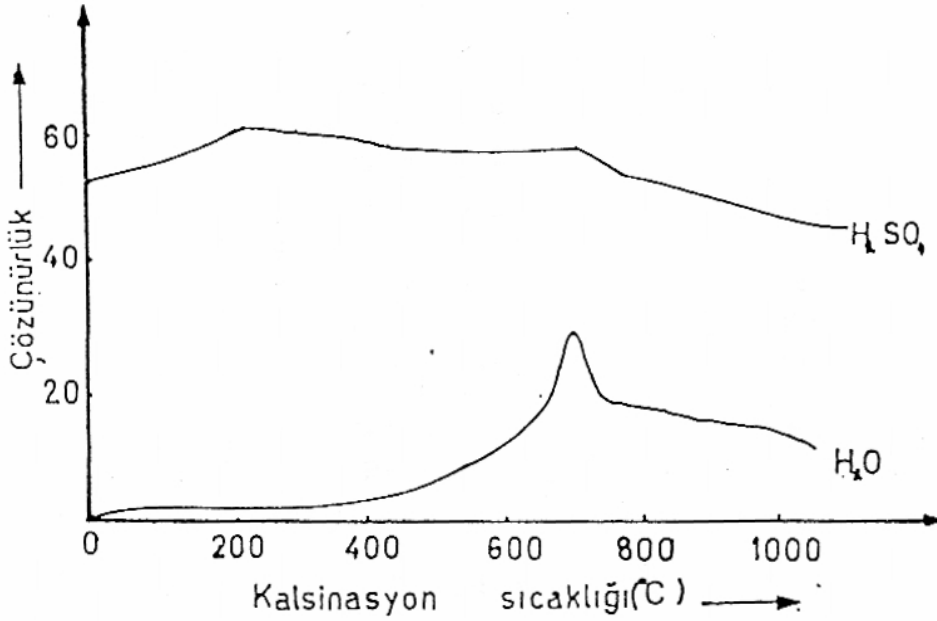
Doğal şap minerali olarak bilinen ve aslında renksiz olan alünit, doğada saflık derecesine göre grimsi, beyaz, sarımtırak ve kırmızımsı renklerde bulunmaktadır. Bu renkler alünitin içindeki safsızlıklardan ileri gelmektedir (Gedikbey, 1985). Alünit içinde, bulunduğu bölgelere bağlı olarak, değişik oranlarda silis bulunur. %5–10 gibi düşük oranlarda silis içeren alünitlerin yanısıra ülkemizdekilerde olduğu gibi yüksek oranlarda (% 50–60) silis içeren alünitler de vardır.

Alünit mineralinin yoğunluğu 2,6-2,8 g/cm³, sertliği 3,5-4 Mohs, bölünüm sertliği 0,001, kırılma indisi ise 1,56-1,61'dir (Bozkurt, 1985). Alünit ince kristal yapılıdır ve çoğu defa beyaz hidratlı mineraller ile kolayca karıştırılır. Erime olmaksızın hamlaçta kavrulur. Bu sırada sadece su uzaklaşır. Kobalt nitrat çözeltisi ile nemlendirildiğinde koyu mavi renk verir. Orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmeyen alünit, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda, HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968). Kalsine alünit suda çözüldüğünde şap çözeltilisini oluşturur.

2.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü

Potasyum sülfat ve alüminyum sülfat gibi suda çözünen iki bileşeni yapılarında içerdikleri halde, alünitler orjinal halde iken suda hiç çözünmezler. Hâlbuki alünit

500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde, yani alüminin yapısındaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ bozunmaya başladığında mineralin sudaki çözünürlüğü belirgin bir şekilde artmaktadır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi sudaki çözünürlük 700°C'de bir maksimum içermektedir (Gülensoy, 1968). Bu sıcaklıkta $\text{Al}(\text{OH})_3$ bozunmakta ve yapı suyu tamamen uzaklaşmaktadır. 700°C'yi geçen sıcaklıklardaki kalsinasyonlarda, mineraldeki alüminyum sülfat bozunmaya uğrayacağından, sudaki çözünürlük sonucunda ele geçen ürün azalacaktır. 900°C'de yapılan kalsinasyondan sonra yapılan sulu bir ekstraksiyonla çözeltiliye sadece potasyum sülfat geçebilecektir. 950°C'yi geçen sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonlar sonucunda sulu ekstraksiyondan bir sonuç alınması beklenemez.



Şekil 2.2. Kalsine alüminin suda ve H_2SO_4 çözeltilisindeki çözünürlükleri

Çizelge 2.1. Alünitteki bağ uzunlukları ve açıları,
a) Hendriks (1937
b) Wang ve arkadaşları (1965)

Bağ uzunlukları (Å°)		a	b
Tetrahedral			
1	S-O (1)	1,52	1,406
3	S-O (2)	1,51	1,477
3	O (1) - O (2)	2,49	2,354
3	O (2) - O (2)	2,47	2,412
Oktahedral			
2	Al - O(2)	1,98	1,963
4	Al - OH	2,05	1,863
4	O (2') - OH	3,08	2,717
4	O (2'') - OH	2,59	2,697
2	OH - OH'	2,64	2,664
2	OH' - OH''	3,13	2,608
Potasyum çevresinde			
3	K-O (2)	2,79	2,821
3	O (2) - O (2')	4,49	4,558
6	K-OH	2,84	2,871
3	OH - OH'	3,13	2,608
	Al...S	3,13	3,097
	Al - K	3,52	3,512
	O - H...O	2,52	2,96
Hidrojen bağı açıları(°)			
3	O(2) - S - O(2)	109	109,49
3	O(2) - S - O(1)	110	109,45
4	O(2) - Al - OH	111	90,43
4	O(2') - Al - OH	112	89,57
2	OH - AL - OH'	113	91,22
2	OH' - AL - OH''	114	88,78
	S - O(2) - Al	126	127,84

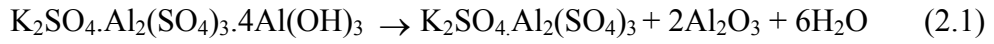
Çizelge 2.2. Farklı orijinli alümit minerallerinin % kimyasal bileşim değerleri (Gülensoy, 1989)

No	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O	P ₂ O ₅	Diğer
1	34,85	0,60	10	0,37	37,80	1,07	12,53	2,55	—
2	18,07	1,60	3,67	0,83	17,32	46,11	3,46	—	1,23
3	18,50	—	4,72	0,60	18,40	51,20	6,58	—	—
4	37,95	0,65	7,44	0,40	38,36	1,20	12,72	—	0,55
5	37,00	—	1,27	—	38,45	0,23	13,05	—	—
6	36,51	0,05	6,73	0,92	38,30	0,06	16,39	0,40	0,63
7	33,65	0,57	8,64	0,36	28,86	18,00	10,00	—	0,22
8	36,77	—	10,20	0,94	38,05	1,04	13,00	—	—
9	20,71	1,35	3,07	—	13,29	54,63	6,95	—	—
10	36,07	0,63	4,30	3,51	36,80	2,57	15,26	—	0,39
11	39,58	0,62	4,18	—	14,23	1,99	22,93	—	0,30
12	37,80	0,12	8,06	—	27,44	0,66	27,80	—	0,08
13	35,29	0,73	9,72	—	37,46	1,37	13,42	1,26	0,75
14	30,70	0,90	6,30	0,54	35,00	12,00	13,60	—	0,96
15	26,51	—	5,30	1,57	25,49	29,34	11,79	—	—
16	26,83	0,43	6,95	0,60	24,47	32,20	8,54	—	—
17	18,21	0,81	3,23	—	13,73	56,96	7,07	—	—

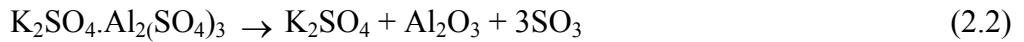
2.1.3. Alüinitin termal bozunması

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ kimyasal formülü ile gösterilen alüinit mineralinden K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ ve Al_2O_3 gibi bileşenlerin elde edilebilmesi için mineral genellikle, bir ön ısıtma ile kalsine edilmektedir. Kalsinasyon işleminden sonra suda çözünebilen bileşenler çözünür hale gelmektedir. Alüinitin termal bozunması DTA ve TGA çalışmaları ile incelenmektedir. Orijini farklı olan alüinitlere uygulanan kalsinasyon farklı sonuçlar verebilmektedir. Bunun nedeni de, alüinitlerin kimyasal bileşimlerinin ve özellikle içerdikleri silis miktarının farklı olmasıdır.

DTA çalışmaları sonucunda genel olarak $1000^\circ C$ 'ye kadar bir ekzotermik ve iki endotermik pikin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Endotermik piklerden birincisi $490-550^\circ C$ 'de alüinitten yapı suyunun ayrılıp, şap ve amorf alümina oluşmasını göstermektedir.

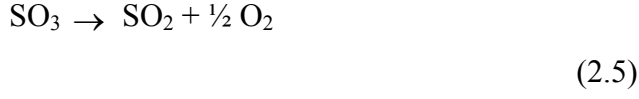


İkinci endotermik pik ise $760-820^\circ C$ 'de $Al_2(SO_4)_3$ 'ün, Al_2O_3 ve 3 mol SO_3 'e bozunmasına aittir. $735-740^\circ C$ 'de amorf Al_2O_3 'ün γ - Al_2O_3 'e dönüşmesiyle oluşan ekzotermik pik hassas çalışmalarda gözlenmektedir.



$1100-1250^\circ C$ 'de, K_2SO_4 , K_2O ve SO_3 'e bozunmaktadır. $1200^\circ C$ 'den sonra elde edilen katı; K_2O , potasyum silikat ve potasyum alüminattan oluşur (Gülensoy, 1971; Gülensoy ve Şengil, 1989).

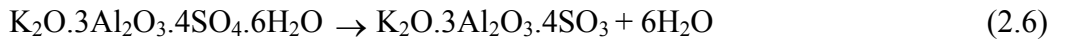




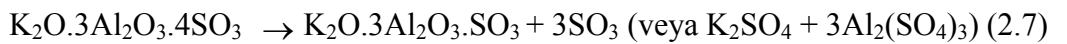
Alüinitin termal bozunması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir.

Bayliss ve arkadaşları tarafından Batı Avustralya Chandler alüinitinin termal bozunması incelenmiş ve DTA eğrisi çıkarılmıştır (Bayliss, et. al., 1955). Çalışma sonucunda yapı suyunun 430–640°C sıcaklıkları arasında ayrıldığı, 520°C’de dehidratasyon sonucu oluşan ürünün susuz şap, γ -alümina ve çok miktarda amorf alümina içerdiği belirlenmiştir. Amorf alüminanın 680–740°C sıcaklıkları arasında γ -alüminaya dönüştüğü, alüinitik yapının bozunmasıyla oluşan SO_3 ’in 740-860°C sıcaklıkları arasında ayrıldığı DTA eğrisinden gözlenmiştir. Buna göre DTA eğrisinde dehidratasyon ve SO_3 kaybından dolayı iki endotermik pik, ayrıca kükürt trioksit kaybından hemen önce küçük bir pik bulunmaktadır. Bu ekzotermik pikin γ -alüminanın kristalizasyonundan olduğu ileri sürülmektedir. Bayliss ve arkadaşlarının Chandler alüinitleri üzerine yapmış oldukları çalışmaların sonucuna göre alüinitin termal bozunması başlıca iki basamakta gerçekleşir (Bayliss, et. al., 1955).

Birinci basamak 511°C’de 1 atmosfere ulaşan basınçta bozunma ile yapı suyunun kaybolmasıdır ve şu şekilde gösterilir.



İkinci basamakta 700°C dolayında SO_3 kaybıyla başlar ve bozunma aşağıda verilen reaksiyona uygundur.



Fink ve arkadaşları (1931), alüinitin denklem 2.1 ve 2.2 ’de verilen reaksiyonlara göre bozunduğunu göstermiştir. Ogburn ve Stere (1932), alüinitin termal bozundurulmasıyla elde edilen ağırlık azalması çalışmalarıyla, alüinitin yapı suyunun 430°C’de ve SO_3 ’in 575-800°C sıcaklıkları arasında ayrıldığını göstermiştir. Knizek ve

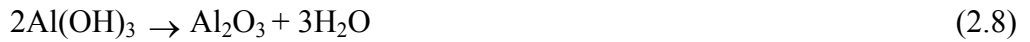
Fetter (1947), Gad ve Baret (1949), Kulp ve Adler (1950) ve Gad (1951) DTA çalışmalarıyla bu reaksiyonların sırası ile 550–600°C ve 820–870°C sıcaklıkları arasında kuvvetli endotermik pikler verdiklerini saptamışlardır. Ayrıca piklerin, mineralin tane boyutuna ve kimyasal bileşimine bağlı olarak verilen aralıklarda ve değişik sıcaklıklarda oluştuğu belirlenmiştir.

Doğal, saf alünit ile yapılan çalışmada, 500–700°C’de su kaybı sonucunda ele geçen ürünlerde dehidrate potasyum şapı ve 800°C ’de SO₃ kaybı sonucunda, kalan artıka α-alümina ve K₂SO₄ tespit edilmiştir. Oldukça yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla (1400°C) potasyum alümina (K₂O.10Al₂O₃) olarak yeni bir katı faz meydana gelmektedir. Bu yeni fazı vermesi için alümina ve K₂SO₄ arasında bir reaksiyon meydana geldiği belirtilmektedir (Fink, et. al., Bayliss, et. al., 1955).

Alünitin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sırasında sülfat ürününün %40 civarında azalması nedeniyle kalsinasyon sıcaklığı önemlidir. Ayrıca kalsinasyonda oluşan alüminanın asitlerdeki ve bazlardaki çözünürlüğünün önemli derecede kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu Bayliss ve arkadaşları tarafından tespit edilmiştir.

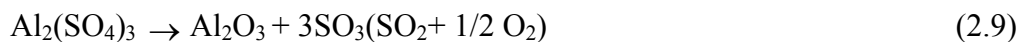
Şaphane alünitleri ile yapılan termik çalışmalar sonucunda, alünit mineralinin basamaklı olarak üç bozulmaya uğradığı belirlenmiştir (Gülensoy, 1970).

Birinci endotermik pik, 550–600°C’de mineral yapısındaki Al(OH)₃’in dehidratasyona uğrayarak,



reaksiyonuna göre alüminaya dönüşmesine aittir.

İkinci endotermik pik 700-900°C’de, aşağıdaki reaksiyona göre mineraldeki Al₂(SO₄)₃’in, Al₂O₃ ve SO₃’e bozunmasına aittir.



1000°C'nin üzerindeki kalsinasyonlarda, yaklaşık 1100°C'de mineraldeki K₂SO₄'ın,



reaksiyonuna göre bozulmaya uğradığı tespit edilmiştir. Buna göre üçüncü endotermik pik bu reaksiyona aittir.

Ayrıca Gülensoy (1970) tarafından, Şebinkarahisar alünitlerinin de termal bozunması incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, birinci endotermik pik 480–600°C, ikinci endotermik pik 745–855°C, üçüncü endotermik pik ise 1150–1200°C'lerde gözlenmiştir.

