

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN AKTİF KARBON KUMAŞI
ÜZERİNE ADSORPSİYON VE ELEKTROSORPSİYONLARININ İYON
SEÇİCİ ELEKTROTLAR KULLANARAK İNCELENMESİ**

Zeliha GÖKDAI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN AKTİF KARBON KUMAŞI
ÜZERİNE ADSORPSİYON VE ELEKTROSORPSİYONLARININ İYON
SEÇİCİ ELEKTROTLAR KULLANARAK İNCELENMESİ

Zeliha GÖKDAİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez .././2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından(.....) not takdir edilerek
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Erol AYRANCI (Danışman).....

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU.....

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA.....

ÖZET
METAL İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN AKTİF KARBON KUMAŞI
ÜZERİNE ADSORPSİYON VE ELEKTROSORPSİYONLARININ İYON
SEÇİCİ ELEKTROTLAR KULLANARAK İNCELENMESİ

Zeliha GÖKDAİ

Yüksek lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Erol AYRANCI

Ocak 2011, 60 Sayfa

Bu çalışmada metal iyonlarının (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) sulu çözeltilerden yüksek özgül yüzeyli karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon/elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra metal iyonu derişimindeki değişim iyon seçici elektrotlarla analiz edilmiştir. Elektrosorpsiyon, 120 dakika boyunca aktif karbon kumaşının -0.1, -0.2 ve -0.3V' lerde polarizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elektrosorpsiyon sonunda metal iyonu çözeltilerinin derişimleri hem iyon seçici elektrotlarla hem de indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisiyle belirlenmiştir.

Genel olarak, elektrosorpsiyon tekniğiyle adsorpsiyon tekniği karşılaştırıldığında elektrosorpsiyonla metal iyonların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Negatif potansiyel artışının, metal iyonlarının aktif karbon kumaşı üzerine elektrosorpsiyon miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Aktif karbon kumaşı üzerine metal iyonlarının elektrosorpsiyon miktarlarının $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$ sırasında arttığı belirlenmiştir. Elektrosorpsiyon esnasında iyon seçici elektrotlarla metal iyonu derişimlerinin belirlenmesinde girişim etkisinden dolayı hatalı sonuçlar elde edilebileceği saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Aktif Karbon Kumaşı, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Adsorpsiyon, Elektrosorpsiyon, İyon Seçici Elektrot

JÜRİ: Prof. Dr. Erol AYRANCI (Danışman)
Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU
Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORPTION AND ELECTROSORPTION OF METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO ACTIVATED CARBON CLOTH USING ION SELECTIVE ELECTRODES

Zeliha GÖKDAI

M.Sc.Thesis in Chemistry

Adviser: Prof. Dr. Erol AYRANCI

January 2011, 60 Pages

In this work the removal of metal ions (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) from aqueous solutions by adsorption/electrosorption at the high specific surface area carbon-cloth was studied. The changes in concentrations of metal ions after adsorption process were analyzed by ion selective electrodes. Electrosorption was achieved by polarizing activated carbon cloth at -0.1, -0.2 and -0.3V for a period of 120 minutes. The concentration of metal ions in the solution after electrosorption was determined using both ion selective electrodes and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy.

Generally, better results were obtained for the removal of metal ions from aqueous solutions by electrosorption technique compared to adsorption technique. It was observed that an increase in negative potential increases the amount of the electrosorption of metal ions onto high area activated carbon cloth. It was determined that the amount of electrosorption of metal ions onto activated carbon cloth increases in order of $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$. It was found that due to the interference effect in the determination of metal ion concentrations by ion selective electrodes during electrosorption, the results may have some error.

KEY WORDS: Activated Carbon Cloth, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Adsorption, Electrosorption, Ion Selective Electrode

COMMITTEE: Prof. Dr. Erol AYRANCI (Advisor)

Assoc. Prof. Pınar ÇAMURLU

Assist. Prof. Şerafettin YALTKAYA

ÖNSÖZ

Günümüzde çevre kirliliği, nüfus artışı ve sanayileşmenin getirdiği en önemli sorunlardan biridir. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimlerde ağır metaller bulunmaktadır. Bu metaller, organik kirlilikler gibi biyolojik ve kimyasal yollarla parçalanamazlar ve bozunmadan doğada kalırlar. Ayrıca bu metaller canlı vücudunda birikerek belli bir değere ulaştıklarında toksik etki yapmaktadırlar. Çevre kirliliği ile ilgili çalışmalarda atık sulardaki ağır metallerin sebep olduğu kirliliğin önlenmesi ve giderilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Bu metallerin sulardan uzaklaştırılmasında uygulanan birçok yöntemden, en yaygın olarak kullanılanı ekonomik ve etkili olmasından dolayı adsorpsiyon yöntemidir. Bu yöntem, elektrosorpsiyon olarak isimlendirilen, adsorbentin elektrik yükü ile yüklenmesiyle daha da geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması çalışmalarına temel teşkil etmek üzere Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} un sulu çözeltilerden yüksek özgül yüzeyli karbon kumaşı üzerine adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonu incelenmiştir.

Bu tez çalışması konusunun ortaya çıkmasından, çalışmanın tamamlanmasına kadar geçen her aşamasında sürekli bilgi ve önerileriyle bana destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erol AYRANCI'ya (Akd. Ün. F.E.F.) sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Edip BAYRAM başta olmak üzere Araş. Gör. Özgür AKTAŞ ve arkadaşlarım Leyla BUDAMA, Burçin ACAR, Ercan ERTEKİN'e ve bölümümüzün tüm öğretim elemanlarına teşekkür ederim. Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca, ilgi ve sevgilerini esirgemeyen her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bakır (II), Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) İyonları.....	2
1.2. Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri.....	3
1.3. Adsorpsiyon	6
1.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	7
1.3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	7
1.3.3. Adsorbentler (Adsorplayıcı):	11
1.3.4. Aktif karbon	12
1.4. Elektrosorpsiyon	13
1.5 İyon Seçici Elektrotlar.....	17
1.5.1. İyon seçici elektrot tipleri.....	19
1.5.1.1. Katı hal membran elektrotlar	19
1.5.1.2. Sıvı membran elektrotlar	20
1.5.1.3. Gaz membran elektrotlar	22
1.5.1.4. Enzim elektrotları.....	23
1.5.2. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları.....	23
1.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP- OES).....	24
1.7. Araştırmanın Amacı	25
2. MATERYAL ve METOT	27
2.1. Materyal	27
2.2. Metot	28
2.2.1. Kurşun iyon seçici elektrot için iyonik şiddet ayarlayıcısının hazırlanması.....	28
2.2.2. Aktif karbon kumaşının yıkanması	28

2.2.3. İyon seçici elektrotlar için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması.....	30
2.2.4. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi.....	30
2.2.5. Elektrosorpsiyon prosesi için aktif karbon kumaşının uygun potansiyel aralığının belirlenmesi.....	31
2.2.6. Elektrosorpsiyon çalışmalarının in-situ ve ex-situ takibi.....	31
2.2.6.1. Elektrosorpsiyon çalışmasının in-situ olarak İSE ile takibi.....	32
2.2.6.2. Elektrosorpsiyon çalışmasının ex-situ olarak ICP-OES ile takibi.....	33
2.2.6.3. Elektrosorpsiyon çalışmasının ex-situ olarak İSE ile takibi.....	34
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	35
3.1. İyon Seçici Elektrotların Kalibrasyon Grafikleri.....	35
3.2. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	36
3.3. Elektrosorpsiyon Çalışmaları.....	39
3.3.1. Metal iyonlarının elektrosorpsiyonu için uygun pH aralıkları.....	39
3.3.2. Aktif karbon kumaşının uygun potansiyel aralığının belirlenmesi.....	43
3.4. Elektrosorpsiyon Çalışmalarının İn-situ Olarak İSE ile Takibi.....	45
3.4.1. Bakır elektrosorpsiyonunun in-situ olarak İSE ile takibi.....	46
3.4.2. Kadmiyum ve kurşun elektrosorpsiyonunun in-situ olarak İSE ile takibi....	48
3.5. Metal İyonu Elektrosorpsiyonunun Ex-situ ICP-OES ile Takibi.....	49
4. SONUÇ.....	54
5. KAYNAKLAR.....	56
6. EKLER.....	60
Ek-1 İyon seçici elektrotların kalibrasyonu için kullanılan çözeltilerin bileşimleri ve ölçülen potansiyel değerleri.....	60
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Celsius, sıcaklık birimi
Å	Angström, uzunluk birimi
b	Langmuir sabiti
C	Derişim
c ₀	Adsorbatın başlangıç derişimi
c _e	Adsorbatın denge derişimi
c _m	Ortamdaki türlerin toplam derişimi
dak	Dakika
E	Hücre potansiyeli
E ⁰	Standart hücre potansiyeli
g	Gram
K	Kelvin, sıcaklık birimi
K ₁	Tempkin izotermi için enerji sabiti
K ₂	Tempkin izoterm sabiti
K _F	Adsorpsiyon kapasitesini temsil eden Freundlich sabiti
kw	Kilowatt, elektrik güç birimi
L	Litre, hacim birimi
log	Logaritma
m	Aktif karbon kumaşının kütlesi
M	Molarite, derişim birimi
m ²	Metrekare, alan birimi
mg	Miligram, kütle birimi
mL	Mililitre, hacim birimi
mm	Milimetre, uzunluk birimi
mmol	Milimol
mV	Milivolt
n	Freundlich sabiti
pH _{pzc}	Aktif karbon kumaşının net yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu zamanki pH değeri
ppb	Milyarda kısım

q_e	Dengede gram adsorbent başına adsorplanmış mmol adsorbat miktarı
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon miktarını gösteren Langmuir sabiti
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
t	Zaman
α	Ortamdaki türün derişiminin, toplam tür derişimine oranı
β	Denge sabiti
μm	Mikrometre, uzunluk birimi