2.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Alünit Rezervleri

2.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri

Dünyadaki bilinen en zengin ve işletilmekte olan alünit yatakları eski SSCB'dedir. Diğer önemli alünit yatakları ise Çin, Kore, Japonya, İtalya, ABD ve Avustralya'dadır. Bu ülkelerdeki alünit yatakları aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1.1. SSCB

Yeryüzünde bilinen en zengin ve işletmeye alınmış olması bakımından en önemli alünit rezervleri bu ülkededir. Bunların en önemlileri Kazakistan (200 milyon tondan fazla), Zaglik, Özbekistan, Ermenistan, Azerbaycan, Aktash, Chatkal ve Kuruma sıradağları bölgelerindedir.

2.2.1.2. Çin

Özellikle Chekiang bölgesinde olmak üzere Çin oldukça büyük alünit yataklarına sahiptir. Chekiang ve Plak-yong'da toplam 237 milyon ton alünit rezervi

olduğu tahmin edilmektedir. Bu mineral %75 alünit içermektedir. Bu bölgedeki alünit miktarı, Çin'deki rezervlerin toplamının %97,6'sını oluşturmaktadır.

2.2.1.3. Kore

Bu ülke mineralleri milyonlarca ton ile ifade edilecek zenginliktedir. Daha çok potas gübresi üretimine uygun bileşimdedir.

2.2.1.4. Japonya

Japonya'da geniş bir alana yayılmış olan, dikkat çekici mineral yatakları mevcuttur. Bu yatlardan bazıları işletmeye alınmıştır.

2.2.1.5. İtalya

Bu ülkedeki Tolfa alünitleri tarih boyunca yatak ve işletme bakımından dikkat çekmektedir.

2.2.1.6. A.B.D.

A.B.D.'de başta Utah bölgesi olmak üzere zengin ve karakteristik alünit minerali rezervlerine rastlanmaktadır.

2.2.1.7. Avustralya

Bu kıtadaki mineral rezervleri, genellikle göllerde oluşmakta ve bunlarda bazıları potas gübresi üretimi için kullanılmaktadır.

2.2.1. Türkiye'deki alünit rezervleri

Türkiye'deki en önemli alünit rezervleri Kütahya-Şaphane, Giresun-Şebinkarahisar ve İzmir-Foça'da bulunmaktadır. Bu rezervlerden sadece Kütahya-Şaphane'deki işletilmekte ve bu bölgede alüminyum sülfat fabrikası bulunmaktadır.

2.2.1.1. Kütahya-Şaphane bölgesi alünitleri

Bu bölgedeki alünit yatakları 15-20 km²'lik bir alana yayılmış biçimde Şaphane kazasının 1-2 km kadar kuzey batısında yer almaktadır.

Mineral kuzey-güney yönlü kırık, çatlak ve ezik zonlarına bağlı olarak oluşmuştur. Alünit yatağında, silişleşme ve alünitleşmenin yanısıra kil mineralleşmesi (kaolenleşme) de gözlenmektedir. Bölgedeki volkanik kayaların sonradan iki defa silişleşmeye uğradığı görülmektedir. Silişleşmeyi sağlayan sülfürik asitli sular, aynı zamanda alünit mineralinin oluşmasına neden olmuştur. Böylece, bir taraftan 3-10 cm kalınlığında saf, balmumu renginde sarı rombohedral alünit filonları oluştuğu gibi, ayrıca alkali feldspat içeren masif ve kirli gri renkte alünitli bölgeler de oluşmuştur (Genç, 1989).

MTA enstitüsü tarafından yapılan araştırmalara göre Kütahya-Şaphane bölgesi alünit yatağında 3,5 milyon tonu görünür, 3,5 milyon tonuda olası olmak üzere 7 milyon ton alünit olduğu belirlenmiştir (Kimya Sektör Araştırması, 1980).

2.2.1.2. Giresun-Şebinkarahisar bölgesi alünitleri

Bölge yatakları, ilçenin 5 km kadar kuzeyinde, 100-200 km²'lik bir alanı kapsamaktadır. Bölgedeki en önemli rezerv Gedehar sahasında mevcuttur. Ayrıca Sarıkaya, Harmankaya, Soyderesi ve Andon adı verilen bölgelerde alünit yataklarına rastlanmaktadır.

Bu bölgedeki volkanik kayalar ileri aşamada değişime uğramış, alünilleşme ile birlikte silisleşme ve limonitleşme de oluşmuştur. Alünit oluşumları, ya kabuk halinde yüzeysel veya kontakt zonlarında mercak olarak görülmektedir (Genç, 1989).

MTA Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bu bölgenin toplam rezervinin 15–20 milyon ton civarında olduğu belirlenmiştir (Kimya Sektör Araştırması, 1980).

2.2.2.3. İzmir-Foça bölgesi alünitleri

Bu bölge yatakları İzmir'in kuzey- batısında, İzmir'e 45-50 km mesafede, Yeni Foça limanının 2,5 km kuzey-doğusunda, Şaphane Dağı doğu ve kuzey yamacında 350-400 m rakımları arasında yer almaktadır.

Foça bölgesi de volkanik taşlardan oluşmuştur. Bunlar arasında özellikle andezit, trakit, liporit ve onların türlerinden oluşan formasyonlar görülmektedir. Liporit türleri pirit içerdiğinden, suların etkisiyle pirit bozunmuş demir oksit ile serbest H_2SO_4 oluşturmuştur. H_2SO_4 'in buradaki kayaların feldspatlarına etki yapması üzerine de alünit oluşmuştur.

Bölge alünit rezervlerinin kesin tespiti yapılmamakla birlikte 5 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Genç, 1989).

2.3. Alünitte Elde Edilen Ürünler

Alünit mineralinden çeşitli ürünler elde edilmektedir. Bunlar;

- 1- Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$)
- 2- Şap ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$)
- 3- Alümina (Al_2O_3)
- 4- Potasyum sülfat (K_2SO_4)

2.3.1. Alüminyum sülfat

Alüminyum sülfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ kimyasal formülü ile gösterilmektedir. Yapısındaki kristal suyu 14 mol ile 18 mol arasında değişmektedir. Alüminyum sülfat havadan nem çeken bir maddedir. Isıtıldığında önce kristal suyunu kaybeder ve 700–800°C'de bozunarak SO_3 ve Al_2O_3 'e dönüşür. $Al_2(SO_4)_3$ üretiminde kullanılan hammaddelerin başlıcaları demiri az olan boksitler ve alünitler, lösit türü mineraller, demirsiz kil ve kaolenlerdir. $Al_2(SO_4)_3$ üretiminde en çok uygulanan ve en gelişmiş yöntem, boksitlerden $Al_2(SO_4)_3$ yöntemi olan 'Dorr Yöntemi'dir. Bu yöntemde boksit minerali öğütülerek H_2SO_4 ile reaksiyona sokulur. Ortamdaki demiri çöktürmek üzere $BaSO_4$ eklenir ve çökelen demir ayrılır. Artıklardan temizlenen $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi deriştirilir ve kristallendirilerek $Al_2(SO_4)_3$ elde edilir.

Alüminyum sülfat Türkiye'de (şap kristallendikten sonra geriye kalan çözelti deriştirilerek) şap ile birlikte üretilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

Üretiminde kullanılan hammaddelerden biri de alünit mineralidir. Alünit minerali belli bir sıcaklıkta kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıktaki H_2SO_4 çözeltisi ile muamele edilir. Böylece potasyum ve alüminyum elementleri çözünür duruma getirilmiş olur. Alünit mineralinden ara ürün olarak $Al(OH)_3$ veya Al_2O_3 üretilerek buradan $Al_2(SO_4)_3$ üretimine geçilebilir.

Alüminyum sülfat;

* Suların arıtılması,

* Yağ endüstrisi gibi bazı endüstrilerde koku ve renk gidermede,

* Kâğıt endüstrisinde,

* Lif levha, deri, tekstil, antiseptik ve bazı kabartma tozlarının yapımında,

* Saf alüminyum tuzlarının üretilmesinde,

*Sabunlu çözeltilerden sabunun ayrılmasında kullanılmaktadır (Mete ve Kayınova, 1984; Anonim, 1992).

2.3.1. Şap

Şapların genel formülü $A_2(SO_4).B_2(SO_4)_3.24H_2O$ şeklinde gösterilmektedir. A yerine potasyum, sodyum, amonyum, rubidyum ve sezyum; B yerine alüminyum, krom, demir elementlerinden biri bulunabilir. Bunlardan $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ formülü ile gösterilen potasyum şapı “adi şap” olarak bilinir. Şapın yapısında tek değerlikli katyon yerine çift değerlikli katyon bulunduran $Fe_2(SO_4)Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ yapısındaki çift sülfatla yalancı şapları oluşturmaktadır. Alkali metal şapları renksiz olmalarına rağmen demirli şaplar pembe veya gül renginde, kromlu şaplar ise mor renktedirler. Şaplar genellikle 37°C' de kendi kristal suyunda çözünmeye başlar ve 100°C' de kristal sularını verirler.

Alünit suda çözünmemesi nedeniyle en ekonomik doğal şap yataklarını oluşturur. Türkiye’de boksit, kaolin, kil, mika kırıntısı ve alünit gibi şap hammaddeleri bol miktarda bulunmaktadır. Ülkemizdeki boksit yataklarının demir oksit oranı yüksek olduğundan, boksitten şap üretimi yapılmamaktadır.

Türkiye’de şap, 1975’den beri Şaphane’deki alünit mineralinden üretilmektedir. Belirli bir tane boyutuna öğütülen mineral, tavlalı bir fırında 680–720°C' de 30 dakika kalsine edilip, 80°C' ye soğutulmaktadır. Soğutulan mineral bilyalı bir değirmende 40–60 Meshe kadar öğütülmekte, 80–90°C'deki reaktörde yaklaşık %2,5’lik H_2SO_4 çözeltisiyle reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon sonunda SiO_2 çöktürülüp, süzülerek çözeltiden ayrılmaktadır. Çözeltideki şap, santrifüjlerde hava akımıyla kristallendirilmektedir (Şengil ve Gülensoy, 1984).

Bugüne kadar alünitten şap üretiminde iki yöntem kullanılmıştır. Bunlardan birincisi eski yöntem olup alünit 500–750°C arasında ısıtılmakta ve asit kullanılmamaktadır. İkinci yöntem daha yeni olup, alünit kalsine edilip öğütüldükten sonra H_2SO_4 ile çözündürülmektedir. Elde edilen çözelti filtre preslerde süzülükten sonra buharlaştırılarak adi şap elde edilmektedir.

Şaplar;

- * Eczacılıkta ilaç yapımında,
- * Tekstil endüstrisinde mordan olarak,
- * Şeker endüstrisinde,
- * Kâğıt sanayiinde,
- * Deri tabaklanmasında,
- * Boya, lak, vernik, kibrit ve mürekkep yapımında,
- * Su tasfiyesi işleminde,
- * Yangın söndürme aletlerinde,
- * Tıpta kanamayı önleyici olarak,
- * Mineral yağların renk ve kokusunu gidermede kullanılmaktadır.

2.3.2. Alümina

Kimyasal olarak alümina Al_2O_3 formülü ile gösterilir. Doğada saf halde bulunan alümina korendon olarak da bilinir. Alüminanın α , β , γ gibi birçok kristal şekli vardır. Alüminyum hidroksitin $500^\circ C$ 'ye kadar kalsinasyonu ile γ -alümina, $1000^\circ C$ 'nin üzerinde kalsinasyonu ile α -alümina elde edilir. β -alümina ise yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş, safsızlık bulunduran alüminanın kristal şeklidir (Singer and Singer, 1963; Marstiller, 1978). Doğal, kristal halinde alümina içeren korendon elmadan sonra en sert mineraldir. Saf alümina olan korendon renksizdir. Alüminanın ticari şekli %5 oranında safsızlık içeren beyaz, toz halinde bir mineraldir. Suda çözünmeyen alümina, asitlerde alüminyum tuzlarını, bazlarda alüminatları oluşturarak çözünür.

Genellikle dünyada alümina üretiminde kullanılan tek mineral boksittir. Boksit, silis, demir oksitler ve titanyum oksit ile birlikte bulunur (Aydoğan vd., 1980). Alümina üretimi için yeterli boksit rezervlerine sahip olmayan çoğu ülkelerde kaolinit, alünit, muscovit vs. gibi diğer alümina kaynaklarına başvurulmaktadır. Bu minerallerden alünit, K_2SO_4 gibi önemli bir bileşeni de içermesi açısından avantajlıdır (Gedikbey vd., 1989). Alünit mineralinden alümina üretiminde, mineral $600-650^\circ C$ 'de

kalsine edildikten sonra asidik çözüdümlerle önce alüminyum tuzu ve bunun kalsinasyonu da alümina elde edilir.

Alümina;

* Alüminyum üretiminde,

* Aşındırıcı, seramik, porselen, elektrik, cam, refrakter, pigment ve madencilik endüstrisinde,

* Katalizör desteği olarak kullanılır (Singer, 1963; Norton, 1974; Marstiller,1978).

2.3.3. Potasyum sülfat

Potasyum sülfat K_2SO_4 kimyasal formülü ile gösterilir. Renksiz ve toz halindedir. Yoğunluğu $2,76 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 588°C ' dir.

Alünitten K_2SO_4 üretimine ait çalışmalar, asidik çözünürleştirme, bazik çözünürleştirme, indirgen atmosferde bozundurma, alkali metal sülfür ve kömür eritişi, NaCl veya KCl ile kalsinasyon gibi yöntemlere dayanmaktadır (Gülensoy ve Şengil, 1989). Alünit mineralinden potas gübresi üretimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda potas gübresi ve karışık gübreler üretimi gerçekleştirilmiştir.

950°C 'de alünitin 12 saat kalsine edilip suda çözündürülmesiyle % 92 verimle K_2SO_4 ve geride kalan karışımın H_2SO_4 ile çözündürülmesiyle % 96,5 verimle $Al_2(SO_4)_3$ üretilmiştir (Gülensoy, 1971).

Potasyum sülfat;

* zirai gübrelemede,

* potasyum hidroksit, KCl gibi kimyasal bileşiklerin eldesinde,

* cam, seramik, sabun, deterjan, boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadır (Anonim, 1992).

BÖLÜM 3

ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde derişiminin artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, etkileştikleri yüzeydeki çekim kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanmaktadır.

Diğer bir deyişle, gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya adsorban, adsorbe edilen maddeye adsorplanan veya adsorbat, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir (Pekin, 1986). Adsorpsiyonda, bir sıvı veya katının sınır yüzeyindeki derişimi değişmektedir. Adsorpsiyon, derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon adını almaktadır. Adsorpsiyon işlemi, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklinde olmaktadır. Bu şekliyle adsorpsiyon, absorpsiyondan ayrılmaktadır. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmaktadır. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

3.2. Fiziksel-Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinirdir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu tek moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmezdir). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözüldüğüden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözüldüdeki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Sarikaya, 1997). Uygulamada en çok karşılaşılan izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir.

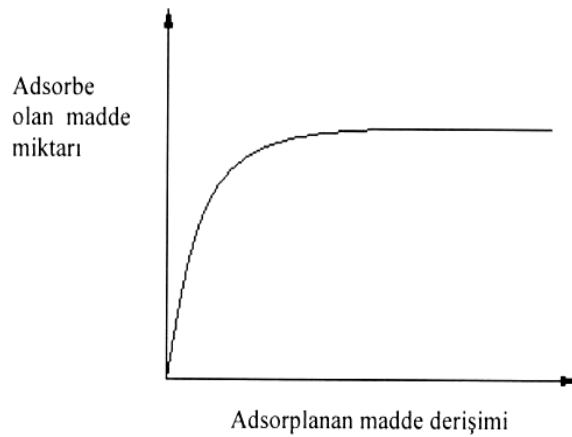
Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğeri bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak iyonize olmuş maddeler nötral

maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm modeli adsorbanın yüzeyinde aktif bölgelerin olduğunu kabul etmektedir. Burada her bölgenin sadece bir molekül adsorplayacağı düşünülmektedir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olmaktadır. Bunun yanında, Langmuir izoterminde, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygulamakta ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında gerçekleşen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimiyle birlikte doğrusal olarak artmaktadır. Yüzey, maksimum doyma noktasında, tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır.



Şekil 3.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı

Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tekdüzedir. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan madde derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile, desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm eşitliği;

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

q_d : Dengede adsorplanan madde miktarını (mol/g)

C_d : Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarını (mol/L)

q_{\max} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini (mol/g)

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mol) göstermektedir.

İzoterm şeklinin etkisi adsorpsiyon sisteminin istemli yada istemsiz olması bakımından değerlendirilirse Langmuir izotermi için ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak tanımlanan ve aşağıda eşitliği verilen R_L değeri hesaplanmalıdır (Langmuir, 1918).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte C_o maksimum kurşun başlangıç konsantrasyonudur (mol/L). Eğer buradan hesaplanan R_L değeri 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşmektedir (Weber and Chakravorty, 1974; Hall ve ark., 1966).

Sonuç olarak Langmuir modelinde;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından tekdüzedir.

- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim veya rekabet bulunmamaktadır.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmekte ve her adsorbe edilen molekülün aynı yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki bir mono moleküler tabakadan daha büyük olmamaktadır.

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir denklemine uyan sistemler, genel olarak ideal adsorpsiyon gösteren sistemlerdir. Ancak çoğu katının yüzeyi homojen olmadığından, desorpsiyon hızı adsorplanan moleküllerin konumuna bağlı olduğundan ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler meydana geldiğinden çoğu sistem Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. İdeal olmayan sistemler, Freundlich adsorpsiyon izotermi gibi bazı ampirik izotermelere uyabilirler (Pekin, 1985). Freundlich 1906 yılında adsorpsiyon işlemini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre, bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Freundlich izoterm denklemini aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.3)$$

Burada;

q_d : Denge de adsorplanan madde miktarını (mol/g)

C_d : Denge de adsorplanmadan kalan madde miktarını (mol/L)

K_F ve n : Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir.

K_F ve n sırasıyla, adsorpsiyonun şiddeti ve çözelti konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasında doğrusallıktan sapmanın derecesi hakkında bilgi verirler.

3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi Langmuir izoterm modelinden daha genel bir izoterm modelidir. Bu izoterm modelinde adsorpsiyonun homojen yüzeyde ya da sabit adsorpsiyon potansiyeliyle gerçekleştiği düşünülmez. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında bilgi verebilir. Dubinin ve Radushkevich (1974) tarafından geliştirilen bu izoterm modeli eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.4)$$

Burada;

q_d : Denge de adsorplanan madde miktarını (mol/g)

β : Adsorbatın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol²/J²)

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g)

ε : Polanyi potansiyelidir.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \quad (3.5)$$

Bu formüldeki R (J/mol.K) gaz sabiti ve T(K) mutlak sıcaklıktır. Burada ε^2 ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi β 'yi ve kesim noktası da q_m (mol/g)'ı verir.

β , adsorbatın molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ/mol) ile ilgilidir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (3.6)$$

Bu parametre adsorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin

büyüklüğü 8–16 kJ/mol arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon mekanizması söz konusudur (Helfferich, 1962; Onyango ve ark., 2004).

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemide dört ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyon meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için birinci dereceden ve yalancı-ikinci derecede kinetik eşitlikler kullanılabilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler sıcaklık etkisi, çözeltinin pH'sı, başlangıç adsorbat derişimi, çalkalama hızı, çalkalama zamanıdır.

3.4.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Kanan ve Sundaram, 2001).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1 t} \quad (3.7)$$

Burada;

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_1 : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : birinci dereceden hız sabiti (1/dk).

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiğe geçirildiğinde, eğimi k_1 ve ordinatı kesim noktası $1/q_1$ olan bir doğru elde edilir.

3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Ho ve McKay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3.8)$$

Burada;

q_2 : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : yalancı-ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk).

Eşitlik (3.8)'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_2$ ve ordinatı kesim noktası $1/k_2 q_2^2$ olan bir doğru elde edilir.

3.5. Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon olayı birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında adsorban olarak en çok aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun, çok pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajlarının yanında yüksek yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanın avantajlarıdır ve adsorpsiyon çalışmalarında hala tercih edilmektedir (Ho ve McKay, 1999). Son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, doğal, kolayca bulunabilen ve etkili alternatif adsorban arayışları sürmektedir. Örneğin; killer, yüksek yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitliliği nedeniyle geniş uygulama alanı bulmaktadırlar (Şahin, 2005).

BÖLÜM 4

ESER ELEMENT ANALİZLERİ

İlk eser element analizi 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir. Daha sonraki yıllarda toksik elementlerin üst sınır değerlerini belirlemek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Bunun yanında bitkiler üzerinde eser elementlerin etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Günümüzde modern teknolojinin gelişmesiyle, özellikle reaktör yapımında saf maddelere olan ihtiyaç, bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır.

Büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayinine eser element analizi denilmektedir. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Analiz yöntemine göre yeterli sinyal alınabilmesi için eser elementlerin ortamdaki derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Birçok durumda da matriks, eser element tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya matriks etkisi denir. Bu durum analizin duyarlılığına, kesinliğine ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz. Matriks etkisinin olmadığı ortamlar, eser element analizi için uygun ortamlardır. Eser analizde kullanılan enstrümental yöntemler, bağıl yöntemler olduğu için standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun için standartların hazırlanması eser analizde önemli problemlerden birisidir (Bağ, 1995).

Bu problemlerin giderilmesi ve analiz elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacıyla ayırma-zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir.

4.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Genel olarak ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılma katsayısının farklı olmasından yararlanılarak yapılmaktadır. Eser analiz çalışmalarında üç ayrı ayırma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlar:

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (Makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (Mikro-makro ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilmektedir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser analizde daha yaygın kullanılmaktadır. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi yöntemi ile analiz için eser elementlerin grup olarak ayrılması, yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (Spektral girişimler gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur.

Yalnızca eser analizlerde değil tam bir ayırma istenen çoğu analizde maskeleyme kullanılır. Maskeleyme, bileşen ortadan kaldırılmadan uygun bir reaktif ilavesi ile girişim etkisi olan bileşenin etkisinin yok edilmesidir. Maskeleyici reaktif, çözeltideki bir bileşen ile seçici olarak tepkimeye giren ve böylece bu bileşenin analizi bozmasını önleyen kompleksleştirici bir maddedir (Baytak, 2003).

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin tayin yöntemine sağladığı avantajlar şöyledir;

- Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılır.

- Küçük numune miktarları ile çalışılabildiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- Seçimlilik artar.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi, R 'dir. Geri kazanma verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = (Q/Q_0) \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin derişimi,

Q : Zenginleştirme sonrası analiz elementinin derişimidir.

İdeal olan, R değerinin %100 olmasıdır, fakat pratikte %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise, zenginleştirme katsayısıdır. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = (C_T / C_M) / (Q_T / Q_M) \quad (4.2)$$

Burada;

M : Matriks

T : Söz konusu eser elementi gösteren indisler

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M'nin derişimi

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası T ve M'nin derişimidir.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden en yaygın kullanılanları ekstraksiyon ile zenginleştirme, iyon değiştirme, elektrolitik zenginleştirme, uçurma ile zenginleştirme, birlikte çökme ile zenginleştirme, flotasyon yöntemi ile zenginleştirme, adsorpsiyon ile zenginleştirmedir. Şimdi bu yöntemleri kısaca inceleyelim.

4.1.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme

Basit ve hızlı uygulanabilir olması nedeniyle ekstraksiyon yöntemi eser analizde kullanılan yöntemler arasında önemli bir yer tutar.

Ekstraksiyon ile eser elementlerin zenginleştirilmesinde, bir faz genellikle su, diğer faz ise uygun bir organik çözücüdür. Ekstraksiyon ile zenginleştirme yönteminde iki tür uygulama vardır. Birinci uygulamada ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci uygulamada ise, sulu fazdaki eser elementler genellikle şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. En uygun kullanım şekli ikincisidir. Ekstraksiyon ile zenginleştirme yönteminde iki faz arasındaki dağılım katsayısını; metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanılarak sağlanır (Kendüzler, 2003).

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle potansiyel kontrollü elektroliz ve sıyırma yöntemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

4.1.2. İyon değiştirme ile zenginleştirme

Bu yöntem, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirme özelliğine dayanır. İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan elementler örnek çözeltilisine göre daha küçük hacimli bir geri alma çözeltisi ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir.

Bu yöntemde kullanılan katı maddeler, suda çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bu maddeler organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik iyon değiştiriciler killer ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise, yapılarında çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı polimer maddelerdir (Kendüzler, 2003).

Eser element tayinlerinde kullanılacak iyon değiştirici seçiminde, iyon değiştirme kapasitesi, fonksiyonel grupların seçiciliği, iyon değiştirme hızı ve iyon değiştirme işleminin tersinirliği gibi ölçütler dikkate alınır.

4.1.3. Elektrolitik zenginleştirme

Elektrolitik zenginleştirme yöntemi, çeşitli çözeltilerden eser derişimlerdeki ağır metallerin zenginleştirilmesi için uygun bir yöntemdir. Çeşitli elektrolit çözeltilerden eser elementleri, uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerine toplandıktan sonra küçük bir hacim içerisine sıyırmak mümkündür. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine, elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli etki eder. Genellikle çalışma elektrodu olarak Pt, Pt alaşımları ve karbon çubuklar kullanılır. Bu tür çalışmalar genellikle potansiyel kontrol edilerek yapılır.

4.1.4. Uçurma ile zenginleştirme

İnorganik eser analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmesi yaygın kullanılan bir yöntem olmayıp, ancak, kolay uçucu bazı elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılır. Uçurma yöntemiyle ayırmada ortam ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işleminde hem eser element hem de ana bileşen uçurularak ayrılabilir. Prensi olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Eser elementlerin uçurulması işleminde, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya

halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır (Kendüzler, 2003). AAS ve AFS’de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Te, Sb için) D.C. Ark-AES de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemleridir.

4.1.5. Birlikte çökme ile zenginleştirme

Birlikte çöktürme yöntemi, oluşturulan büyük yüzeyli çökeleğin yüzeyinde eser elementlerin adsorplanması esasına dayanır. Çökelek organik veya inorganik türden olabilir. Kullanılan inorganik çökelekler genellikle şelat kompleksleridir. Örnek çözeltilisine, santrifüj veya süzme ile kolaylıkla ayrılabilir miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeteri kadar çöktürücü reaktif eklenir. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Birlikte çöktürme, normal şartlarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşiğin çökeleği içine taşınmasıdır. Toplayıcı adı verilen taşıyıcılar, eser elementlerin çözeltiliden birlikte çöktürme yöntemi ile nicel olarak ayrılmasında kullanılırlar. Deneysel şartlar, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri, birlikte çöktürmenin mekanizmasını etkilerler. Birlikte çökme; hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir.

4.1.6. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme

Flotasyon yöntemi, sulu çözeltilide bulunan iyonların, gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkartılması tekniğidir. Hidrofobik maddeler gaz kabarcıklarına tutunarak yüzeye kolaylıkla çıkarlar. Hidrofilik maddeler ise yüzey aktif maddelere tutturulur, daha sonra flotasyon yöntemi uygulanır. Bu teknik özellikle sanayide metallerin geri kazanılması amacı ile kullanılmaktadır (Kendüzler, 2003).

4.1.7. Adsorpsiyon ile zenginleştirme

Kolay, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı pek çok elementin zenginleştirilmesinde adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Katı yüzeyde tutunan metal iyonları küçük hacimli geri alma çözeltisi kullanılarak başka bir ortama alınabilir. Adsorpsiyon yönteminde, geri alma çözeltisi olarak inorganik çözücüler kullanıldığı gibi sıvı organik çözücülerde kullanılabilir (Baytak, 2003).

Zenginleştirme ve ayırma yöntemlerinde adsorpsiyon yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir.

4.1.7.1. Kolon tekniği

Adsorpsiyon ile zenginleştirme yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genel olarak 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Kullanılan örnek hacmi, genellikle tayin edilecek türün derişimine bağlıdır. Kullanılan örnek hacmi ise 2 L'den azdır. Kolon içerisinde alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir. Bu sayede 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir (Kendüzler, 2003).

4.1.7.2. Çalkalama tekniği

Bu teknikte analitin içinde bulunduğu çözeltiye, adsorban katılarak belli bir süre çalkalanır. Çalkalama ultrasonik ve mekanik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözülden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanma işlemi yapılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Bu şekildeki tayinlerde adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülmesi gereklidir (Kendüzler, 2003).

4.1.7.3. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği

Bu teknikte örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

4.2. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Bazı adsorpsiyon tekniklerinde kullanılan kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üzerinde katı faz tutucu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genelde sabit faz olarak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli bir akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutunan analitleri geri kazanmak için kolona küçük bir hacimde geri alma çözeltisi ilave edilir ve bir ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan analitler uygun bir analiz yöntemiyle tayin edilir.

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin başında adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılardır. Yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir. Adsorban maddeler, polar (alümina, silika jel, cam, zeolitler) ve apolar (kömürler, parafin, grafit ve plastikler) olabilir.

Adsorban maddelerin, adsorpsiyon kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere de bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü nedeniyle artar. Bu nedenle tanecik büyüklüğü önemlidir. Bununla birlikte, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve

moleköl çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorpsiyon verimini etkileyen diğler önemli faktörler ise, adsorplanan maddenin çözüdüğü çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleridir (Bağ, 1995).