Kısaltmalar

AKK	Aktif Karbon Kumaşı
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CV	Dönüşümlü Voltamogram
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
İSE	İyon Seçici Elektrot
İŞA	İyonik Şiddet Ayarlayıcı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ağır metallerin doğaya yayılımları	1
Şekil 1.2. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan teknikler	4
Şekil 1.3. Adsorpsiyon çeşitleri	7
Şekil 1.4. Genel bir adsorpsiyon izotermi	8
Şekil 1.5 Tipik bir Langmuir izotermi	9
Şekil 1.6. Tipik bir Freundlich izotermi	10
Şekil 1.7. Tipik bir Tempkin izotermi	11
Şekil 1.8. Aktif karbon yüzeyi ile sulu elektrolit çözelti arasındaki (a) polarizasyon öncesi, (b) polarizasyon sonrası yük yoğunluğu	16
Şekil 1.9. Basit bir iyon seçici elektrot gösterimi	17
Şekil 1.10. İSE kullanılarak oluşturulan basit potansiyometrik bir hücre	18
Şekil 1.11. Florür anyonu için katı membran iyon seçici elektrot	19
Şekil 1.12. Lantan florürün (LaF_3) kristal örgüsü	20
Şekil 1.13. Sıvı membran elektrotlar	21
Şekil 1.14. Kalsiyum dialkilfosfat	21
Şekil 1.15. Basit bir ICP cihazı gösterimi	24
Şekil 2.1. Elektrosorpsiyon çalışmalarının in-situ İSE ile takibi için kurulan düzenek ..	33
Şekil 3.1. Kurşun iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu	35
Şekil 3.2. Kadmiyum iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu	35
Şekil 3.3. Bakır iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu	36
Şekil 3.4. Sulu bakır çözeltilisindeki türlerin bağlı derişiminin pH ile değişimi	42
Şekil 3.5. Sulu kurşun çözeltilisindeki türlerin bağlı derişiminin pH ile değişimi	42
Şekil 3.6. Sulu kadmiyum çözeltilisindeki türün bağlı derişiminin pH ile değişimi	43
Şekil 3.7. Kurşun çözeltilisi için dönüşümlü voltamogram	44
Şekil 3.8. Kadmiyum çözeltilisi için dönüşümlü voltamogram	44
Şekil 3.9. Bakır çözeltilisi için dönüşümlü voltamogram	45
Şekil 3.10. Farklı potansiyeller uygulanarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemleri sırasında Cu^{2+} iyonu derişiminin zamanla değişimi	47
Şekil 3.11. -0,3V potansiyel uygulayarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işleminde Cd^{2+} iyonu derişiminin zamanla değişimi	49

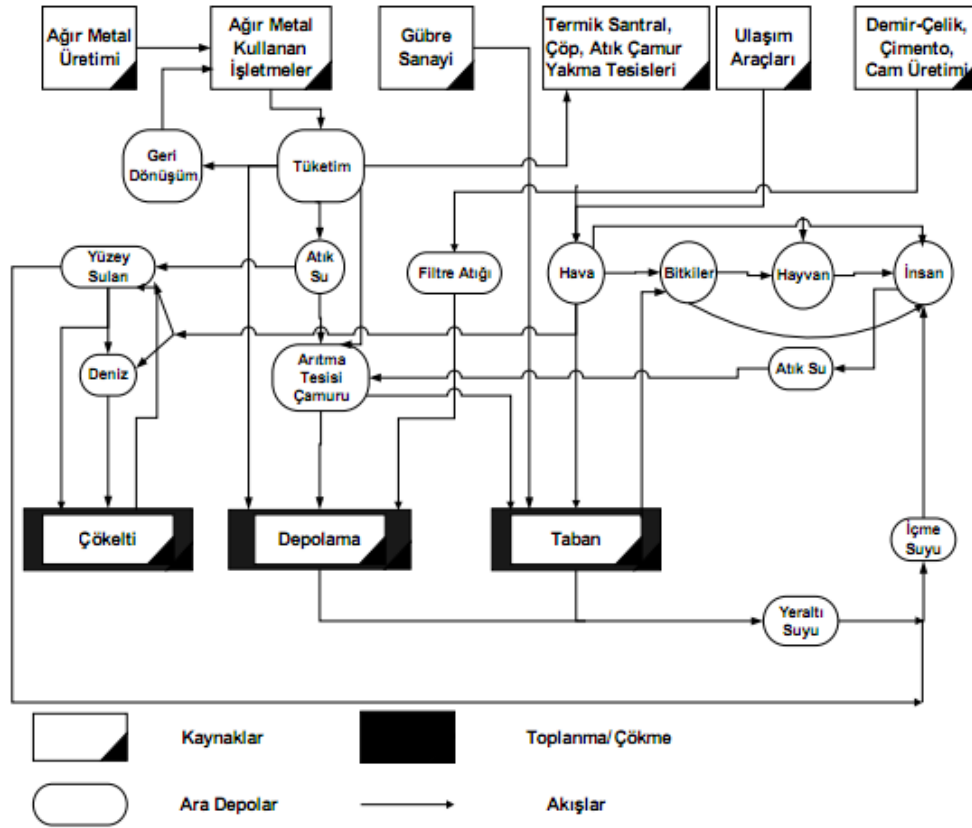
Şekil 3.12. -0,3V potansiyel uygulayarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işleminde
Pb²⁺ iyonu derişiminin zamanla değişimi.....49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İnsan vücuduna alınan bazı metal iyonları.....	2
Çizelge 1.2. Bazı adsorbentlerin özgül yüzey alanları.....	12
Çizelge 1.3. Gözenek genişliğine göre gözenek sınıflandırılması.....	13
Çizelge 1.4. Aktif karbon kullanılarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmaları (Foo ve Hameed 2009).....	14
Çizelge 1.5. Katı hal membran elektrotlar.....	20
Çizelge 2.1. Yıkanmış aktif karbon kumaşının özellikleri.....	29
Çizelge 3.1. Cu^{2+} nin AKK üzerine adsorpsiyon verileri.....	37
Çizelge 3.2. Cd^{2+} nun AKK üzerine adsorpsiyon verileri.....	38
Çizelge 3.3. Pb^{2+} nun AKK üzerine adsorpsiyon verileri.....	38
Çizelge 3.4. Metal iyonlarına ait β sabitleri (IUPAC stability constants database 2000).....	41
Çizelge 3.5. ICP-OES cihazıyla belirlenen çözeltilerin başlangıç derişimleri ve ölçümlerin alındığı dalga boyu değerleri.....	50
Çizelge 3.6. Metal iyonlarının farklı potansiyellerde elektrosorpsiyonu sonucu çözeltilerin derişimleri ve pH değerleri.....	51

1. GİRİŞ

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, sorunların çözümlenmesinde önemli role sahip olan ve insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken, insan sağlığına zarar veren bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan en önemlilerinden biri çevre kirliliğidir. Özellikle sanayileşmiş ülkelerde sıvı endüstri atıklarından kaynaklanan kirlilik oldukça yaygın bir problemdir. Bu kirliticilerin içinde ağır metal iyonlarının oynadıkları rol büyüktür. Bu metaller kâğıt endüstrisi, alaçım üretimi, petrokimya, gübre sanayi, metal kaplamacılık, pil üretimi, demir-çelik sanayi, boya endüstrisi, kurşun üretim prosesleri ve katalizör gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (<http://www.metalurji.org.tr>).



Şekil 1.1. Ağır metallerin doğaya yayılımları

Bu tür endüstriyel faaliyetler ağır metallerin çevreye yayılımında en önemli etkenlerdir. Bu metaller toksik özelliklerinden ve doğada bozunmadan

kalabilmelerinden dolayı bitki, hayvan ve insan hayatı için büyük tehlike arz etmektedir (Li, Ding, Luan, Di, Xu, Wu ve Wei 2003). Şekil 1.1' de ağır metallerin çeşitli endüstriyel faaliyetler yardımıyla havaya, sulara ve toprağa karışarak, biyolojik sistemleri nasıl etkilediği akım şeması halinde gösterilmiştir. Bu metallerin, Çizelge 1.1 de görüldüğü gibi canlı vücuduna alınabilecek çok az miktarları bile zehirlenmelere, hatta ölümlere sebep olmaktadır (Öztekin 2009). Bu yüzden ağır metallerin kirli sulardan uzaklaştırılması için düşük maliyetli, etkili ve uygun arıtma proseslerinin geliştirilmesine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. (Brasquet, Kadirvelu ve Cloirec 2002).

Çizelge 1.1. İnsan vücuduna alınan bazı metal iyonları

Metaller	Günlük Alınan Miktar (mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0015	250-500	72	80
Civa	0,025		-	-	70
Çinko	14,5	0,0168		2300	933
Demir	15	0,084	-	4200	800
Kadmiyum	0,16	0,074	3	50	200
Kalay	7,3	0,006	2000	17	35
Kobalt	0,39	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,3	0,046	-	12	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,4	0,0236	-	12	17
Nikel	0,6	-	-	10	667

1.1. Bakır (II), Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) İyonları

Bakır, dünyanın hemen hemen her yerinde bulunması ve elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi iletken metal olması nedeniyle endüstride bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarının üretimi, elektrik iletkenleri, oto radyatörleri ve elektrolit kaplama gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır, canlı organizmalar için de gerekli bir elementtir. Örneğin 70 kg' lık yetişkin bir insanın vücudunda 110 mg bakır bulunması gerekmektedir; bunun yaklaşık 46 miligramı iskelet ve kemik iliğinde, 26 miligramı iskelet kaslarında, 10 miligramı karaciğerde, 8,8

miligramı beyinde ve 6 miligramı ise kanda yer almaktadır. (Crisponia, Nurchia, Fannib, Gerosab, Nemolatob, Faab, 2010). Bakırın küçük miktarları sağlığa zararlı olmamakla birlikte, vücutta biriken aşırı bakır akut zehirlenmelere neden olmaktadır. Dünya Sağlık örgütü tarafından belirlenen standartlara göre içme sularındaki maksimum bakır (II) derişimi $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ dir (WHO 1971).