BÖLÜM 5

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

5.1. Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin gelişmesi ve analitik amaçlarla kullanılması 1955 yılında Walsh'ın (Akman, 1980) ve aynı yıllarda Alkemada ve de Milatz'ın (Akman, 1980) çalışmalarıyla olmuştur. Walsh çalışmasında Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin kimyasal analize uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve günümüze kadar değişik markalarda birçok modeli geliştirilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin tayin sınırlarının eser elementlerin tayini için yeterli olmaması ve alevli atomlaştırıcıların bazı yetersizliklerinin olması üzerine L'vov ve Massmann'ın çalışmaları sonucu grafit fırınlı atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Günümüzde kullanılan cihazların çoğunda alevli ve grafit fırınlı atomlaştırıcılar birlikte bulunmakta ve analiz edilecek örneğin özelliklerine ve analiz elementinin derişimine bağılı olarak atomlaştırıcı seçilmektedir. Dünyada bugün 40000'in üzerinde AAS cihazı vardır. Analiz süresinin kısalığı, kullanım kolaylığı, çok sayıda element için iyi bir tayin sınırının olması nedeniyle AAS yöntemi, eser element analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

5.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasına dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu daha yüksek enerjili seviyeye geçer. Bu durumda atom uyarılmış olur. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Plank eşitliği ile verilir.

$$E_i - E_o = h\nu = h c/\lambda \quad (5.1)$$

Burada;

E_i ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

h : Plank sabiti, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

c : Işık hızı, m/s

ν : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1}

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m'dir.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan 1960 yılında Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışınların şiddetlerinin birbirine oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur (Mavrodineanu and Boiteuks, 1965).

$$I: I_0 e^{-k' d} \quad (5.2)$$

Burada ;

I_0 ve I : Sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (5.3)$$

Lambert kanunu, Beer (Knisely, 1969) tarafından bugün kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log (I_0 / I) = k.b.C \quad (5.4)$$

Burada;

A : Adsorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

b : Işın yolu (cm)

k : Molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) (derişim molarite olarak alındığında molar absorptivite katsayısı, ϵ , adını alır)'dır.

Absorbans, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağlıdır. Absorptivite katsayısı ise dalga boyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağlı bir sabittir. Absorpsiyon miktarı ise belli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Belli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu Boltzmann eşitliği ile bulunur.

$$N_i = N_o (g_i / g_o) e^{-\Delta E / kT} \quad (5.5)$$

Burada;

N_i ve N_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,

g_i ve g_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları,

k : Boltzman sabiti,

T : Mutlak sıcaklık,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı'dır.

Bu eşitliğe göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedeki atom sayısından oldukça küçüktür. 3000 K'nin altında 500 nm'den daha küçük dalga boylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

5.3. Spektral Hatların Seçimi

AAS'de kullanılan spektral hatlar genellikle bir atomun en şiddetli ve kolay uyarılabilir, temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişe denk gelen hat olan rezonans

hatlarıdır. Şiddetin büyük olması ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesi sebebiyle rezonans hattı tercih edilmektedir.

5.4. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği

Teorik olarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile bütün elementler tayin edilebilirler. Çünkü her element atomu, kendine özgü dalga boyunda ışın absorplayarak uyarılabilir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişliği gerçekte çok dar olmakla beraber pratikte tüm spektral hatlar gibi absorpsiyon hatları da belirli bir genişliğe sahiptir. Bu genişlemenin başlıca sebepleri şunlardır;

5.4.1. Doğal genişleme

Kuantum mekaniğine göre, bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp, ΔE gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptir. $E_1 - E_2$ geçişi sonucunda sonsuz derecede dar (tek bir enerji değerine sahip) bir hat elde edilemez. Buna karşılık, geçişlerde bu iki enerji seviyesindeki genişlemenin toplamı kadar bir enerji dağılımı söz konusudur. Heisenberg 'in belirsizlik prensibine göre uyarılmış seviyedeki bir atomun ortalama alıkonma süresinde de Δt kadar bir belirsizlik vardır ve belirsizliklerin çarpımı sabittir.

$$\Delta E \cdot \Delta t = h / 2\pi \quad (5.6)$$

Burada;

ΔE : Enerji değerindeki belirsizlik,

Δt : Alıkonma süresindeki belirsizlik'dir.

Bu eşitlik temel ve uyarılmış haller için yazılıp düzenlenirse, enerji seviyelerindeki toplam belirsizlik için,

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = [(1/ \Delta t_1) + (1/ \Delta t_2)] (h / 2\pi) \quad (5.7)$$

eşitliği elde edilir. $\Delta E = h \Delta v$ olduğundan, absorpsiyon frekansındaki genişleme;

$$\Delta v = [(1/ \Delta t_1) + (1/ \Delta t_2)] (1 / 2\pi) \text{ olur.} \quad (5.8)$$

Atomların temel haldeki alıkonma süreleri (Δt_1) sonsuz alınabileceğinden, eşitlik

$$\Delta v = (1/ \Delta t_2) (1/ 2\pi) \quad (5.9)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu eşitliğe göre E_1 - E_2 geçişine ait hat genişliği 10^{-5} nm olarak bulunur ve buna “doğal genişleme” denir ve diğer genişlemelerin yanında ihmal edilir.

5.4.2. Doppler genişlemesi

Absorpsiyon yapan kaynağa göre, atomların ısı etkisiyle ışın kaynağına doğru veya aksi yönde rastgele hareketleri sonucu meydana gelen hat genişlemesine “Doppler Genişlemesi” denir. Eğer bu atomların hareketleri ışın kaynağına doğru ise, absorpsiyon dalga boyu azalır (frekansı artar), ışın kaynağından uzaklaşıyor ise absorpsiyon dalga boyu artar (frekansı azalır). Kaynağa göre hareketi olmayan atomlar ise Doppler genişlemesine neden olmazlar.

Atomlaştırıcı ortamında atomlar her yöne doğru hareket edeceğinden, atomların hız dağılımı Maxwell eğrisine uyar ve bunun sonucunda absorpsiyon hatlarında simetrik bir genişleme olur. Sıcaklık arttıkça atomların hareketi de artacağından, Doppler genişlemesi de artar. Doppler genişlemesi atom kütesine, sıcaklığa ve çalışılan hattın dalga boyuna bağlıdır.

5.4.3. Basınç genişlemesi

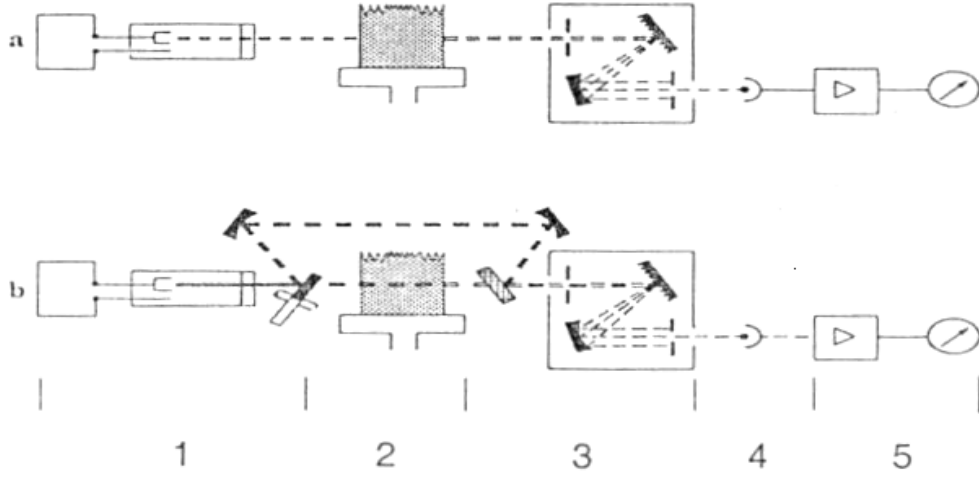
Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin diğer bir nedeni ise ışını absorplayarak uyarılan atomların, aynı ortamda bulunan diğer atomlar veya moleküllerle çarpışmasıdır. Bu çarpışmaların etkisiyle atomların uyarılmış haldeki kalış süreleri

azalır. Çarpışmayla enerjilerini kaybettikleri için absorpsiyon hatlarında bir genişleme meydana gelir. Bu genişleme “Basınç genişlemesi”dir. Bu genişlemenin sonucunda absorpsiyon hatlarının tepe noktalarında kayma olur ve hat simetrisi bozulur. Basınç genişlemesinin şiddeti, ortamın basıncına, absorpsiyon yapan atomun mol kütlesine, diğer atom ve moleküllerin mol kütlesine ve atomlaşma ortamının sıcaklığına bağlı olarak değişir. Oyuk katot lambalarında meydana gelen basınç genişlemesi önemsizdir. Basınç genişlemesi atom ve moleküllerin mol kütlesi arttıkça azalır, sıcaklık ve basınç arttıkça artar.

5.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde atomlaştırılan analiz elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrofotometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir ve en önemli bileşenleri; element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir (Şekil 5.1.) (Slavin, 1978).

Absorpsiyon ölçmelerinde atomlaştırıcı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırıcı arasına koyulan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırıcıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırıcıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilebilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu şekilde çalışmaktadır.



Şekil 5.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi.

1. Işın kaynağı, 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokromatör, 4. Dedektör,
5. Ölçme sistemi (a. Tek ışın yollu, alternatif akımlı,
- b. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihazlar)

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, ışın demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlılık düşüktür (Şekil 5.1.b).

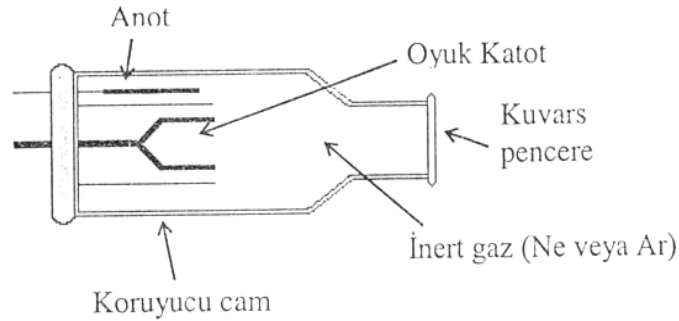
5.5.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın kaynakları numunedeki atomların absorplayacakları ışınları yayan cihazlardır. AAS çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından dar olması gerekir. Çünkü, emisyon hattının geniş olması halinde ölçülen absorpsiyon değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır (Elçi, 1983). AAS'de kullanılan ışın kaynağı olarak en çok kullanılan kaynak oyuk katot lambasıdır. Kullanılan diğer ışın kaynakları ise yüksek ışımalı oyuk

katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışın kaynaklarıdır.

5.5.1.1. Oyuk katot lambası

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde en çok kullanılan ışın kaynağı, cam tüp içine yerleştirilmiş bir tungsten anot ve silindirik bir katottan oluşan oyuk katot lambasıdır (Şekil 5.2.). Cam tüpün içi düşük basınçta (1–5 mm Hg) neon veya argon gazıyla doldurulmuş, katot ise tayini yapılacak elementin metal veya alaşımından yapılmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir. Lambaya 100 – 400 V gerilim ve 2–40 mA akım uygulandığında, lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar katota çarparak, katot yüzeyinden metal atomlarını koparırlar ve bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar ve temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Hat genişliği üzerinde, inert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin türü, uygulanan gerilim ve akım önemli rol oynarlar.



Şekil 5.2. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü

Oyuk katot lambalarının analiz elementinin spektrumundan başka spektrum vermemeleri için katodun çok saf metalden yapılması gerekmektedir. En saf metal elektroliz ile oluşturulabileceğinden bu şekilde elde edilen katot biraz adsorbe olmuş hidrojen içerebilir. Özellikle lamba eskidikçe ortamda hidrojen görülmeye başlar. Ortamda hidrojen olduğunda, hidrojenin uyarılma gerilimi düşük olduğu için ortamın

uyarılma enerjisi azalır ve bu da lambanın parlaklığının azalmasına neden olur. Bunun yanında hidrojen UV bölgede çok şiddetli sürekli bir spektrum verdiği için zemin ışıması olur. Bu da analiz elementinin yaptığı ışımayı zayıflattığı için duyarlılık azalır.

Analizlerde her element için farklı bir ışık kaynağının kullanılması yöntem için dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları kullanılmaya başlanmıştır. Çok elementli oyuk katot lambalarında katot, alaşımlarında, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımından yapılmaktadır. Fakat bu tür lambaların emisyon şiddeti, tek elementli oyuk katot lambası ile elde edilen emisyon şiddetinden daha zayıftır. Bazı durumlarda da bunun tersi gözlemlenir. Tüm bu dezavantajlara rağmen, çok elementli lambalar pratik olması nedeniyle analizlerde büyük kolaylık sağlamaktadır (Bağ, 1995).

5.5.1.2. Buhar boşalım lambaları

Bu tür lambalarda, buhar halinde analiz elementi bulunur. Buhar içinden akım geçirilmesiyle emisyon gerçekleşir. Kolay uçucu metaller (civa, çinko, kadmiyum) buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarma lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan bu elektrik akımı oyuk katot lambasına uygulanan akımdan fazladır. Bu tür lambalarda self absorpsiyon fazladır. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülür. Fakat akımın düşürülmesi lambanın kararlılığını bozar. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesiyle bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir.

5.5.1.3. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Genellikle aynı elementin oyuk katot lambalarına göre daha şiddetli ışın yayarlar. Bu lambalar, düşük basınç altında 1–2 mg analiz elementi ve inert bir gaz (Ar) içeren kuvartz veya cam tüpten meydana gelmiştir. Tüp yüksek frekans altına yerleştirilir. Alan etkisiyle asal gazda boşalım sağlanır. Boşalımla oluşan elektronlar element atomlarıyla çarpışarak uyarma gerçekleşir.

Elektrotsuz boşalım lambaları, yüksek emisyon şiddeti ve düşük Doppler genişlemesi göstermesi, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgesinde kullanılabilmesi gibi üstünlükler gösterir.

5.5.1.4. Sürekli Işın Kaynakları

AAS çalışmalarında sürekli ışık kaynağı olarak hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon ve halojen lambalar kararlılığın iyi olması, birden fazla element analizi için uygun ve ucuz olmaları nedeniyle kullanılmıştır. Bunun yanında ayırma gücü yüksek olan monokromatörlere ihtiyaç duyulması ve çalışılan dalga boyundaki ışın şiddetinin düşük olması nedeniyle pratik olma özelliğini kaybetmiştir.

5.5.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar, numunede bulunan molekül veya iyonlardan, analiz elementinin atomlarının oluşmasını sağlarlar. AAS'de bu işlem oldukça önemlidir. Çünkü atomlaştırıcıların çalışma şartları, elementlerin atomlaşma verimini etkiler. Elementin atomlaşma verimi ise analizinin duyarlılığını belirleyen önemli bir faktördür. Genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

5.5.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır.