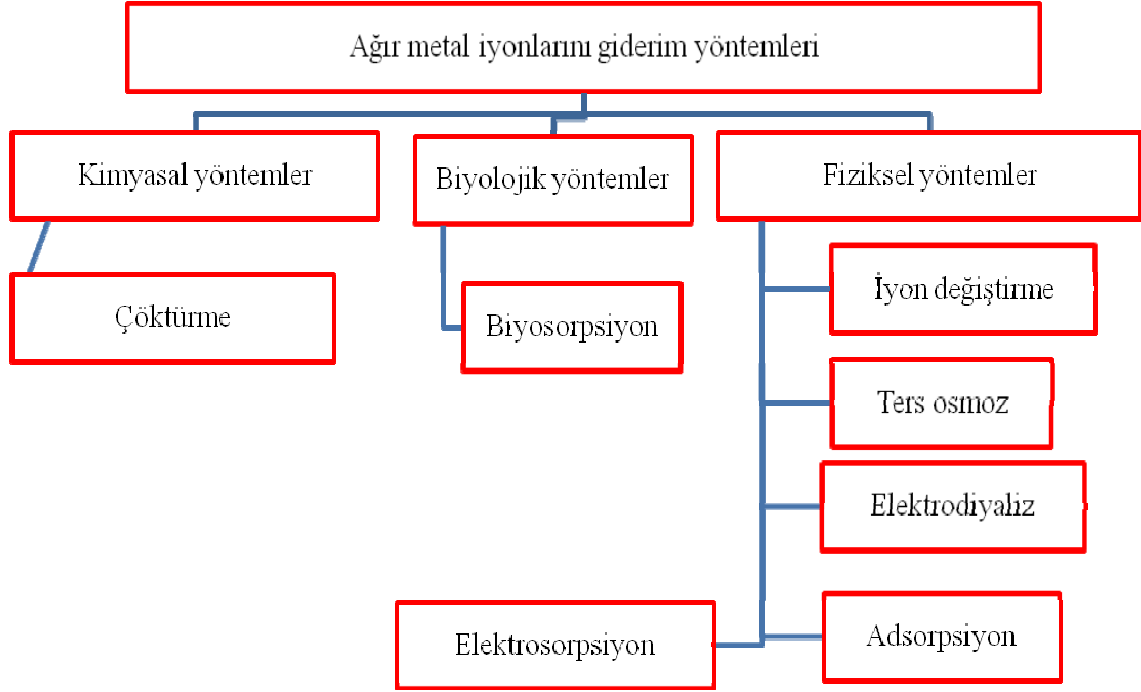
Kimyasal etkenlere karşı iyi direnç gösteren kurşun, endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Özellikle yakıt, boya, pestisit ve benzeri ürünlerde katkı maddesi olarak kullanımı son yıllarda artmıştır (Grimm, Bessarabov ve Sanderson 1998). Bunun yanı sıra pillerde, seramik, plastik ve elektronik cihazlarda, inşaat yapımında, akümülatör, pigment ve su borularının üretiminde, lehim ve diğer kurşun alaşımlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sularda bulunan kurşun ise vücuda sindirim ve solunum yolu ile girip birikmekte, canlılar üzerinde akut ve kronik etkiler oluşturmaktadır. Çok küçük derişimlerde bile vücuda alınan kurşun özellikle çocukların beyinlerinde ciddi hasarlara yol açmaktadır. Ayrıca kurşunun merkezi sinir sistemi üzerindeki etkileri de insan sağlığı açısından büyük tehlike arz etmektedir. Yüksek toksik özelliğinden dolayı kurşun, içme sularında maksimum $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak Dünya Sağlık örgütü tarafından sınırlandırılmıştır (Mishra ve Patel 2009).

Kadmiyum içeren endüstriyel atık sular, başlıca elektrokaplama prosesleri, çelik gübre ve plastik sanayisi, seramik üretimi, kimyasal ve maden endüstrilerinden kaynaklanmaktadır. Kadmiyum, insan vücudunda özellikle karaciğer ve böbreklerde birikerek birçok kronik hastalığa neden olmaktadır. İçme sularındaki izin verilen maksimum kadmiyum derişimi $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ 'dir (Rangel-Mendez ve Streat 2002).

1.2. Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metallerin birçoğu toksik özellik göstermektedir. Bu metaller, sulu ortamlarda biyolojik olarak parçalanmayıp, gıda zinciri ile canlıların bünyesinde birikerek onlara zarar vermektedirler. Bu yüzden de sulardan ve çeşitli atıklardan toksik ağır metallerin giderilmesi için çeşitli işlemler uygulanmaktadır (Yan G. ve

Viraraphavan T. 2003). Bu işlemlerin en çok uygulananları Şekil 1.2’ de gruplar halinde verilmektedir.



Şekil 1.2. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan teknikler

Genel olarak, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işlemleri kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olmak üzere 3 ana başlıkta toplanabilir:

1) Kimyasal yöntemler:

- ✓ Çöktürme: Atık su içerisinde bulunan yüksek derişimdeki metallerin kimyasal maddeler yardımıyla yumaklaştırılarak çöktürülmesi işlemidir. Ancak bu yöntemle, düşük derişimdeki ağır metalleri uzaklaştırma imkanı yoktur. Ayrıca kimyasal çöktürme işleminde kimyasalların maliyeti yüksek oluşu ve oluşan çamurun tasfiyesinin de zor olması önemli birer dezavantajdırlar.

2) Biyolojik yöntemler:

- ✓ Biyosorpsiyon: Canlı veya ölü mikroorganizmalar ya da bunların türevleri kullanılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu organizmaların dış yüzey hücrelerinde yer alan ligand veya fonksiyonel gruplara metal iyonlarının bağlanması sağlanarak biyoküttelede biriktirme işlemi gerçekleştirilir. Ölü bakteriler, algler, mayalar ve mantarlar atık suların arıtılmasında biyosorbent olarak tercih edilmektedir. Biyosorpsiyon, biyosorbentin yeniden kullanılabilirliği ve metalin geri kazanımı olasılığından dolayı avantajlı bir yöntemdir (Yan ve Viraraphavan 2003).

3) Fiziksel yöntemler:

- ✓ İyon değiştirme: Atık sularda bulunan ağır metal iyonlarıyla, iyon değiştirici reçineler üzerindeki elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonların yer değiştirmesine dayanan bir yöntemdir. İyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit ve sentetik reçinelerdir. Bu yöntemle sadece belirli bazı iyonların uzaklaştırılabilmesi metodun bir dezavantajıdır.
- ✓ Ters-osmoz: Ağır metal içeren suların basınç yardımıyla yarı geçirgen bir zardan geçirilerek filtrelenmesi yöntemidir. Pahalı olması bu işlemin bir dezavantajıdır.
- ✓ Elektrodiyaliz: İki elektrot arasına uygulanan bir elektrik potansiyel sonucu, çözeltilerden bir elektrik akımı geçmesi sağlanır. Bu da çözeltideki katyonların negatif yüklü elektroda, anyonların ise pozitif yüklü elektroda göç etmesine neden olur. Çözeltiye sürekli veya kesikli olarak daldırılan yüklü membranlar sayesinde sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması sağlanır. Kullanılan membranların tıkanması sonucu geçirgenliklerinin zamanla azalması bu yöntemin en önemli sorunlarından biridir.

- ✓ Adsorpsiyon: Ağır metal iyonlarının, adsorplayıcı bir madde (adsorbent) yüzeyine kimyasal veya fiziksel bağlanma sonucu tutunarak ortamdan uzaklaştırılması işlemidir. Ekonomik ve kolay uygulanabilirliği bakımından adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak tercih edilen ve gelecek vadede bir metottur (Tofighy ve Mohammadi 2011).
- ✓ Elektrosorpsiyon: Potansiyel veya akım yardımıyla yüklenmiş elektrotların yüzeyinde, meydana gelen elektriksel çift tabakaya adsorbatların elektrostatik olarak tutunması yöntemidir. Adsorpsiyona göre daha yeni ve modern bir işlemdir. Uygun koşullar sağlandığında adsorpsiyona göre daha verimli uzaklaştırma sağlanmaktadır. Bu konuda yapılan bilimsel çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

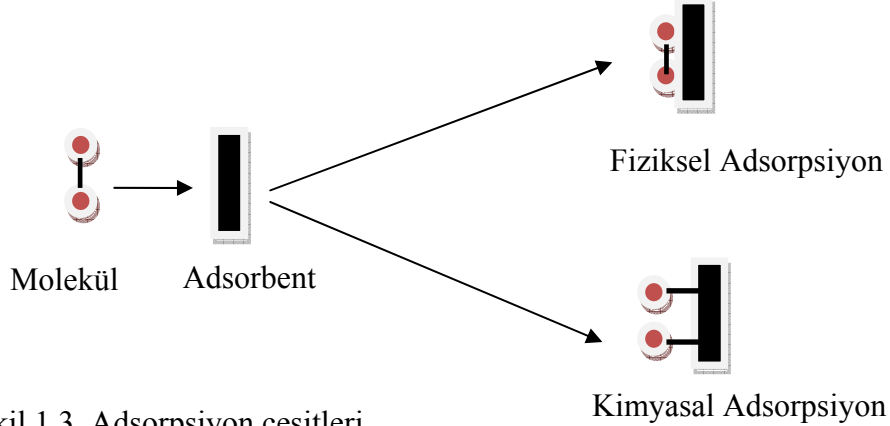
1.3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına “*adsorpsiyon*”, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “*desorpsiyon*”, katıya “*adsorplayıcı*” veya “*adsorbent*”, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise “*adsorplanan*” veya “*adsorbat*” adı verilmektedir (Sarıkaya 2005). Yüzeyde birikme olarak da adlandırılan adsorpsiyon, adsorbentin yüzeyinde derişimin artması halinde “*pozitif adsorpsiyon*”, azalması halinde ise “*negatif adsorpsiyon*” olarak adlandırılmaktadır.

Adsorpsiyon prosesinin uygulanması günümüzde büyük önem kazanmıştır. Fenol ve türevlerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu (Conway ve Ayranci 2001), pestisitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması (Ayranci ve Hoda 2004), metal iyonlarının adsorpsiyonu (Guo, Zhang ve Shan 2008) ve N_2O ' nun aktiflenmiş karbon üzerine adsorpsiyonu ve indirgenmesi (Gao, Liu, Zhang, Luo, Ni ve Cen 2011) bu uygulamaların sadece birkaç örneğidir.

1.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorplanan madde ile adsorbentin yüzeyi arasındaki ilişki Şekil 1.3' te de gösterildiği gibi 2 şekilde açıklanmaktadır:



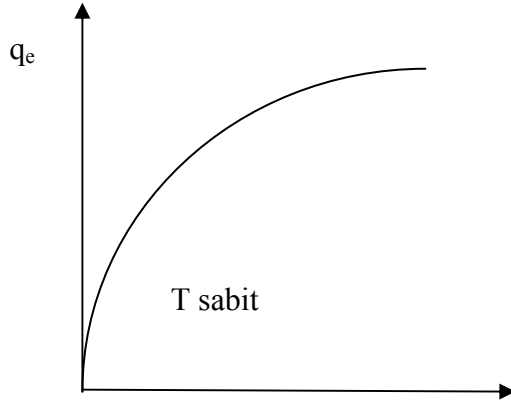
Şekil 1.3. Adsorpsiyon çeşitleri

1. Fiziksel adsorpsiyon: Van der Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılmaktadır. Adsorbentle, adsorplanan madde arasında dipol-dipol etkileşimleri veya Van der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyonda maddeler yüzeye bir tabakalı veya çok tabakalı olarak tutunabilir ve açığa çıkan ısı yaklaşık $20-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ gibi düşük sayılabilecek büyüklüktedir. Çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak gerçekleşmektedir.
2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında bir kimyasal bağ (elektron aktarımı) ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Bu proseste adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyondakine göre yaklaşık 10 kat daha fazladır ($\approx 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Yüzeye bağlanan moleküller tersinmez ve tek tabakalı olarak bağlanırlar (Castellan 1983).

1.3.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Sıcaklık, adsorplayıcı ve adsorplanan madde derişimi sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca adsorbentin kısmi basıncına bağlı iken, çözeltiden adsorpsiyon yalnızca adsorbentin çözeltideki derişimine bağlı olmaktadır. Adsorpsiyon

prosesini açıklamak için sabit sıcaklıkta dengedeki adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini gösteren ve “*adsorpsiyon izotermi*” adı verilen eğrilerden yararlanır. Şekil 1.4’ te genel bir adsorpsiyon izotermi yer almaktadır.



Şekil 1.4. Genel bir adsorpsiyon izotermi c_e

Adsorpsiyon sistemlerinde, denel yoldan belirlenen denge durumunu açıklayabilmek için birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon prosesini bu modellerden bir veya birkaçı daha uygun olarak açıklamaktadır. Bu modellerden en yaygın olarak kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermeleridir.

1. Langmuir izotermi:

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1916) tarafından bir takım varsayımlar yapılarak türetilmiştir. Bu varsayımlar; (Smith 1981)

- Tüm adsorbent yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir,
- Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir.
- Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla ve tek tabakalı (monolayer) olarak gerçekleşmektedir.
- Adsorbent yüzeyinin her noktası aynı özelliktedir.

Langmuir izotermi için türetilen genel denklem;

$$q_e = \frac{bq_{\max}c_e}{(1+bc_e)} \quad (1.1)$$

şeklindedir. Burada ;

q_e : Denge de adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanmış adsorbat miktarını (mmol.g^{-1})

c_e : Adsorbatın denge konsantrasyonunu (mmol.L^{-1})

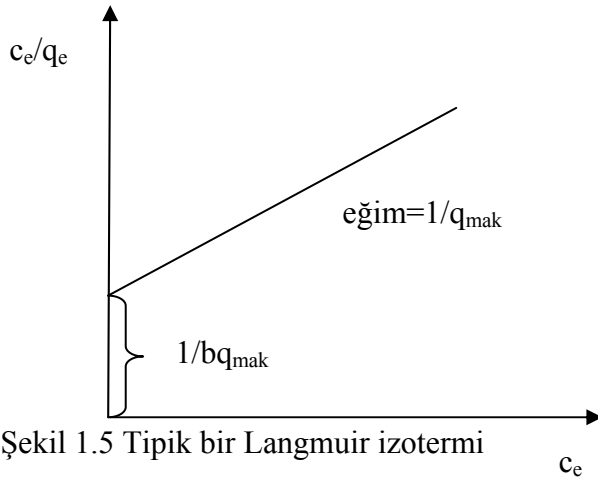
q_{\max} : Tek tabaka kaplamadaki maksimum adsorpsiyon miktarını (mmol.g^{-1})

b : Adsorpsiyon denge sabitini (L.mmol^{-1})

göstermektedir. Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli ise,

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (1.2)$$

olarak verilir. Buna göre c_e/q_e ' ye karşı c_e grafiği bir doğru belirtmekte ve doğrunun eğimi $1/q_{\max}$ ve kayımı da $1/bq_{\max}$ ' ı vermektedir. Tipik bir Langmuir izoterminin doğrusal gösterimi Şekil 1.5' de yer almaktadır.



2. Freundlich izoterminin:

Freundlich izoterminin homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyon dengesini tanımlamaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich izoterminin,

adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının düşük derişimlerde hızlı, yüksek derişimlerde, adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla, daha yavaş artış göstermesiyle karakterize edilir (Wu 2007).

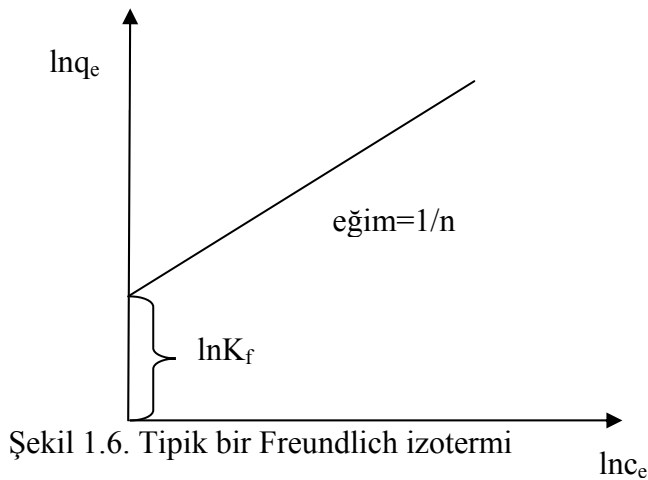
Freundlich tarafından 1907’ de önerilen bağıntı,

$$q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} \quad (1.3)$$

şeklindedir. Çözeltilerden adsorpsiyon için önerilen bu denklem, derişim basınçla yer değiştirilerek gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir. Buradaki q_e ve c_e terimleri Langmuir eşitliğinde tanımlanan terimlerle aynıdır. K_f , Freundlich sabiti olarak bilinir ve adsorpsiyon kapasitesini ifade eder. Birimi $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{Lmmol}^{-1})^{1/n}$ şeklinde verilir. “n” adsorpsiyonun heterojenliğini gösteren bir sabittir. Bu eşitliğin doğrusal şekli ise;

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln c_e \quad (1.4)$$

olarak verilir. Buna göre $\ln q_e$ ’ ye karşı $\ln c_e$ grafiği bir doğru ifade eder. Bu doğrunun eğimi $1/n$ kayımı ise $\ln K_f$ değerlerini verir. Tipik doğrusal bir Freundlich izotermi Şekil 1.6’ da yer almaktadır.

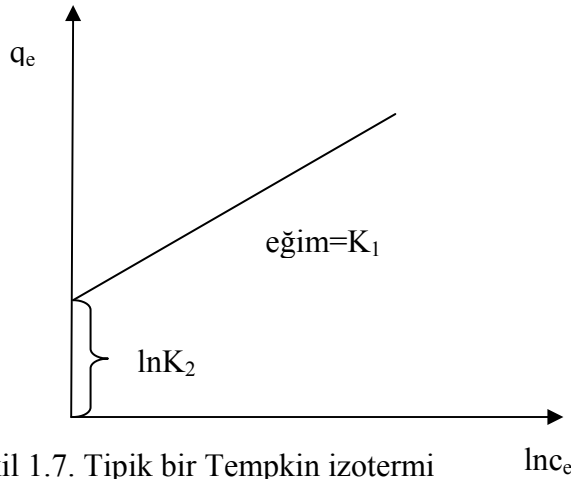


3. Tempkin izotermi:

Tempkin izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsüyle doğrusal olarak değiştiği kabul edilerek türetilmiştir. Eşitlik 1.5 ile verilir;

$$q_e = \ln K_2 + K_1 \ln c_e \quad (1.5)$$

Buradaki q_e ve c_e terimleri Langmuir ve Freundlich eşitliklerinde tanımlanan terimlerle aynıdır. K_1 , Tempkin izotermi için enerji sabitini gösterirken, K_2 , Tempkin izoterm sabitini temsil etmektedir (Bayram, Hoda ve Ayrancı 2009). Bu eşitliğe göre q_e ' ye karşı $\ln c_e$ bir doğru belirtir. Bu doğrunun eğimi K_1 kayımı ise $\ln K_2$ ' dir. Tipik doğrusal bir Tempkin izotermi Şekil 1.7' de verilmiştir.



Şekil 1.7. Tipik bir Tempkin izotermi

1.3.3. Adsorbentler (Adsorplayıcı):

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorbentler iki gruba ayrılır:

- 1) Doğal adsorbentler: Kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri gibi adsorplama gücü yüksek, kolay elde edilebilen maddelerdir. Maliyeti az olduğu için çok tercih edilirler. Deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptirler.

- 2) Yapay adsorbentler: Aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde örneklendirilir (Sarıkaya 2005).

Son yıllarda, yapay katılar grubuna dahil edebileceğimiz aktif karbon en yaygın olarak kullanılan adsorbentler arasında yer almaktadır (Yang vd 1997, Baup vd 2000, ve Campos vd 2000).

1.3.4. Aktif karbon

Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turbo, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilmektedirler. Aktif karbon diğer doğal adsorbentlerle karşılaştırıldığında nispeten daha pahalı olmasına rağmen en yaygın kullanılan adsorbentler arasında yer almaktadır. Maliyet dezavantajı rejenerasyon işlemleriyle aşılmaya çalışılmaktadır. Ancak rejenerasyon işlemleri de maliyet gerektirmekte ve ayrıca bu işlem sırasında adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi düşebilmektedir. Buna rağmen aktif karbon diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında yüksek yüzey alanına sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve mekanik olarak dayanıklı olmasından dolayı en çok tercih edilen adsorbentler arasında yer almaktadır (Ayranci ve Hoda 2004).

Çizelge 1.2. Bazı adsorbentlerin özgül yüzey alanları

<u>Adsorbent</u>	<u>Özgül yüzey alanı (m²/g)</u>
Aktif Karbon	655,44
Kaolin	19,43
Bentonit	62,69
Uçucu kül	0,75

Çizelge 1.2' de adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan çeşitli adsorbentlerin özgül yüzey alanları verilmiştir (Mishra ve Patel 2009). Aktif karbonun yüzey alanınının diğer

adsorbentlerle karşılaştırıldığında çok daha fazla olduğu gözükmektedir. Ayrıca aktif karbondaki gözenek büyüklük ve miktarın, üretim için kullanılan hammaddeye ve üretim prosesine bağlı olarak değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Gözenekler genişlik bakımından makro-, mezo- ve mikro-gözenek olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır. Çizelge 1.3' te gözenek türlerinin genişlik aralıkları mevcuttur (Dawrowski 2001).