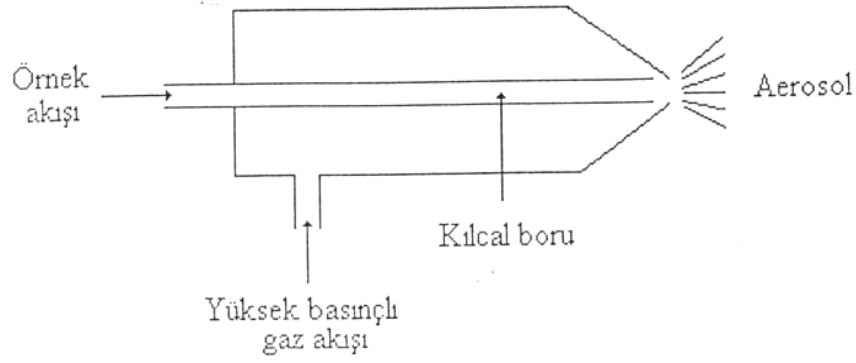
Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak oksijen, hava ve N₂O yanıcı gaz olarak da H₂, C₂H₂, propan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri aşağıdaki Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yakıcı gaz	Yanıcı gaz	Alev sıcaklığı, (°C)	Yanma hızı, (cm/s)
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	N ₂ O	2650	390
Asetilen	N ₂ O	2950	285
Asetilen	O ₂	3180	1130

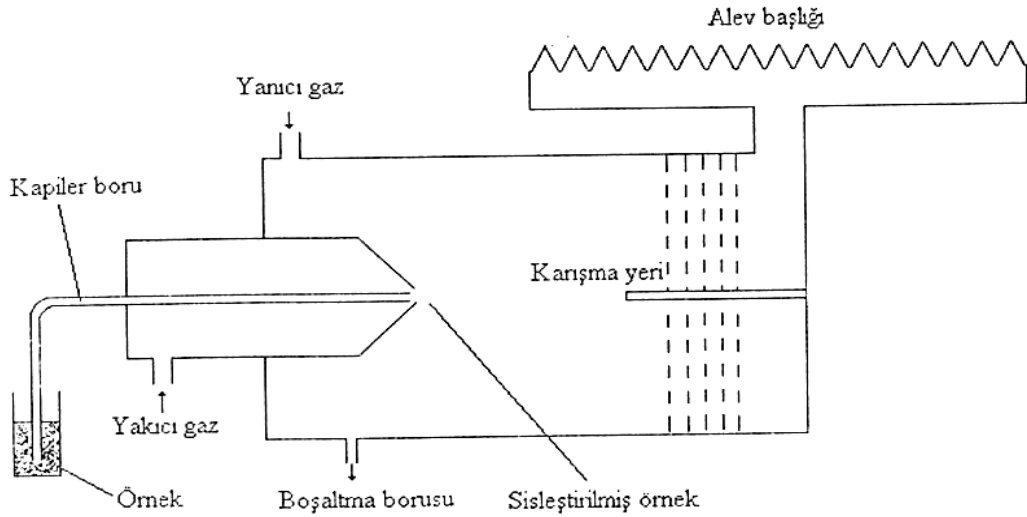
Yanma sırasında gaz karışımının verdiği kimyasal reaksiyonlar göz önünde bulundurulmalı, gaz karışımı atom oluşumunu azaltıcı reaksiyonlar vermemelidir. Alevin sıcaklığının, atomlaşmayı sağlayacak fakat iyonlaşma olmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Numunenin alevde kalma süresi ve alevin yanma hızı da atomlaşmayı etkiler. Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz alev başlıklarında yanıcı ve yakıcı gazlar başlığa ayrı ayrı borularla taşınır ve alevin oluştuğu noktada karışırlar. Bu tür yakıcılarda numune çözeltisi yakıcının merkezinden yükselen kapiler borudan püskürtülerek aleve doğrudan sis şeklinde verilir. Bu işlem yakıcı gaz yardımı ile olmaktadır. Ön-karıştırmaz yakıcılar yapımı kolay olması nedeniyle ucuzdur. Fakat oluşturdukları alevin optik yönden homojen olmaması, absorpsiyon yakıcının kısa ve yanma hızının büyük olması, sisleştirici ve alevin ayrı ayrı ayarlanamaması gibi bazı dezavantajları da vardır. Genellikle emisyon tekniklerinde kullanılırlar.



Şekil 5.3. Ön-karıştırmaz alev başlığının şematik görünüşü

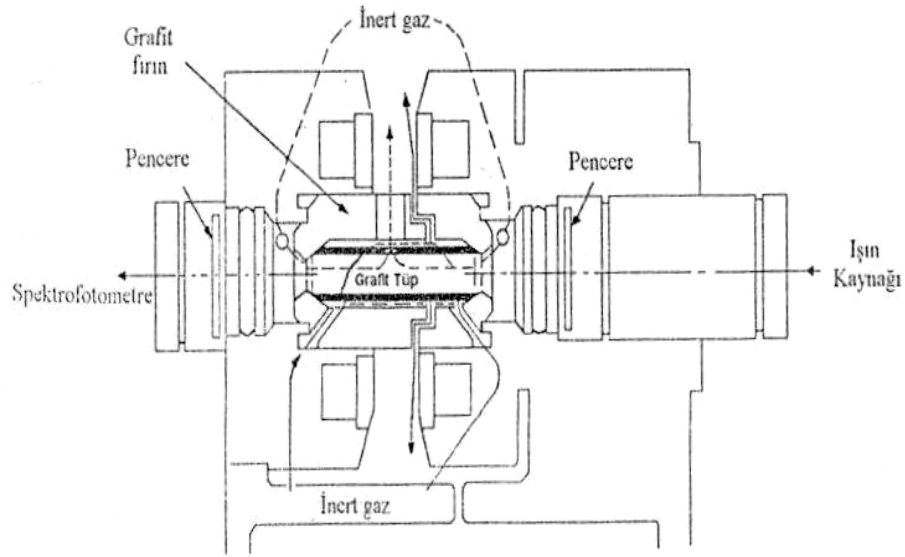
Ön-karıştırmalı alev başlıklarında yanıcı ve yakıcı gazlar, başlığa gelmeden önce karıştırma bölmesinde, numune çözeltisi ile homojen olarak karışır. Böylece oluşan aerosol alev gelmeden önce yolu üzerindeki engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte alev taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı alev taşınmaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışın yollarının daha uzun olması nedeniyle hassasiyeti ve tekrarlanabilirliği daha iyidir. Örneğin emiş hızının ve alev taşınma oranının düşük olması ise yetersizliğidir.



Şekil 5.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü

5.5.2.2. Alevsiz (Elektrotermal) atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmasız alev başlıklarında ise yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa olması bu atomlaştırıcıların önemli dezavantajlarıdır. Bu nedenle elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcıların eksikliklerini gidermek, ng/g mertebesinde tayinler yapmak ve daha iyi gözlenebilme sınırı sağlamak için geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılardan en yaygın olarak kullanılanı grafit fırınlı olanlarıdır. Bu atomlaştırıcılarda atomlaştırıcı elektrikle ısıtılır ve programlı ısıtma mümkündür. Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı hassasiyet; alevli yöntemlerden çok daha iyidir.



Şekil 5.5. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarının, grafit fırınlarının ısıtılması için ayrı güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır.

Bunlar;

1. Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlılık alevli atomlaştırıcılara göre $10^2 - 10^5$ kat daha yüksektir.
2. Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır.
3. Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur.
4. Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve termal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
5. Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.
6. Toksik maddelerle çalışıldığında az miktarda örnek kullanıldığından daha az toksik buhar oluşur.
7. Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin doğrudan analizi yapılabilir.
8. Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
9. Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği bakımından uygundur.

Bu üstünlüklerinin yanında elektrotermal atomlaştırıcının aleve göre bazı yetersizlikleri de vardır.

1. Analiz süresi daha uzundur.
2. Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
3. Kesinlik zayıftır.
4. Optimizasyon aleve göre daha zordur.
5. Pahalıdır.
6. Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir.

5.5.3. Monokromatör

Analiz elementinin hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmak monokromatörün görevidir. AAS'de monokromatörün çok güçlü olması gerekli değildir. 0,2 nm'lik band genişliği bütün elementler için yeterlidir. AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır. Prizmalar, kuvars malzemenen yapılmıştır.

5.5.4. Dedektör

AAS'de ışık sinyalinin elektrik sinyaline çevirmek için dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, bir anot, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot) ve diyotlardan ibaret bir vakum fotoseldir. Dedektöre yazıcı bağlanabildiği gibi bilgisayar bağlantısı ile derişim doğrudan da okunabilir.

5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir numunedeki tayin edilecek elementle birlikte, başka elementler, iyonlar ve moleküllerin varlığı nedeniyle atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve meydana gelen hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan numunenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon ve emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaya 'girişim' denir. AAS'deki girişimler, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Kimyasal, fiziksel ve iyonlaşma girişimleri birim hacimde oluşan temel haldeki atom sayısını etkiler. Zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

5.6.1. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması sırasında gaz fazında absorpsiyon değerini değiştiren çeşitli kimyasal tepkimelerin oluşması ile meydana gelir. Analiz elementinin moleküler halde zor

çözünen, zor buharlaşan kararlı bir tuzun oluşumu veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Birçok kimyasal girişim, alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek giderilebilir. Böylelikle güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir. Eğer bu yöntemleri uygulamak mümkün olmazsa kimyasal yollar denenir. Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları şunlardır:

i. Standart çözeltilere girişim yapan iyonlardan eklenir veya numune ve standart matriksi birbirine benzetilerek aynı sinyali vermelerinin sağlanması,

ii. Girişim yapan anyon, numune çözeltisine aşırı miktarda eklenen başka bir katyon ile bağlanarak tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,

iii. Girişim yapan türün etkisini gidermek için, numuneye analiz elementi ile daha kararlı kompleks yapan bir maddenin ilave edilmesi,

iv. Tayin edilecek elementin ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,

v. Standart katma yönteminin uygulanmasıdır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için, alevin özellikleri nedeniyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez.

5.6.2. Fiziksel girişimler

Standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde fiziksel girişimler ortaya çıkar. Bu özelliklerin farklı olması birim zamanda aleve taşınan çözelti hacmini, sisleşme

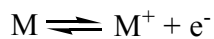
verimini ve alevin sıcaklığını etkiler. Kimyasal girişimlerde olduğu gibi fiziksel girişimler de birim hacimdeki atom sayısını etkiler ve genellikle atom sayısı azalır. Bu nedenle fiziksel girişimlerde negatif etki görülür.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu, örneğin seyreltilmesi veya standart çözeltilerin aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fakat en etkili yöntem standart ekleme yöntemidir. Grafit fırında fiziksel girişim daha az görülür.

5.6.3. İyonlaşma girişimi

Atomlaştırıcılarda tayin edilecek elementler, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma, temel haldeki atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığından iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

İyonlaşma girişimi, elementin daha düşük sıcaklıktaki bir alevde atomlaştırılması ile giderilebilir. Bu yöntem özellikle alkali elementler için uygundur. Çünkü bu elementler hava-C₂H₂ alevinde iyonlaşabildiği halde sıcaklığı daha düşük olan hava-H₂ alevinde hemen hemen hiç iyonlaşmazlar. Bu yöntemin uygun olmadığı elementler için ortama kolay iyonlaşan başka bir element ilavesi yöntemi kullanılabilir. Böylece ortamdaki elektron yoğunluğu artırılarak,



dengeyi sola kaydırılır. Bu amaçla örneğe ve standart çözeltilere aşırı miktarda kolayca iyonlaşabilen K ve Cs gibi elementler eklenir.

5.6.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki türlerin absorpsiyon ve emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile çakışması veya monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. Oyuk katot lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması sonucunda bozucu etkinin meydana gelmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar.

5.6.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorbans değerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak giderilebilir. AAS'de yapılan analizlerde zemin girişimi mutlaka düzeltilmelidir. Zemin girişimini düzeltmek için kullanılan yöntemlerden bazıları şunlardır;

5.6.5.1. Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde ilk önce analiz elementinin AAS ile tayininde kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm, analiz elementinin absorbansı ile zemin sinyali oluşturan diğer türlerin absorbansının toplamıdır. Daha sonra analiz elementinin absorplama yapmadığı yolun dalga boyunda başka bir oyuk katot lambası ile ölçüm yapılır. Bu ölçüm yalnızca zemin absorbansına ait olup ilk ölçümden çıkartıldığında düzeltilmiş sinyal elde edilir.

5.6.5.2. Sürekli kaynak kullanılması yöntemi

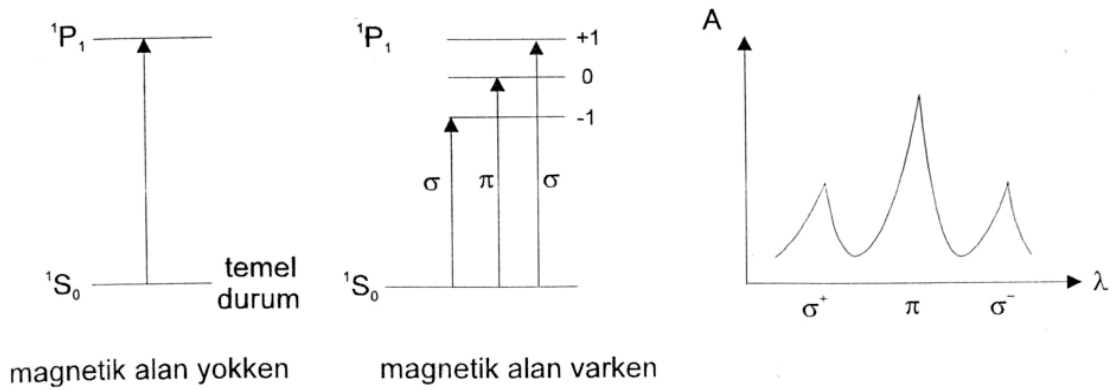
Bu yöntemde oyuk katot lambasından ve sürekli kaynaktan gelen ışık sıra ile atomlaştırıcıdan geçirilir. Oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı hem atomik hem de zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise

yalnızca zemin absorpsiyonundan etkilenir. Oyuk katot lambası ile okunan sinyalden döteryum lambası ile okunan sinyal çıkarılarak gerçek atomik absorpsiyon sinyali bulunur.

5.6.5.3. Zeeman hat-yarılması yöntemi

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarılma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsanları toplamı, onların oluşturduğu orijinal çizginin absorpsanına tam olarak eşit olmak üzere bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olaya genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi denir (Skoog et. al., 1985).

Zeeman hat yarılmasında absorpsiyon hatlarının yarılma şekli elementten elemente değişir. En basit yarılma şekli, orijinal hattın yerinde bir hat (π hattı) ve bunun iki yanında şiddetleri bunun yarısı kadar olan iki uydu hattıdır (σ hatları). Zeeman olayı Şekil 5.6 da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Zeeman olayı

Işığın π bileşenleri manyetik alana paralel düzlemde polarize olurken σ bileşenleri alana dik düzlemde polarize olurlar. Bu özelliğe Zeeman etkisi denir.

5.7. AAS Yönetimi ile Kantitatif Tayin

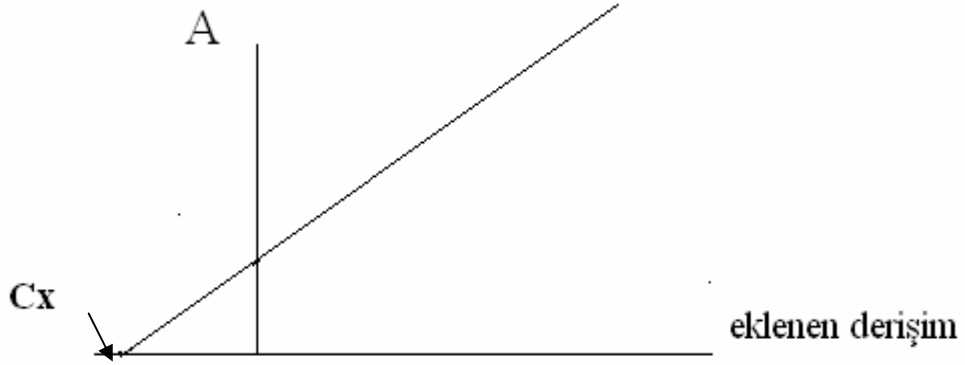
AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren birçok elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla, örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırılarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltiler hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Absorbanslar, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara vermeden ölçülmelidir. AAS'de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntem izlenir.