Çizelge 1.3. Gözenek genişliğine göre gözenek sınıflandırılması

<u>Gözenek Türü</u>	<u>Gözenek Genişliği</u>
Mikrogözenek	< 20 Å
Mezogözenek	200- 500 Å
Makrogözenek	> 500 Å

Son yıllarda sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında toz veya granül haldeki aktiflenmiş karbona göre birçok avantajları bulunan aktif karbon kumaşının (AKK), adsorpsiyon prosesinde adsorbent olarak kullanımı yaygınlaşmıştır (Ayrancı vd 2001, Dias vd 2007).

1.4. Elektrosorpsiyon

Elektrosorpsiyon, genellikle elektrot yüzeyinin polarizasyonu sonucu gerçekleşen adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Faradayık olmayan bir prosesdir (Huang ve Su 2009).

İlk defa 1946 yılında Grahame tarafından n-oktanol ve iyonik olmayan sürfaktan (yüzey aktif) maddelerin elektrot yüzeyinde potansiyel kontrol edilerek adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve rapor edilmiştir. 1960' lı yılların ortasında Caudle yüzeye tutunan iyonların yüzeyde meydana gelen elektriksel çift tabaka sayesinde tutunduklarını belirterek bir kondensatör cihazıyla deniz suyunun tuzsuzlaştırılabileceğini Oklahoma Üniversitesinde yaptığı çalışmayla bildirmiştir (Caudle vd 1966). 1970' li yıllarda Johnson tarafından benzer bir ilişkilendirme geliştirilmiştir. İki değerlikli iyonların, yüklenmiş gözenekli karbon elektroduna adsorpsiyonunu inceleyerek, önceki çalışmaların doğruluğunu kanıtlamıştır (Johnson vd 1970). 1980' lı yıllarda

tuzsuzlaştırma işlemi gözenekli aktif karbon elektrot kullanılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Günümüzde elektrosorpsiyonla ilgili çalışmalar kataliz, bilgisayar donanım ürünleri, medikal teşhis, biyolojik sensörler, hidrojen depolama ve kirleticilerin uzaklaştırılması gibi alanlarda devam etmektedir (Foo ve Hameed 2009).

Düşük enerji tüketimi ve çevreye dost bir teknik olan elektrosorpsiyon prosesi, atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması ve içme sularının saflaştırılması alanlarında, geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Elektrosorpsiyon gelecek vaad eden bir proses olmasına rağmen bu teknikte kullanılan elektrotlar sınırlı sayıdadır. Aktif karbon fiber kumaşlar yüksek yüzey alanı ve iletkenliğe sahip olmalarından dolayı en yaygın olarak kullanılan elektrotlardır (Huang vd 2009, Bayram vd 2009).

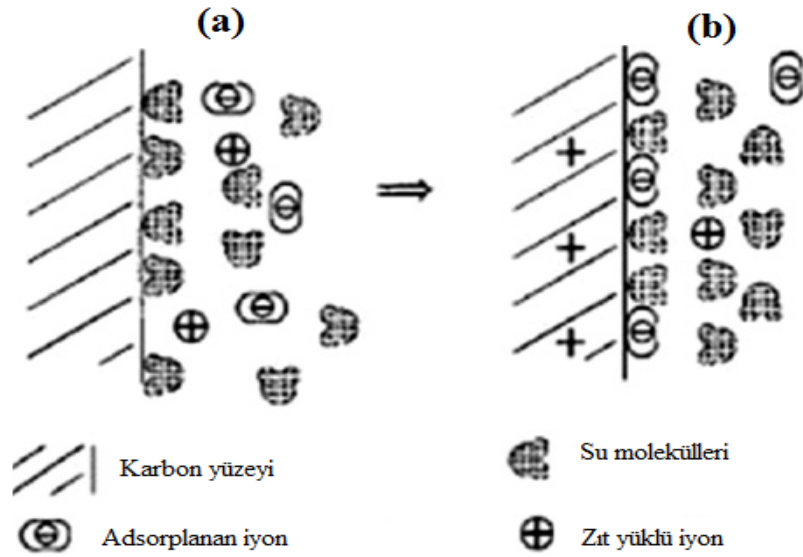
Çizelge 1.4. Aktif karbon kullanılarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmaları (Foo ve Hameed 2009)

Adsorbent	Adsorbat	Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g⁻¹)
Aktiflenmiş karbon fiber (Ticari)	Boyar maddeler (Acid Orange 7 dye)	644,59
Poliakrilonitril reçinesi	Fenol	225,86
	Anilin	315,67
Aktif karbon kumaşı	Benzaton	30,47
Spectracarb 2225	Krom (VI)	7,28
	Nitrat	1,12
	Nitrit	0,83
	Etil ksantat	1120,55
	Tiyosiyanat	823,25

Potansiyel veya akım uygulayarak yüklenmiş elektrotların üzerine adsorpsiyon olarak tanımlanan elektrosorpsiyon prosesiyle ilgili yapılmış çalışmalardan bazıları Çizelge 1.4' te verilmiştir (Foo ve Hameed 2009). Aktif karbon fiberlerin adsorpsiyon kapasitelerini daha da arttırmak için birçok modifikasyon çalışması da yapılmaktadır

(Park vd 1999, Huang 2009). 2009 yılında Huang ve arkadaşları tarafından Cu^{2+} iyonunun sulu çözeltilerden adsorpsiyon/elektrosorpsiyon yöntemleriyle uzaklaştırılması çalışmasında, elektrosorpsiyon tekniğinin adsorpsiyon tekniğine göre daha etkili bir yöntem olduğu ve kitosan emdirilmiş kumaşın, işlem görmemiş aktif karbon fiberinden 2.2 kat daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Aktif karbonlar, yüksek elektriksel iletkenlik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarının yanı sıra gözenekli yapıya da sahiptirler. Bunlardan dolayı, çok geniş uygulama alanlarında yer almaktadırlar. Ancak rejenarasyon problemi aktif karbonlar için bir dezavantajdır. Aktif karbonun rejenarasyonu ile ilgili önemli çalışmalar literatürde yer almaktadır. Ancak kimyasal yöntemlerle yapılan rejenarasyon işlemleri için yüksek yatırım gerekmektedir. Diğer yöntemlerde de tekrar kullanımda aktif karbonların yıpranması sonucunda adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

Elektrosorpsiyon prosesindeki elektrolit/elektrot arasındaki ilişki ilk defa 1879 yılında Helmholtz tarafından iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini göstermesi ve daha sonra elektriksel çift tabakayla ilişkilendirerek bir modellemeyle açıklanmaya çalışılmıştır. Daha sonraki yıllarda Gouy-Chapman-Stern tarafından elektriksel çift tabakanın, tanecik yüzeyine dengeleyici (zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı, potansiyelinin yüzeyden itibaren üstel olarak azalacağı gösterilmiştir. “*Elektriksel çift tabaka*”, tanecik yüzeyine zıt yüklü iyonların difüzyon tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya verilen addır.



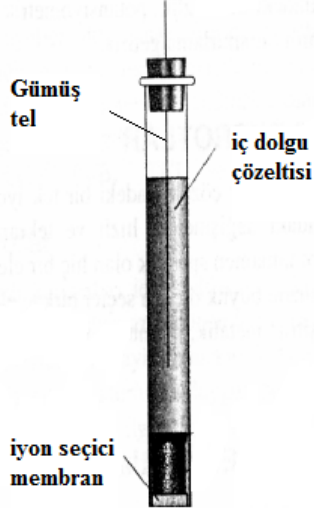
Şekil 1.8. Aktif karbon yüzeyi ile sulu elektrolit çözelti arasındaki (a) polarizasyon öncesi, (b) polarizasyon sonrası yük yoğunluğu

Aktif karbon kumaşının elektrosorpsiyondaki davranışı son yıllarda önem kazanmıştır. Aktif karbonun elektriksel çift tabaka kapasitansı polarizasyonla oluşan elektrokimyasal alan anlamına gelir ve iyon adsorplayabilme yeteneğinin bir göstergesi olarak ifade edilir. Şekil 1.8’ de aktif karbon yüzeyi ile sulu elektrolit çözelti arasındaki polarizasyon öncesi ve sonrası yük yoğunluğu gösterilmektedir. Elektrot yüklendiğinde elektrottaki yük, ara yüzeyin elektrolit kısmındaki iyonik zıt yükler tarafından nötralize edilir ve su dipolleri yüzeydeki yüke göre yönlenirler. Elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka kapasitansı, elektrolit ve elektrot yüzeyi arasında elektrostatik bir etkileşme yaratmaktadır. Bu etkileşimin kuvveti de çözeltideki iyon derişimine ve uygulanan akım veya potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Foo ve Hameed 2009).

Elektrosorpsiyon çalışmalarında elektrodun yükü ortamdaki türlerin uzaklaştırılması için çok önemlidir. Anyonların uzaklaştırılması için elektrosorpsiyon işlemi anodik potansiyelde, katyonların uzaklaştırılması için katodik potansiyelde çalışılırken, yüksüz moleküller için yüzey yükünün sıfır olduğu (E_{PZC}) potansiyel değerine yakın potansiyelde çalışılmaktadır.

1.5 İyon Seçici Elektrotlar

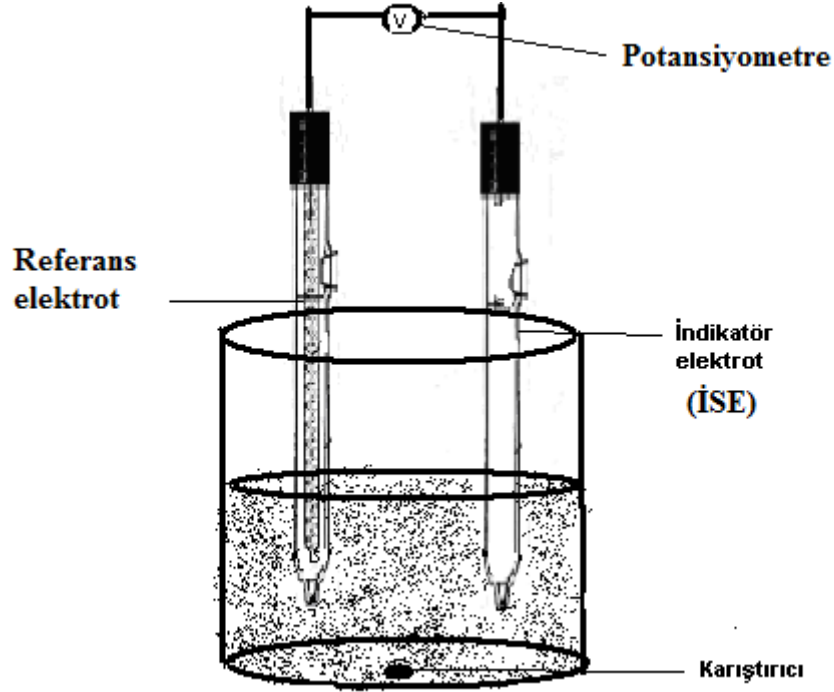
Birçok iyon yanında bir iyon veya moleküle karşı seçici olarak duyarlık gösteren elektrotlara “*iyon-seçici elektrot (ISE)*” adı verilir. İSE, serbest iyon aktifliğine



duyarlıdır. Genellikle yapılan çalışmalarda aktiviteler yerine derişimler tayin edildiğinden, aktivite katsayısının sabit kalabilmesi için ortama yüksek ve sabit derişimde olan iyonik şiddet ayarlayıcılar (İŞA) ilave edilir. Bunlar NaClO_4 ve NaNO_3 gibi inert tuzlardır. Hiçbir İSE sadece tek bir iyon türüne cevap veremez, sadece ortamda bulunan bir türe karşı seçimlilik göstermektedir (Monk 2005, Wang 1948).

Şekil 1.9. Basit bir iyon seçici elektrot gösterimi

Şekil 1.9’ da görüldüğü gibi basit bir İSE, iyon seçici membran, iç dolgu çözeltisi ve Ag tel olmak üzere 3 kısımdan meydana gelmektedir. İyon seçici elektrotlarda kullanılan membranların, çözünürlüğünün az olması, az da olsa elektriksel iletkenlik göstermesi ve analite karşı seçici tepki vermesi beklenir.



Şekil 1.10. İSE kullanılarak oluşturulan basit potansiyometrik bir hücre

İyon seçici elektrotlar bir hücredeki analit derişimini, potansiyometrik ölçümlere dayanarak belirlemede yaygın olarak kullanılırlar. Potansiyometrik ölçümler, Şekil 1.10' da gösterildiği gibi ucuz ve basit bir sistem gerektirmektedir. Sistem, bir elektrolitik çözelti içerisine daldırılmış bir referans elektrot ve indikatör elektrottan oluşmaktadır. *Referans elektrot*, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir, yani zamanla değişmeyen potansiyele sahiptir. Kalomel ve Ag/AgCl elektrotlar en yaygın olarak kullanılan referans elektrotlardır. *İndikatör elektrot* ise referans elektroda bağlı olarak çalışan ve potansiyeli ortamdaki analit derişimine bağlı olarak değişen elektrotlardır. *Çalışma elektrodu* olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu elektrotların potansiyometre cihazına bağlanmasıyla ölçülen potansiyel farkı, çözeltinin potansiyel değerini vermektedir. Bilinen farklı derişimlerdeki metal iyonu çözeltilerinin potansiyel değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği elde edilir. Bu kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak da derişimi bilinmeyen bir analit çözeltisinin potansiyeli okunarak derişimi belirlenebilmektedir.

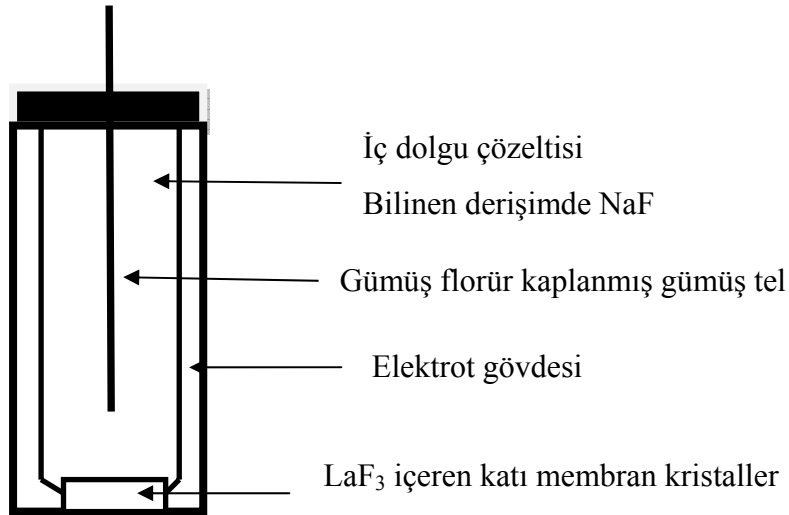
1.5.1. İyon seçici elektrot tipleri

Kullanılan membran türlerine göre iyon seçici elektrot tipleri katı hal membran elektrotlar, sıvı membran elektrotlar, gaz membran elektrotlar ve enzim elektrotlar olarak 4 grupta toplanabilir. Bunlardan katı hal membran elektrotlar uzun ömürlü olmalarından dolayı en çok tercih edilen elektrot türüdür.

1.5.1.1. Katı hal membran elektrotlar

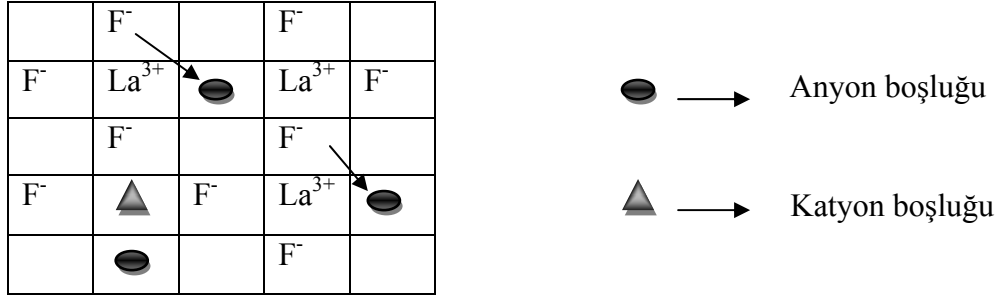
Bu tür elektrotlar, mekanik olarak kararlı, kimyasal olarak inert ve çözünürlüğü düşük olan iyonik bir bileşikten veya iyonik bileşiklerin homojen bir karışımından üretilmiş olan katı membranlar kullanılarak hazırlanır. Çapları yaklaşık olarak 10 mm ve kalınlığı 1 veya 2 mm olan bu membranlar, teflon ve polivinil klorür gibi kimyasal olarak inert bir plastikten yapılmış tüpün ucuna takılarak elektrotlar oluşturulur.

Katı hal membran elektrotlara verilebilecek en güzel örnek, florür iyonu tayini için lantan florür (LaF_3) kullanılarak hazırlanmış elektrottur (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Florür anyonu için katı membran iyon seçici elektrot

Doğal bir iletken olan LaF_3 'ün kristal örgüsü Şekil 1.12' de gösterilmiştir (Skoog 1998).



Şekil 1.12. Lantan florürün (LaF₃) kristal örgüsü

LaF₃' ün kristal örgüsündeki boşluklarına çözeltideki anyonlar ve katyonlar girebilir. Çözeltideki hangi tür daha kolay hareket edebiliyorsa, o diğer boşluğa kayarak kristal içi hareketlenmeler meydana getirir. Bu hareketlenmeler sonucu membranın iki yüzeyi arasında oluşan yük farkından kaynaklanan potansiyel ölçülür. Florür İSE için florür duyarlı potansiyel oluşturma mekanizması bu şekilde özetlenmektedir (Monk 2005).

Çizelge 1.5. Katı hal membran elektrotlar

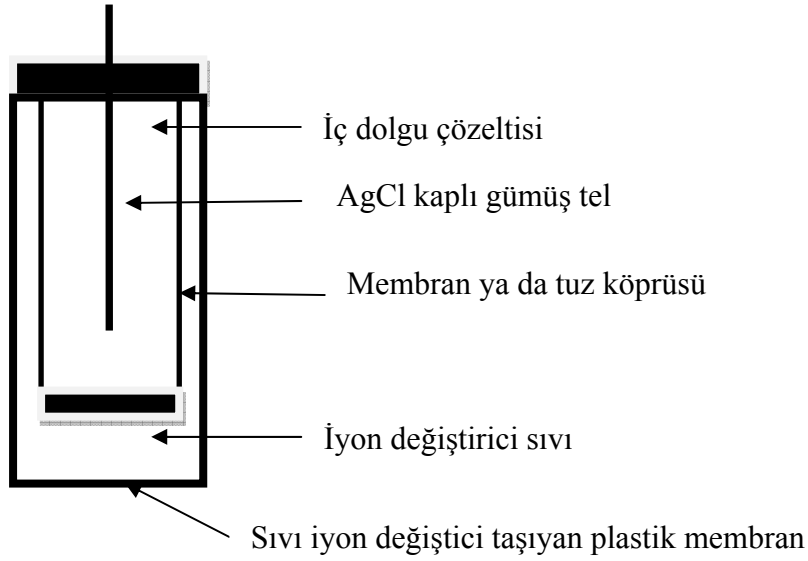
<i>Tayin edilen iyon</i>	<i>Membran</i>	<i>Girişim yapan iyonlar</i>	<i>En düşük ölçme sınırı (mol/L)</i>
Cu ²⁺	CuS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺	10 ⁻⁸
Pb ²⁺	PbS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺	10 ⁻⁶
Cd ²⁺	CdS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺	10 ⁻⁷

Çizelge 1.5' te bu tez çalışmasında kullanılacak olan bazı katı membran elektrotlar için membran çeşitleri, özgün oldukları iyonların tayinine girişim yapan iyonlar ve en düşük ölçme sınırları verilmiştir.