5.7.1. Kalibrasyon yöntemi

Şartlar uygun hale getirildikten sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri, derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla tayin elementinin derişimi bulunur. Örneğin absorpsiyonu kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin sağladığı sınırlar içinde olmalıdır. Aksi takdirde numune seyreltilmelidir.

5.7.2. Standart ekleme yöntemi

Tayini yapılacak örnek çözeltilisi çok zengin bir matrikse sahipse, girişimleri azaltmak için standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar saf su ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan hacimde belli bir standart çözeltiden ekleme yapılır ve birincinin hacmine getirilir. Her çözeltilinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir (Şekil 5.7). Doğrunun yatay ekseni kestiği noktanın orijine uzaklığı örnek çözeltilisindeki element derişimini verir. Yapılan seyreltmeler gözönüne alınarak örnekteki element derişimi hesaplanır.



Şekil 5.7. Standart ekleme kalibrasyon eğrisi

5.8. AAS' nin Analitik Performansı ile ilgili Terimler

IUPAC (İnternational Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO' nun önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları şunlardır:

5.8.1. Duyarlılık

Standart çözeltiler için okunan absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlılık, özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerlerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlılık ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

5.8.2. Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak gerçek kabul edilen değerlerle aynı olmalıdır. Fakat analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak her zaman mümkün değildir. Doğruluk analitik işlemin, çok sayıda

tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirtilir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

5.8.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçütüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır.

5.8.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle tayin edilebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanmaktadır. Bu da gözlenebilme sınırı civarında bir derişime sahip olan bir çözeltilinin en az 10 ölçüm sonucu verdiği sinyallerin standart sapmasının iki katına karşı gelen derişim veya miktara eşdeğerdir. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlılığa bağılıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan zemindeki değişmelere de bağılıdır. Duyarlılık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağılı olarak ortaya çıkar.

5.8.5. Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda önem kazanan diğer bir terim de tayin sınırıdır. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının 3–5 katıdır. Bu değere tayin sınırı denilir. Tayin sınırı tanık çözeltili için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütesine karşılık gelir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Adsorban'ın Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan alünit minerali, DOSTEL Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin Şaphane'deki fabrikasından alınmıştır. Adsorban olarak kullanılacak alünit, porselen havanda öğütüldükten sonra elekten geçirilerek -0,149mm (100 mesh) tane boyutuna dönüştürülmüş ve 500, 600, 700, 800 ve 900°C'ye ayarlanmış fırında 3'er saat boyunca ısıtılarak bu sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Yapılan tüm çalışmalarda alünit aynı şekilde hazırlanarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan reaktifler ve diğer kimyasal maddeler Merck ticari ürünleridir.

6.2. Kurşun Çözeltisinin Hazırlanması

Kurşun nitrat $[Pb(NO_3)_2]$ tuzundan, kurşun'un 1g/L'lik stok çözeltisi hazırlandıktan sonra diğer konsantrasyonların (50–300 mg/L) hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'sı 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M $NaOH$ çözeltileri kullanılarak gerekli değerlere ayarlanmıştır. Deneylede kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve deneylerin her bir aşaması için yeni hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır.

6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada Kütahya-Şaphane bölgesi alünit ile sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun uzaklaştırılması için optimum koşullar belirlenmiştir. Bunun için adsorban örneği, 100 mg/L, 50mL kurşun çözeltisi ile oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde 200 rpm çalkalama hızında yapılmıştır. Adsorpsiyona ortam pH'nın etkisi, 1–6 pH aralığında incelenmiştir. Alünit minerali

farklı sıcaklıklarda (500–900°C) kalsine edilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi ise optimum pH'da 0,4–2,0 g/L aralığında kalsine alünit ile incelenmiştir. Adsorban, çözeltilerden 4500 rpm'de 4 dk. santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra çözeltideki kurşun konsantrasyonları, Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile (Hitachi 180/70) 7,5 mA lamba akımı, 1,3 nm slit aralığı ve 283,3 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi, farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50°C) çalkalama süresi 10–90 dk. arasında değiştirilerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçların birinci derece ve yalancı- ikinci derece kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda 50–300 mg/L konsantrasyon aralığındaki kurşun çözeltileri kullanılarak, adsorpsiyona başlangıç kurşun konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

6.4. Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, HITACHI 180/70 marka alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. AAS çalışma koşulları; lamba akımı 7,5 mA, slit aralığı 1,3nm, dalga boyu 283,3nm olarak seçilmiştir. pH ölçümlerinde LUTRON 207 marka pH metre kullanılmıştır. Çalışılan elementlerin zenginleştirilmesinde kolon olarak 50 mL'lik büretler kullanılmıştır. Büretler temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına 1,5 cm yüksekliğinde 2 cam pamuğu arasına 0,08 g alünit yerleştirilmiştir.

Deneyde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. En uygun zenginleştirme koşullarının belirlenmesi amacıyla, geri alma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden olan geri alma çözeltilerinin türü ve örnek çözeltisi hacmi araştırılmıştır. 0,1 M HNO₃, 0,1 M HCl ve 0,1 M EDTA çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda % geri kazanım değerleri en yüksek olan çözelti, en uygun geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Uygun geri alma çözeltisi tespit edildikten sonra, geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer bir faktör olan çözelti hacminin etkisi incelenmiştir. Örnek çözeltisi hacmini belirlemek için 50–1000 ml hacim aralığındaki örnek çözeltileri tek tek kolondan geçirilmiştir. Sonraki çalışmalarda en iyi % geri kazanım değerinin elde edildiği örnek çözeltisi hacmi

kullanılmıştır. Hazırlanan örnek çözeltisi belirlenen en uygun şartlarda alümit içeren kolondan geçirilmiş ve kolonda tutunan kurşun iyonları, geri alma çözeltisi ile geri alınarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntem ile kurşun iyonu miktarları tayin edilmiştir. Tüm bu optimizasyon şartları belirlendikten sonra Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} iyonlarının kurşun iyonunun geri kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Önerilen zenginleştirme yönteminin kesinliğini belirlemek amacıyla, aynı koşullarda zenginleştirme yöntemi 7 kez tekrarlanmıştır. Son olarak, kurşunun alevli AAS ile tayini için kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve bu sonuçlardan yararlanılarak yöntem için tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı hesaplanmıştır.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada doğal bir adsorban olan alünit minerali kullanılarak kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu ve zenginleştirilmesi için en uygun koşullar belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan alünit mineralinin XRF yöntemiyle yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

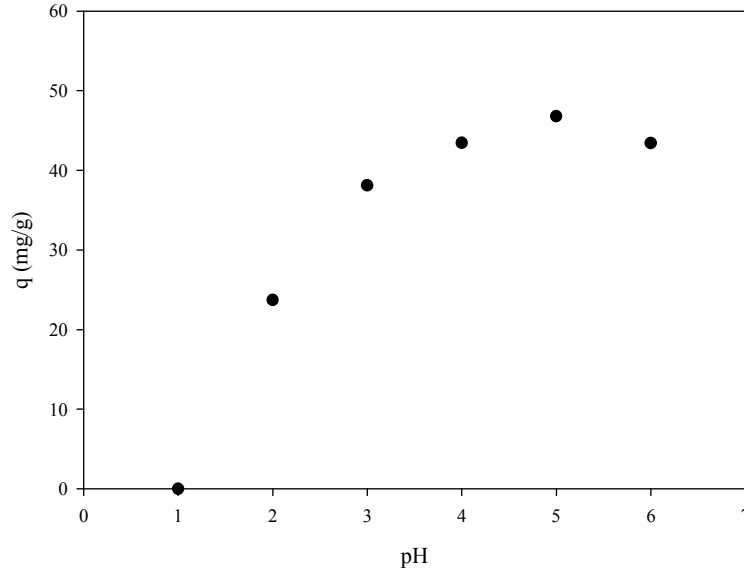
Çizelge 7.1. Alünit mineralinin kimyasal bileşimi

Bileşen	% Kütle
SiO ₂	43,47
Al ₂ O ₃	27,12
K ₂ O	5,50
SO ₃	23,50
Diğer	0,86

Çizelgeden görüldüğü gibi alünit minerali yapısında oldukça yüksek oranda silis ve bunun yanısıra alümina içermektedir. Bu iki bileşenin oranlarının yüksek olması metal iyonlarının adsorpsiyonu açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bunu açıklayabilmek için öncelikle kurşun adsorpsiyonuna ortam pH'ının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.1'de görülmektedir.

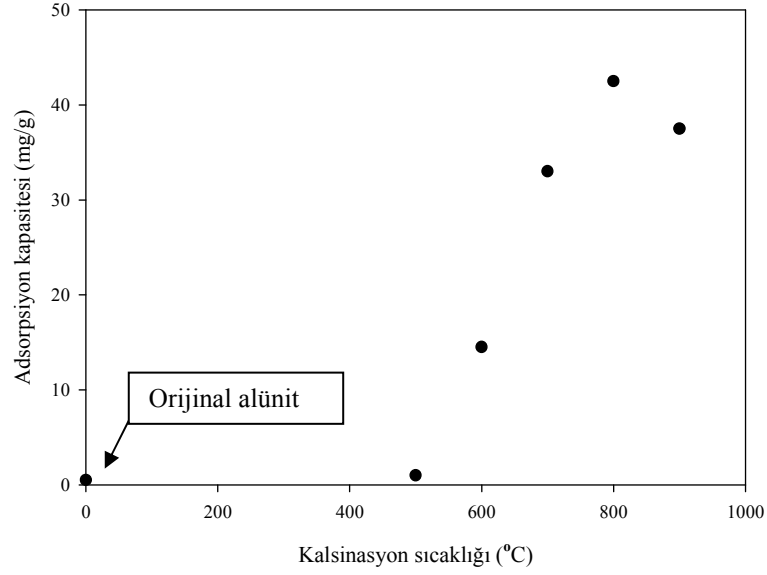
Şekilden görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5,0'de gözlenmiştir. 1–3 pH aralığında adsorpsiyon hemen hemen yok denecek kadar azdır.

pH 3,0'den sonra alünitin adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve 5,0'de maksimum değerine (46,78 mg/g) ulaşmaktadır. Adsorpsiyonun pH'a bağıllığı alünit yüzeyi ve Pb(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. Literatürde minerallerin yapısında bulunan SiO₂ ve Al₂O₃ gibi oksit bileşiklerinin metal iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Çünkü asidik pH'da adsorban yüzeyi protonlanarak alüminol (AlOH₂⁺) ve silanol (SiOH₂⁺) grupları oluşur. Çözeltinin pH'ı artırıldığında AlOH₂⁺ ve SiOH₂⁺ gruplarının sayısı azalır, bu da adsorpsiyonun artmasına neden olur (Tunali et al., 2006). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da literatürle uyum içindedir. Çalışmada pH'ın etkisi 1–6 pH aralığında incelenmiştir. Daha yüksek pH'larda çalışılmamasının nedeni pH arttıkça ortamdaki OH⁻ iyon derişiminin artması ve buna bağılı olarak kurşun iyonlarının Pb(OH)₂ şeklinde çökmesidir.



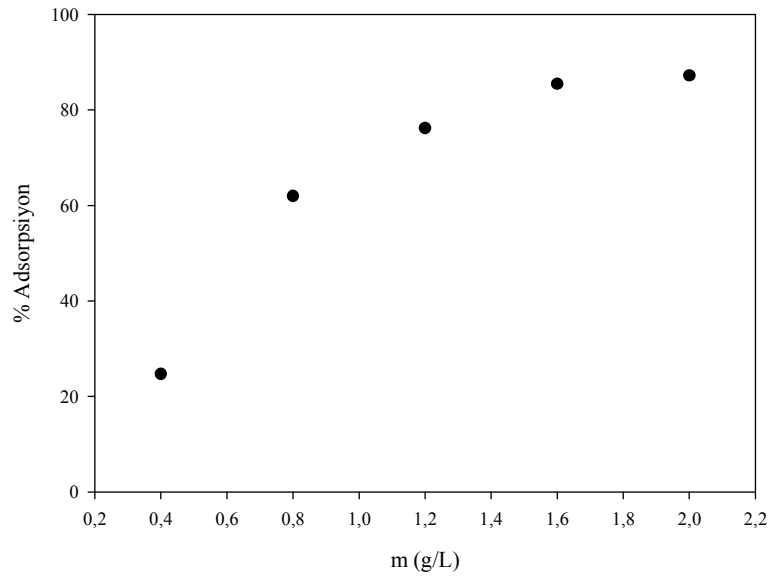
Şekil 7.1. Ortam pH'nın alünit ile kurşun iyonları adsorpsiyonuna etkisi

Alünit minerali farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır (Şekil 7.2). Maksimum adsorpsiyon 800°C'de kalsine alünit ile elde edilmiştir. Orijinal alünit ile çok yüksek adsorpsiyon gözlenmediğinden diğer çalışmalara kalsine alünit ile devam edilmiştir.



Şekil 7.2. Kalsinasyon sıcaklığının alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi

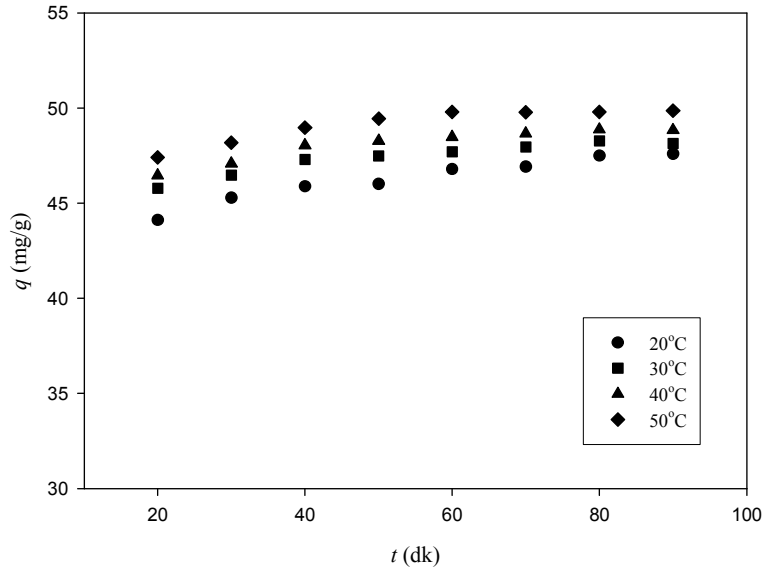
Alünit ile kurşun adsorpsiyonuna adsorban derişiminin etkisi 0,4–2,0 g/L adsorban derişimi aralığında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 7.3’de verilmektedir.