1.5.1.2. Sıvı membran elektrotlar

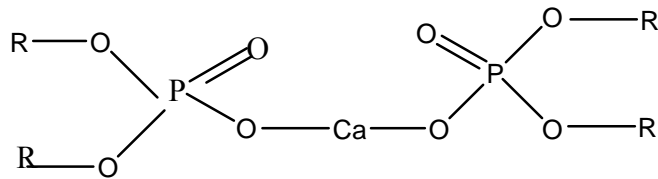
Sıvı membranlar, belli iyonları seçici olarak bağlayan (iyon değiştiriciler) su ile karışmayan, organik çözücülerde çözülebilen sıvılardan oluşurlar. Sıvı membranlardaki iyon değiştiriciler katyon değiştiriciler, anyon değiştiriciler ve nötral makrosiklik bileşikler olmak üzere üç çeşittir. Bunlar belli katyonlarla seçici olarak kompleks oluştururlar. Bu sıvılar inert bir filtreye emdirilip elektrot gövdesine tutturularak

hazırlanmaktadır. Elektrodun iç kısmında iç referans elektrot ve analizi yapılacak analitin sulu çözeltisi, ayrı bir bölmede ise suda çözünmeyen iyon değiştirici sıvı bulunmaktadır (Şekil 1.13). Bu iki sıvı çözelti, dış çözeltilen sıvı iyon değiştirici taşıyan plastik bir membran yardımıyla ayrılmaktadır. Bu membranda bulunan iyon değiştirici sıvılarla dış çözelti arasında bir denge meydana gelir. Membranın iç ve dış yüzeylerinde meydana gelen derişim farkından kaynaklanan potansiyel ölçülerek ortamdaki türün derişimi hesaplanır.



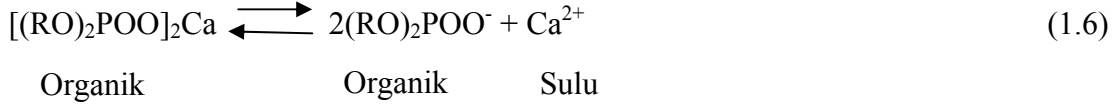
Şekil 1.13. Sıvı membran elektrotlar

En önemli sıvı membran elektrot, nötral ortamlarda kalsiyum iyonuna seçici olarak cevap veren elektrottur. Membrandaki aktif bileşen, polar bir çözücü içinde çözülmüş fosforik asidin bir alifatik diesterinden oluşan bir katyon değiştiricidir. Tek asidik proton içeren bu diester moleküllerin iki tanesi, kalsiyum iyonu ile reaksiyona girerek Şekil 1.14’ te gösterilen dialkil fosfat molekölünü oluştururlar. Burada R grubu 8-16 karbon atomu içeren bir alifatik gruptur.



Şekil 1.14. Kalsiyum dialkilfosfat

Elektrodun uç kısmında bulunan iyon değiştirici sıvı içeren gözenekli membran i sulu çözelti ile temas halindedir ve bu çözelti sabit derişimde kalsiyum klorür ve gümüş/gümüş klorür referans elektrot içerir. Bu membran analit çözeltisini referans kalsiyum klorür çözeltisinden ayırır. Bu ara yüzeyde meydana gelen denge,



şeklindedir. Her iki yüzeyinde Ca^{2+} iyonu ile reaksiyona giren dialkil fosfat iyonları sayesinde elektrodun her iki yüzeyinde farklı Ca^{2+} derişimi meydana gelir. Bu derişim farkı sayesinde oluşan potansiyel llerek çözeltideki kalsiyum derişimi belirlenir.

1.5.1.3. Gaz membran elektrotlar

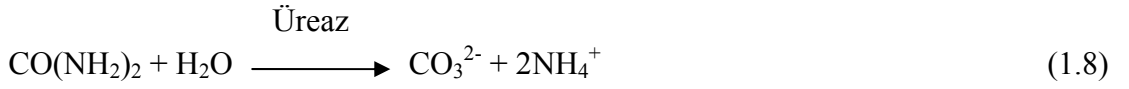
Çözeltideki znmş gazları veya pH ayarlamasıyla çözünen gazlara dönüşebilen iyonları tayin etmek için kullanılan gaz membran elektrotlar, gaz geçiren ince bir membranla alıkonaan i çözelti içine daldırılmış bir referans elektrottan oluşmaktadır. Örneğin, znmş karbon dioksit içeren bir çözeltideki CO_2 miktarı bu elektrotla tayin edilebilir. Sulu fazdaki CO_2 , gaz membrandan geçerek elektrodun i çözeltisine difüzlenir. Membranın i ve dış çözeltileri arasındaki CO_2 dengesi kurulduktan sonra elektrodun i çözeltisinde oluşan



denge reaksiyonu nedeniyle, i yüzey filminin pH'sı değişir. İ zelti filmi içine batırılan bir cam elektrot yardımıyla pH değişimi llerek ortamdaki CO_2 derişimi belirlenir. Byleyi elektrotlar, çözeltilerdeki NH_3 , NO ve NO_2 gibi türlerin derişimini belirlemek için de çok kullanılmaktadır.

1.5.1.4. Enzim elektrotları

Enzim elektrotların membranları, ortamdaki türü iyon seçici elektrotlar için duyarlı hale getirecek enzimlerle kaplanarak hazırlanırlar. Elektrot membranındaki enzim çözeltiliye daldırıldığında ortamdaki türü iyon seçici elektrot için duyarlı hale getirerek ölçümler yapılır. Bu elektroda en güzel örnek üre enzim elektrodudur. NH_4^+ cam elektrot olan üre enzim elektrodunun yüzeyi üreaz enzimiyle kaplanmıştır ve bu elektrot çözeltiliye daldırıldığında üreaz enzimi yardımıyla ortamdaki ürenin hidrolizi sağlanmaktadır.



Açığa çıkan NH_4^+ konsantrasyonu iyon seçici elektrot tarafından belirlenir ve böylelikle dolaylı olarak ortamdaki üre derişimi belirlenmiş olur (Öztürk 2004).

1.5.2. İyon seçici elektrotların avantaj ve dezavantajları

İyon seçici elektrotlar;

- Kullanımı kolay ve ucuz bir yöntem olması
- Ortamdaki analit derişimine kısa sürede cevap vermesi
- Geniş derişim aralığında çalışılmasına olanak sağlaması

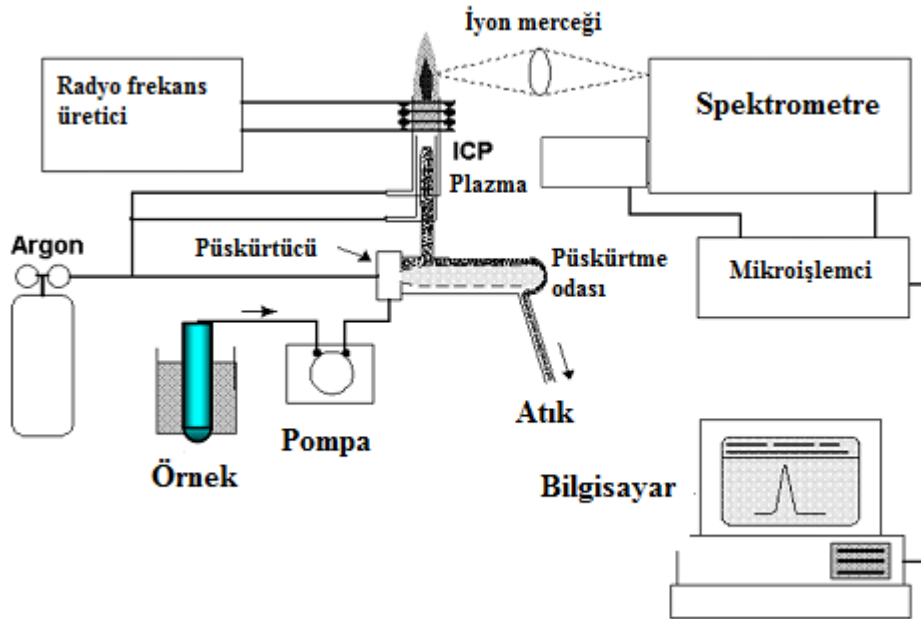
gibi avantajlara sahip olmasından dolayı endüstriyel ve klinik alanlarında doğrudan yapılan ölçümlerde birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca akış enjeksiyon analiz ve iyon kromatografisi gibi cihazlarda da dedektör olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektrodun potansiyel değeri sıcaklık ve ortamdaki türlerden etkilendiğinden, zaman zaman tutarlı sonuç vermemesi bir dezavantajdır. Bu nedenden dolayı elektrot sık sık kalibre edilmeli ve ortamda girişim yapabilecek iyon olmadığından emin olunmalıdır. Mümkün olduğunca sabit sıcaklıkta ölçüm yapılmalıdır.

1.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP- OES)

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) 1990'dan sonra keşfedilmiş, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliği nedeniyle elementlerin analizinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bu cihazla, alev emisyon spektroskopisiyle tayin edilemeyen elementlerin tayini kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. (Willard vd 1988).

ICP-OES' inde yüksek düzeyde enerjiye gereksinim vardır. Bek alevi sıcaklığı, atomları yeterince uyaramadığı için yeterli değildir. Sıcaklık 6000 K -10000 K' ne yükseltilebilirse bütün atomlar yeterince uyarılırlar. Bu sıcaklık maddenin plazma hali olarak tanımlanmaktadır. Plazma hali teknik olarak magnetik alan ve iyonlarla elde edilebilir. Ancak plazma hali temas ettiği maddeleri eritebilecek güçte olduğundan herhangi bir katı içinde tutulamaz. Bunun için bir gaz akış sistemi içinde veya bir magnetik alan içinde hapsedilmektedir.

Günümüzde üretilen ICP cihazlarında plazma argon gazı ile sağlanmaktadır. Kullanılan argon gazının, plazmayı oluşturmak dışında numuneyi sürüklemek ve dışarıdan geçirilmesiyle tüplerin soğumasını sağlamak gibi görevleri vardır.



Şekil 1.15. Basit bir ICP cihazı gösterimi

Şekil 1.15’ te basit bir ICP cihazının parçaları gösterilmektedir. Plazmanın üretildiği aygıtta içinden sürekli argon gazı akan iç içe 3 tane kuvars borucuk bulunmaktadır. Püskürtücüden gelen örneği, argon gazı plazmanın içine taşır. Plazma bölgesindeki kuvars boruların yakınında indüksiyon bobinleri yer almaktadır. Bu bobinler 0,25-0,45 kw’ lik bir enerjiyi radyo frekansı olarak ortama yayarak plazmanın ağzında magnetik alan meydana getirirler. Plazmanın üzerinden, argon gazının geçtiği yerde elektrik arkı oluşturabilecek iki elektrot mevcuttur. Bu elektrotlara 5-6 bin voltluk kısa süreli gerilim uygulandığında elektrotlar arasında elektrik kıvılcımları oluşur. Bu kıvılcımlar argon atomlarının da bir kısmını iyonlaştırır. Akan argon içinde bulunan bu iyonlar magnetik alanın etkisiyle hareket ederken çok sayıda argon atomuna çarparak ortamdaki kinetik enerjiyi yükseltirler. Böylelikle magnetik alanın olduğu bölgede sıcaklık 10000 Kelvine kadar çıkabilir. Bu noktada ulaşılan sıcaklık yüksek derişimlerde uyarılmış atom ve iyonların oluşmasını sağlar. Uyarılmış atomların yarattığı sinyal şiddeti ile önceden hazırlanmış kalibrasyon grafiklerindeki sinyal şiddetleri karşılaştırılarak milyarda kısım (ppb) düzeyindeki derişimler bile belirlenebilmektedir (Skoog ve Leary 1971). ICP–OES, yüksek duyarlılık ve oldukça geniş dinamik kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla kısa sürede birçok elementin yüksek veya düşük ppb seviyelerinde ölçümünün yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.