Şekil 7.3. Adsorban derişiminin kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi

Adsorban derişiminin 0,4 g/L'den 1,6 g/L'ye artması adsorpsiyon veriminin % 24,70'den % 85,43'e artmasına neden olmuştur. Adsorban derişimi 2,0 g/L'ye artırıldığında ise adsorpsiyon veriminde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Bu etki, Pb(II) iyonları ile alünit yüzeyindeki bağlanma merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşimin belli bir adsorban derişimine kadar artması ve daha sonra adsorbanın Pb(II) iyonları ile doğunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Bu nedenle çalışmada optimum adsorban derişimi 2,0 g/L olarak seçilmiştir.

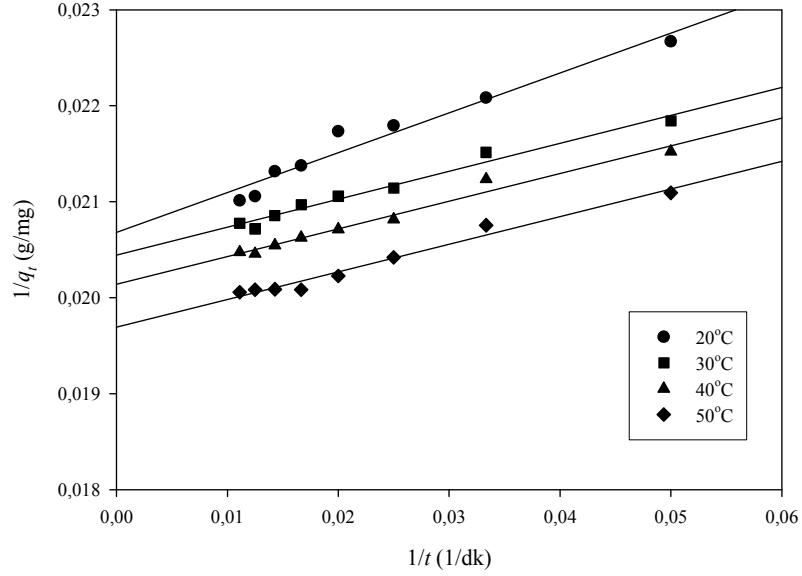
Şekil 7.4'de farklı sıcaklıklarda çalkalama süresinin alünitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi görülmektedir.



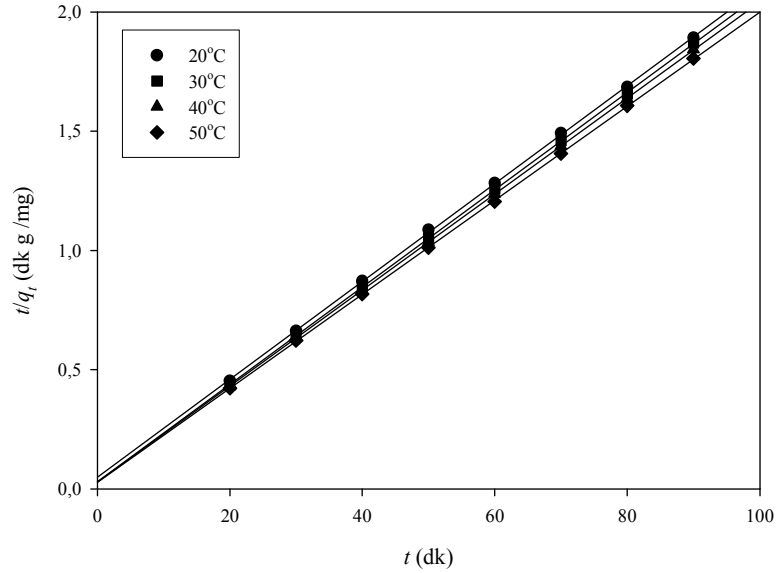
Şekil 7.4. Adsorpsiyon kapasitesine çalkalama süresinin etkisi

Adsorpsiyon dengesine incelenen tüm sıcaklıklarda yaklaşık 30 dakikada ulaşılmış ve bu süreden sonra kapasitede önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, Pb(II) iyonlarının sabit miktardaki adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin tamamını bu sürede doldurulması ile açıklanabilir. Bir diğer deyişle adsorpsiyon dengesi çok kısa sürede kurulmuştur. Bu da, alünit mineralinin Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir. Bu durum alünit ile Pb(II) adsorpsiyonunun endotermik

özelliğe sahip olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu veriler ayrıca birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeller ile değerlendirilmiş ve bu modellere ait grafikler Şekil 7.5 ve 7.6'da sunulmaktadır.



Şekil 7.5. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 7.6. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği

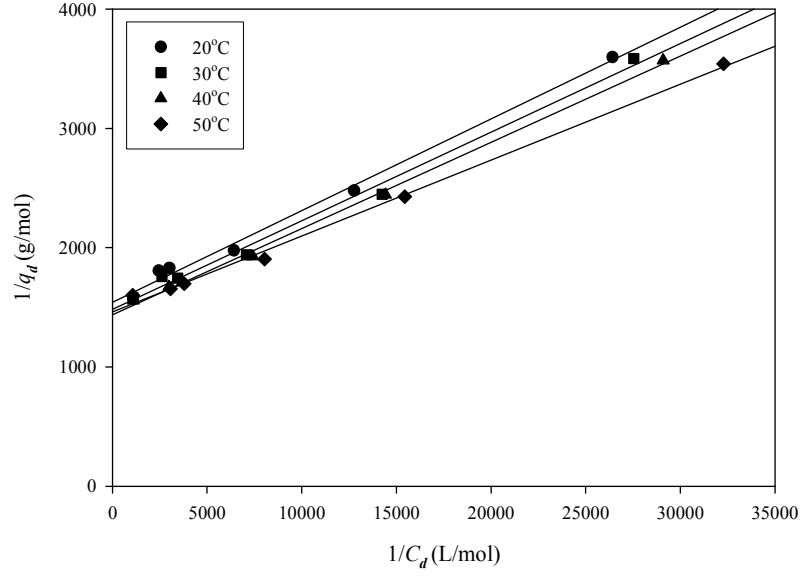
İncelenen kinetik modellere ait sabitler ve r^2 değerleri Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için kinetik veriler

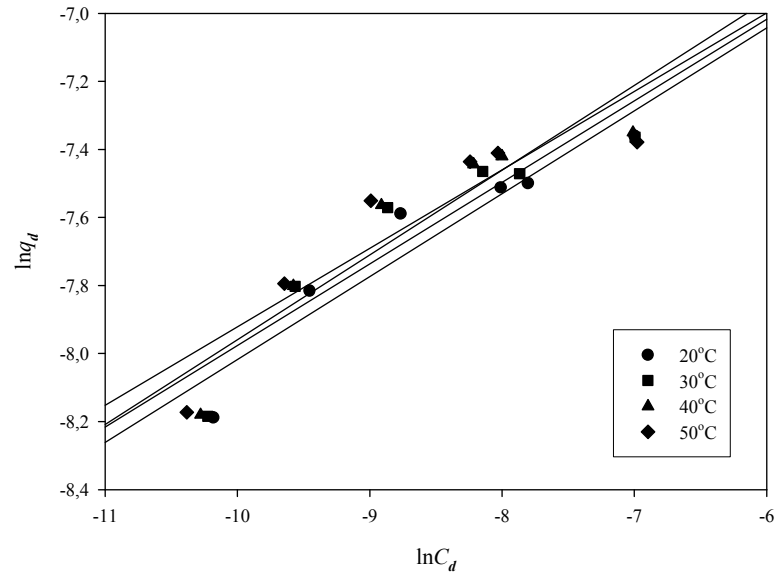
t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
20	2,008	48,36	0,953	$8,43 \times 10^{-3}$	48,75	0,999
30	1,425	48,92	0,976	$1,34 \times 10^{-2}$	49,01	0,999
40	1,433	49,65	0,975	$1,36 \times 10^{-2}$	49,70	0,999
50	1,461	50,79	0,976	$1,42 \times 10^{-2}$	50,71	0,999

Her iki modelin korelasyon sabitleri (r^2) karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun daha çok yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye artırılması ile adsorpsiyon hız sabiti $8,43 \times 10^{-3}$ g mg⁻¹ dk⁻¹'dan $1,42 \times 10^{-2}$ g mg⁻¹ dk⁻¹'a yükselmiştir. Ayrıca kinetik modellerden hesaplanan q değerlerinin de sıcaklık arttıkça arttığı ve deneysel değerlerle uygun olduğu bulunmuştur. Bu verilere göre, adsorpsiyon prosesi endotermiktir ve yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleşmektedir.

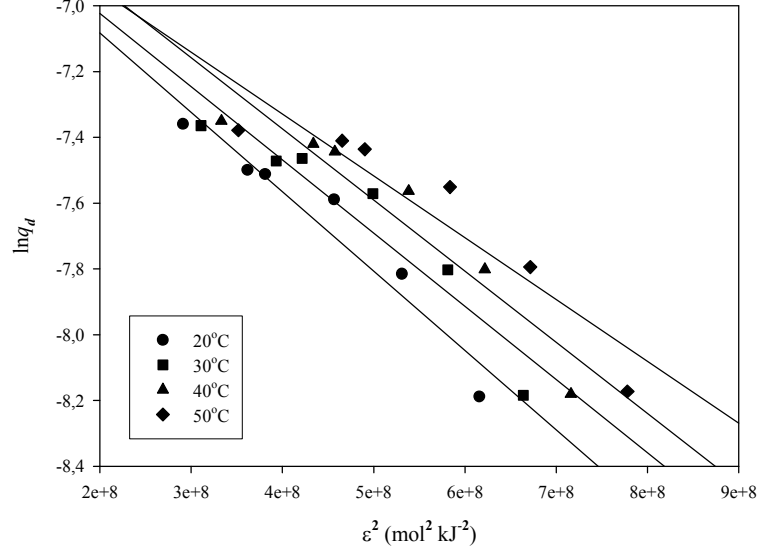
Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılan en önemli parametrelerden biride denge adsorpsiyon izotermleridir. Yaptığımız çalışma sonunda, elde ettiğimiz adsorpsiyon değerleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Alünit minerali ile kurşun adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermleri sırasıyla Şekil 7.7, 7.8 ve 7.9'da verilmektedir.



Şekil 7.7. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermleri



Şekil 7.8. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermleri



Şekil 7.9. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izotermi

Ayrıca, kurşun adsorpsiyonuna ait izoterm verileri Çizelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3. Alünit ile kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm verileri

İzoterm modeli	Sıcaklık(°C)			
	20	30	40	50
Langmuir				
q_{max} (mol/g)	$6,49 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-4}$	$6,95 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^{-4}$
K_L (L /mol)	$2,006 \times 10^4$	$1,996 \times 10^4$	$1,986 \times 10^4$	$2,293 \times 10^4$
r_L^2	0,993	0,992	0,998	0,996
R_L	$2,52 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-2}$	$2,21 \times 10^{-2}$
Freundlich				
n	4,1037	4,1704	4,0134	4,3353
K_F (L /g)	$3,77 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$	$4,22 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-3}$
r_F^2	0,903	0,865	0,865	0,830
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
q_{max} (mol / g)	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$
β (mol ² /kJ ²)	$2,41 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-6}$	$2,16 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-6}$
r_{D-R}^2	0,929	0,898	0,903	0,874
E (kJ/mol)	14,39	14,99	15,20	16,30

Çizelge 7.3’de alünit ile Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm sabitleri görülmektedir. r^2 değerleri karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği görülmektedir. Farklı sıcaklıklardaki q_{max} değerleri incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini çok fazla değiştirmedeği söylenebilir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin (E) tüm sıcaklıklarda 8 kJ/mol’den büyük olması, adsorpsiyonda kimyasal iyon değişiminin olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması, adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir. Son olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich sabiti (n) değerlerinin çok büyük farklılık göstermemesi, adsorpsiyonun doğrusallıktan sapmadığının bir göstergesidir.

7.2. Zenginleştirme Çalışmaları

Alevli AAS, eser element analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak birçok örnekte bulunan eser elementler alevli AAS ile genellikle istenen hassasiyetle doğrudan tayin edilemezler. Çünkü, alevli AAS’nin tayin sınırı bu elementlerin doğrudan tayini için yeterli değildir. Bu nedenle, alevli AAS ile kimyasal, fiziksel ve spektral girişim olmaksızın daha düşük derişimlerin tayini için genellikle bir zenginleştirme ve/veya ayırma yöntemi kullanılır. Bu çalışmada, ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak katı faz özütleme tekniği kullanılmıştır. Katı faz olarak 800°C’de kalsine edilmiş olan alünit minerali doğrudan kullanılmıştır.

Kurşunun zenginleştirilmesi için en uygun deneysel şartların belirlenmesinde, kesikli sistemde optimize edilen pH (5,0) ve adsorban derişimi (2,0 g/L) parametreleri seçilmiş ve 2 mg/L Pb(II) iyonu derişiminde 100 mL’lik model çözeltiler hazırlanarak kolondan geçirilmiştir. Alünite tutunan Pb(II) iyonları geri alma çözeltilisinin 10 mL’si kullanılarak geri alınmış ve çözeltideki kurşun derişimi alevli AAS cihazı ile tayin edilmiştir. Elementlerin geri kazanma verimi yüzde olarak şu şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi (\% R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derisimi (mg/L)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derisim (mg/L)}} \times 100$$

Zenginleştirme koşullarının belirlenmesi amacıyla öncelikle en uygun geri alma çözeltilisinin türü araştırılmıştır. Bu amaçla, kolonda adsorplanan kurşunu geri almak için 0,1 M HNO₃, 0,1 M HCl ve 0,1 M EDTA çözeltileri denenmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.4’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre, geri alma çözeltisi olarak 0,1 M HNO₃ uygun bulunmuştur.

Çizelge 7.4. Kurşunun geri kazanma verimine geri alma çözeltilisinin etkisi

% geri kazanım	R
HNO ₃	99,0 ± 3,0
HCl	99,0 ± 1,0
EDTA	75,5 ± 0,7

Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisi, kurşun derişimi sabit olan farklı hacimlerdeki örnek çözeltilerinin optimum şartlarda zenginleştirilmesiyle incelenmiştir. Bu amaçla, örnek çözeltilisinin hacmi 50–1000 mL aralığında değiştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 7.5.’de verilmektedir. Kurşun için 200 mL’ye kadar nicel geri kazanma verimine ulaşılmıştır. Bu hacimlerin üzerinde ise geri kazanma verimlerinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, 50, 100 ve 200 mL’lik örnek çözeltileri kolondan geçirildiğinde ve 10 mL geri alma çözeltisi ile geri alındığında zenginleştirme teorik olarak sırasıyla 5, 10 ve 20 kat olmaktadır. Sonuç olarak, kalsine alünille oluşturulan katı fazların hem eser element analizlerinde hem de çevresel örneklerdeki metal kirliliğinin giderilmesinde kullanımı mümkündür. Çözeltilerdeki kurşun miktarları aynı olduğundan, çözelti hacmi arttıkça kurşun derişimi de değişmektedir. Örneğin 200 mL’lik örnek çözeltilisindeki kurşun derişimi 0,4 µg/mL olmaktadır. Normal olarak bu derişim alevli AAS’nin tayin sınırı altındadır. Ancak teorik olarak yapılan 20 kat derişirme ile kurşun(II) iyon derişimi 8,0 µg/mL’ye yükselmektedir. Böylece, alevli AAS ile tayin edilemeyecek derişimde kurşun içeren bir su örneğinin, geliştirilen yöntemle zenginleştirildikten sonra analiz edilebileceği söylenebilir.

Çizelge 7.5. Kurşunun geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi

Örnek çözeltisi hacmi (mL)	%R
50ml	97,5 ± 3,5
100ml	70,0 ± 5,0
200ml	86,5 ± 0,7
300ml	57,5 ± 2,1
400ml	73,3 ± 1,1
500ml	61,5 ± 3,5
1000ml	42,0 ± 1,0

Alkali ve toprak alkali metal iyonları, deniz suyu gibi ortamlarda fazla miktarda bulunur ve bu iyonlar eser element analizinde girişim yapabilirler. Bu nedenle, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile alaşımlarda ana bileşeni oluşturan elementlerin, çalışılan kurşun elementinin geri kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 7.6. Kurşunun geri kazanma verimine girişim yapan iyonların etkisi

Yabancı iyon	%R
Pb-Co (2ppm-1ppm)	46,5 ± 0,7
Pb-Ca (2ppm-1ppm)	47,5 ± 0,7
Pb-Na (2ppm-1ppm)	47,0 ± 3,0
Pb-Cd (2ppm-1ppm)	46,5 ± 4,9
Pb-Fe (2ppm-1ppm)	21,5 ± 2,1
Pb-Ni (2ppm-1ppm)	55,0 ± 3,0
Pb-Mn (2ppm-1ppm)	25,6 ± 0,5
Pb-Mg (2ppm-1ppm)	54,5 ± 0,7
Pb-Al (2ppm-1ppm)	34,5 ± 3,5
Pb-Cu (2ppm-1ppm)	40,5 ± 3,5
Pb-K (2ppm-1ppm)	45,5 ± 3,5
Pb-Zn (2ppm-1ppm)	52,0 ± 1,0
Karışım(2ppm-1ppm)	30,5 ± 0,7

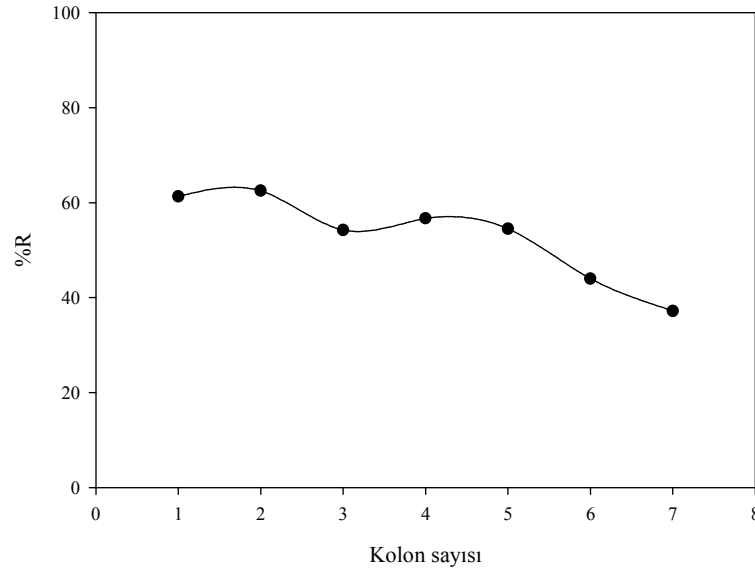
Çizelgeden de görüldüğü gibi ortamda bulunan yabancı iyonlar kurşunun(II) iyonlarının alünit ile geri kazanma verimini düşürmüştür. Bu beklenen bir sonuç olmasına rağmen önerilen zenginleştirme yönteminin verimliliği açısından istenmeyen bir durumdur. Yabancı elementler, eser element analizinde girişim yaparak yöntemin doğruluğuna etki edebilirler. Bu nedenle kullanılacak katı fazın, ortamda bulunan diğer elementlerin etkisini azaltması veya yok etmesi istenir. Bu da katı fazın hedef elementine seçici olarak geliştirilmesi ile mümkündür. Alünit minerali yapısı itibariyle incelenen yabancı iyonları da yüzeyinde tutma özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu elementlerin alünit yüzeyine adsorplandıktan sonra, kullanılan HNO₃ çözeltisi ile geri alındığını ve böylece kurşunun geri kazanma veriminin azaldığını söylemek mümkündür. Her ne kadar geri kazanma verimi düşmüşse de, burada önerilen zenginleştirme yönteminin su örnekleri gibi karmaşık yapıları gerçek örneklerle uygulanabilir olduğu ve kullanılan mineralin daha detaylı çalışmalarla geliştirilip kurşuna seçici modifiye bir katı faz geliştirilmesi ile verimin artırılacağı söylenebilir.

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, alünit miktarı, geri alma çözeltisinin türü ve örnek çözeltisinin hacmi) kurşun için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Böylece yöntemin kesinliği belirlenmiştir. Bu amaçla belirlenen optimum deneysel koşullarda 7 ölçüm alınarak, sonuçların bağıl standart sapmaları (BSS) ve % 95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Alünit kullanılarak kurşunun zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin kesinliği

% R \pm ts / \sqrt{N} (%95 güven ile)	37,25 \pm 2,00
% BSS	5,4
N	7

Adsorban olarak kullanılabilen materyallerde aranan en önemli özelliklerden biri de katı fazın işlemler sırasında tekrar kullanılabilirliğidir. Bu amaçla alümin adsorban olarak sürekli kullanılmasından dolayı kurşun iyonlarının geri kazanma verimindeki değişiklikler incelenmiştir. Bunun için bir günde 2–3 arası adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılmış ve bu işlem yaklaşık 3 günde tamamlanmıştır. Kolonlar ile işlem yapılmadığı zaman kolon su ile doldurulmuş ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 7 kez tekrarlanmıştır. Kurşunun geri kazanma verimine kolonların kullanım sayısının etkisi Şekil 7.10’da gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Kurşunun geri kazanma verimine kolon sayısının etkisi

Son olarak geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak kurşunun gözlenebilirlik sınırı tayin edilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) %95 güven seviyesinde gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır. Bu amaçla belirli derişimlerdeki kurşun iyonları standart çözeltilerinin absorbansları alevli AAS cihazı ile okunarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Gözlenebilirlik sınırını belirleyebilmek için analiz elementini içermeyen 50 mL’lik çözelti optimum şartlarda alümin içeren kolonda geçirilmiş ve katı faza tutunan Pb(II) iyonu 0,1 M HNO₃ çözeltisinden 10 mL kullanılarak geri alınmıştır. Geri alma çözeltisi için 25 okuma yapılmış ve elde edilen absorbans değerlerinin standart sapması hesaplanmıştır. Gözlenebilirlik sınırı %95 güvenle standart sapmaların 3 katına karşılık gelen derişim

olarak alınmıştır. Kurşun(II) iyonları için hesaplanan gözlenebilme sınırı değeri 0,16 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda yöntemin analitik performansının değerlendirilmesinde önem kazanan bir diğer tanım da tayin sınırıdır. Tayin sınırı tanık çözelti için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim olarak alınır ve LOD değerinin 3–5 katıdır. Bu çalışmada önerilen yöntemin tayin sınırı 0,48 mg/L olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agronovskii, A.A., Labutin, 1957, Complex processing of alunite ore, legkie, metally, 4, 51-5.
- Alkman, S., 1980, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Beytepe, Ankara.
- Anonim, 1992, Endüstriyel Hammaddeler, IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı Ö.İ.K. Raporu, Ankara, 2, D.P.T. 2302, Ö.İ.K. 409, 55-64.
- Aydoğan, O., Ersoy, H.ve Kocatepe, M., 1980, Türkiye Alüminyum Envanteri, M.T.A. Enstitüsü Yayınları, Ankara, 181, 95s.
- Bağ, H., 1995, Sepiolit Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Ü. Fen Bil. Ens., 62s.
- Bağ, H., Türker, A.R., Coşkun, R., Şacak, M. and Yiğitoğlu, M., 2000, Determination of zinc, cadium, cobalt and nicel by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by poly(ethylene terephthalate) fibers grafted with methacrylic acid, At. Spectrosc., 55, 1101-1108.
- Baytak, S., 2003, Mn(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlite XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Gazi Ü. Fen Bilimleri Ens., 176s.
- Bayliss, N.S., Cowley, J.M. and Miles, G.L., 1955, The thermal decomposition of synthetic and naturel alunite, Department of Chemistry, Universty of Western Australia, Australian J. Sci. Research 1A, 343-350.
- Bozkurt, R., 1985, Mineral el tanıma kitabı, Eskişehir, 145s.
- Dubinın, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of actived charcoal., Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.U.S.R. 55, 331-333.
- Elçi, L., 1983, Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbona Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü. Fen Bil. Ens., 96s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elçi, L., Soylak, M. and Doğan, M., 1992, Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342,175-178.
- Fink, W.L., Van Horn, K.R. and Pazour, H.A., 1931, Thermal decomposition of alunite, *Ind. Eng. Chem.*, 23,1248-1250.
- Gad, G.M. and Barret, L.R., 1949, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 48, 352-374.
- Gad, G.M., 1951, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 50, 328-338.
- Gedikbey, T., 1985, Alünit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, *Anadolu Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 2, 119–127.
- Gedikbey, T., İrez, G. ve Kul, İ., 1989, Alünit-potasyum florür karışımının termal bozunma ürünleri, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 84-89, 159-160.
- Genç, S., 1989, Şaphane alünit cevherinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Ü. Fen Bil. Ens.*, 59s.
- Gülensoy, H., 1968, Türk alünitlerinin termogravimetrik ve mikrokaloimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tespiti, *M.T.A. Enst. Mec.*, 71, 93-128.
- Gülensoy, H., 1971, Türkiye alünit cevherinin değerlendirme çalışmaları, Proje, *Tübitak, MAG 122/A*, 71s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989, Alünit cevheri oluşumu ve bulunuşu hakkında, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 116-131, 157-158.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989, Alünit cevherinin değerlendirilmesi hakkında, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 67-83, 159-160.
- Grunchhorrow, I. and Bozhinova, D., 1982, Study of the decomposition of alunite with potassium hydroxide with reference to the extractron of sulfates, *Khim. Tekh. Inst.*, 27 I, 186-191.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hoff, R.C. and Vernan, M., 1946, Process for treating alunite ores and the like, U.S., 2, 389, 425, 6p.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fund., 5, 212-223.
- Helfferich, F., 1962, Ion exchange, McGraw Hill, New York, USA, 166p.
- Hendricks, S.B., 1937, The crystal structure of alunite and jarosites, America, Min., 22, 773-784.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, J. Environ. Sci. and Health Part B: Process Safety Environ. Protec., 76, 184-191.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34, 451-465.
- Kannan, N. and Sundaram, M.M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, Dyes Pigments, 51, 25-40.
- Kendüzler, E., 2003, Bazı Eser Elementlerin Amborsorb-572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Doktora Tezi, Gazi Ü. Fen Bil. Ens., 141s.
- Kimya Sektör Araştırması, 1980, Şap ve alüminyum, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, 86s.
- Knizek, J.O. and Fetter, H., 1947, Alunite and Clays, Trans. Brit. Ceram. Soc., 46, 22-46.
- Kulp, J.L. and Adler, H.H., 1950, Amer. T. Sci., 248, 457-487.
- Lee, C.T., Namgoang, Y. and Yoa, Y.H., 1988, Extraction of aluminum and potassium components from alunite by sulfating with ammonium sulfate, Hwahak Kengohak, 26, 3, 295-303.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Marrodineanu, R. and Boiteux, H., 1965, Flame Spectroscopy, Willey, New York.
- Marstiller, C.M., 1978, Aluminum oxide, encyclopedia of chemical technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberg, G.T. Seaborg (Eds.), A. Willey Interscience Publication, New York, 2, 218–244.
- Mete, Z. ve Kayınova, A.N., 1984, Tufalın alüminyum sülfat üretiminde değerlendirilmesi, Yıldız Teknik Dergisi, 2, 10-14.
- Norton, F.H., 1974, Elements of ceramics, Addison-Wesley Com., U.S.A., 311p.
- Ogburn, S.C.JR. and Stere, H.B., 1932, Thermal decomposition of alunite, Ind. Eng. Chem., 24, 288-290.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernarda, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, J. Colloid Interface Sci., 279, 341-350.
- Özacar, M., 2003, Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite, Chemosphere, 51, 321-327.
- Özacar, M., 2003, Phosphate adsorption characteristics of alunite be used as a cement additive, Cement and Concrete Res., 31, 1583-1587.
- Özacar, M. and Şengil, I.A., 2004, Application of kinetics models to the sorption of disperse dyes onto alunite, Colloids Surfaces A: Physic. chem. Eng. Aspects, 242, 105–113.
- Özacar, M., 2006, Contact time optimization of twstage batch adsorber design using second-order kinetic model fort he adsorption of phosphate onto alunite, J. of Hazard Mater. B, 137, 218-225.
- Pekin, B., 1985, Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 133s.
- Sanada, Y., Saito, C., Miyasava, K., 1949, Aeparetion of special high aluminous cement from alunite, J., Japan Ceram. Assac., 57, 32-40.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Singer, S.S. and Shin, B., 1963, Industrial ceramics, Chapman and Hall Ltd., London, 1455p.
- Skoog, D.A. and West, D.M., 1985, Principles of Instrumental Analysis, 3st Edition, Sounders Collage Publishing, Philadelphia.
- Şahin, M., 2005, Çevresel ve Biyolojik Numunelerde Anyon ve Katyonların İletkenlik-İyon, Spektrofotometrik-İyon, Potansiyometrik-İyon Kromatografik Hibrit Sistemleriyle Tayinlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., 202s.
- Ting, C.V., 1952, Extraction of alumina and potash from chinese alunite by the K-alunite process, Res. Bul., 8, 1-38.
- Tolun, R., 1950, Alünitlerimizden istifade imkanları ve Şebinkarahisar civarına ait numunelerle yapılan tecrübeler, M.T.A. Mecmuası, 40, 23-30.
- Tunalı, S., 1999, Şaphane Bölgesi Alünitlerinin Kimyasal Analizi ve Ürünlerinin Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 96s.
- Tunalı, S., Özcan, A.S., Özcan, A. and Gedikbey, T., 2006, Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite, J. Hazard. Mater. B, 135, 141-148.
- Türker, A.R., Bağ, H. and Erdoğan, B., 1997, Determination of iron and lead by atomic absorption spectrometry after preconcentration with sepiolite, Fresenius J. Anal. Chem., 357, 351-353.
- Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979, Hydrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Pres, New York, 133-224.
- Wang, R., Bradley, W.F. and Steinfink, H., 1965, The crystal structure of alunite, Acta Cryst, 18, 249-252.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, J. Ame. Int Chem. Eng., 20, 228-238.