1.7. Araştırmanın Amacı

Bu çalışmada endüstriyel atık sularda kirletici olarak bulunabilen Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının sulu çözeltilerden yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasının iyon seçici elektrotlar kullanılarak incelenmesi amaçlanmaktadır. Aktif karbon kumaşının yüzeyinin polarizasyonu ile metal iyonları için daha çekici hale getirilmesi ve böylece adsorpsiyonun elektro-destekli olarak geliştirilmesi planlanmıştır. Ayrıca analiz yöntemi olarak kullanılan iyon seçici elektrotların güvenilirliğinin ve tekrarlanabilirliğinin test edilmesi çalışmanın bir diğer amacıdır. Bunun için İSE ile

derişimleri belirlenen çözeltilerin analizlerinin ICP-OES cihazıyla tekrarlanması öngörülmüştür.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Bu araştırmada kullanılan metal bileşiklerinden $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Griffin&George firmasından temin edilmiştir. Ayrıca bakır ve kadmiyum çözeltileri için Orion firmasından satın alınan 94-00 model 5M NaNO_3 çözeltisi, kurşun çözeltileri için ise önceden hazırlanmış olan 5M NaClO_4 çözeltisi, ortamın iyonik şiddetini ayarlamak için kullanılmıştır. Ortamın asitliğini ve bazikliğini ayarlamak için kullanılan NaOH , ve HNO_3 Merck firması üretimidir.

Deneylerdeki tüm tartımlar Scaltec marka, $\pm 0,1 \text{ mg}$ ' a duyarlı elektronik terazi ile yapılmıştır. Deneylerin tümünde kullanılan deiyonize su, destile edilmiş suyun iyon değiştirici reğinelerden geçirilmesiyle hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanılan aktif karbon kumaşı, Spectracorp firmasından temin edilmiş olan Spectracarb 2225 ürün kodlu aktiflenmiş karbon kumaşıdır. Bu kumaşın üretilme prosedürü ticari bakımdan gizli olup, fenolik polimer liflerin birkaç saat süreyle 800 ile 900 °C arasında O_2 ' den arındırılmış N_2 atmosferinde ısıtılarak pirolizi yöntemiyle elde edildiği bilinmektedir (Ayrancı ve Conway 2001). Bu kumaşın üretici firması tarafından m^2 sinin ağırlığı 135 g, kalınlığı 0,50 mm, benzen adsorpsiyonu %65 ve iyot adsorpsiyon kapasitesi 2050 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir (Duman 2007).

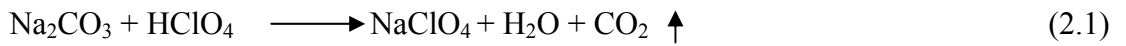
Potansiyometrik kurşun analizi için Orion firmasından satın alınan 94-82 model iyon seçici elektrot ve 90-02 model çift temaslı referans elektrot kullanılmıştır. Kurşun iyonu çözeltilerinin mV olarak potansiyel değerleri Metrohm-654 dijital pH-metre kullanılarak belirlenmiştir. Kadmiyum ve bakır iyonlarının deşişimlerini belirlemek için Thermo-Scientific (USA) firmasından temin edilmiş olan, sırasıyla 96-48 ve 96-29 model kombine elektrotlar kullanılmıştır. pH ölçümleri için Jenway (924049) cam elektrodu kullanılmıştır. Kadmiyum ve bakır iyonlarının potansiyel ölçümleri ve tüm çözeltilerin pH ölçümleri ise, Jenway 3040 Ion Analyser ile yapılmıştır.

Elektrosorpsiyon çalışmalarında, referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl elektrodu (MF-2030) BAS firmasından temin edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak $18,0 \pm 0,5$ mg ve $1,5$ cm x $1,5$ cm boyutlarında kesilip tartılmış olan yıkanıp kurutulmuş aktif karbon kumaşı, cam bir boruyla desteklenmiş platin tele tutturularak kullanılmıştır. Karşıt elektrot ise cam boruya tutturulmuş olan platin telin ucuna, 7 mm x 21 mm boyutlarındaki platin levhanın kaynatılmasıyla hazırlanmıştır. Elektrosorpsiyon işleminde, çalışma elektroduna akım veya potansiyel uygulamaları Gamry marka galvanostat/potentiostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Kurşun iyon seçici elektrot için iyonik şiddet ayarlayıcısının hazırlanması

Merck firmasından temin edilen Na_2CO_3 katısının, yine aynı firmadan tedarik edilmiş olan HClO_4 ' te çözündürülmesiyle NaClO_4 elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon,



şeklinde gösterilmektedir. Bu reaksiyonda CO_2 çıkışı gerçekleşeceğinden dolayı HClO_4 ' ün ilavesi yavaş yavaş yapılmıştır. Daha sonra elde edilen derişik NaClO_4 çözeltisi 140°C 'ye kadar ısıtılarak pH' sı seyreltik NaOH (Merck firmasından) çözeltisiyle 7'ye ayarlanmıştır. Sonra çözelti süzölmüş ve elde edilen süzöntü ısıtılarak kurutulmuştur. Kristal hale gelen NaClO_4 katısı 140°C 'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Elde edilen NaClO_4 ' ün standardizasyonu gravimetrik yöntemle yapılmış ve daha sonraki kullanımlar için desikatörde saklanmıştır (Avşar 1979).

2.2.2. Aktif karbon kumaşının yıkanması

Ayrancı ve Conway 2001 (b) yılında yapmış oldukları çalışmada aktif karbon kumaşının sulu ortamda az ama önemli sayılabilecek iyon saldığını, çözeltinin

iletkenliğini ölçerek bulmuşlardır. Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon işlemlerinde ortama başka bir kaynaktan iyon sağlanması istenmeyen bir olaydır. Bunun için aktif karbon kumaşı, adsorbent olarak kullanmadan önce ön yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Bu işlem, içinde deiyonize su bulunan bir beher içerisine aktif karbon kumaşı konularak ve suyun sıcaklığı 60 °C' yi geçmeyecek şekilde iki gün bekletilerek yapılmaktadır. Bekleme süresince beher belirli aralıklarla çalkalanmalı ve yıkama suyu sık sık değiştirilmelidir. Aynı sıcaklıkta yıkama suyunun iletkenliği ile deiyonize suyun iletkenliği eşit olana kadar bu işleme devam edilir. Daha sonra yıkanmış aktif karbon kumaşı 50 °C etüvde 2-3 gün süreyle kurutulur ve kullanım için vakumlu desikatörde saklanır.

Çizelge 2.1. Yıkanmış aktif karbon kumaşının özellikleri

Özgül yüzey alanı	1870 m ² g ⁻¹
Görünen yüzey alanının toplam BET yüzey alanına oranı	4,1x10 ⁻⁶
Toplam gözenek hacmi	0,827 cm ³ g ⁻¹
Mikro-gözenek hacmi	0,709 cm ³ g ⁻¹
Mezo-gözenek hacmi	0,082 cm ³ g ⁻¹
Ortalama fiber çapı	17 µm
Karbon içeriği	%95,14
Hidrojen içeriği	%0,37
Oksijen içeriği	%4,49
Azot ve sülfür içeriği	%0
pH _{pzc}	7,4

Laboratuvarımızda daha önceki çalışmalarda yıkanmış aktif karbon kumaşının özellikleri belirlenmiş ve bunlar Çizelge 2.1' de verilmiştir (Bayram ve Ayrancı 2009). Aktif karbon kumaşının özgül yüzey alanı oldukça fazladır. Daha çok mikro-gözenek yapısına sahip olan aktif karbon kumaşı esas olarak karbon elementi içermektedir. Bunun yanında az miktarda hidrojen ve oksijen elementi de bulundurmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon için önemli bir parametre olan aktif karbon kumaşının yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu pH (pH_{pzc}) değeri 7,2 olarak bulunmuştur (Bayram ve Ayrancı 2009).

2.2.3. İyon seçici elektrotlar için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması

Metal iyonları için kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında, farklı derişimlerdeki metal iyonlarının 25 mL' lik çözeltileri hazırlanmıştır. Bakır ve kadmiyum çözeltilerinin içerisine 0,5' er mL 5M NaNO₃ ve kurşun çözeltilerine ise 0,5' er mL 5M NaClO₄, iyonik şiddet ayarlayıcı olarak ilave edilmiştir. Sonra her çözeltilinin potansiyel değeri mV olarak ölçülmüş ve bunların log[metal iyonu derişimi] değerine karşı grafiğı çizilerek en iyi doğru denklemi elde edilmiştir. En küçük kareler metodu kullanılarak elde edilmiş bu doğru denklemi de kalibrasyon eşitliğı olarak kullanılmıştır. İyon seçici elektrotların potansiyel değeri, ortamın sıcaklığına bağılı olarak küçük değışimler gösterdiğı için ölçümlerden hemen önce elektrot kalibrasyonları kontrol edilmiştir.

2.2.4. Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

Metal iyonlarının aktif karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon izotermleri kesikli (batch) analiz yöntemi ile belirlenmiştir. 250 mL' lik erlenlere aynı başlangıç derişimine sahip 50 mL' lik adsorbat çözeltileri ve farklı ağırlıkta kesilmiş ve ön yıkama işlemleri uygulanmış kumaş parçaları bırakılarak 30,0 ± 0,5 °C' de 48 saat süreyle çalkalamalı su banyosunda (Nüve ST 402 model) 150 rpm' de dengeye gelmelerine izin verilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, dengeye ulaşan çözeltilerden 25 mL' lik örnekler alınmıştır. Bakır ve kadmiyum çözeltilerinin içlerine 0,5'er mL 5M NaNO₃, kurşun çözeltilerine ise 0,5' er mL 5M NaClO₄, iyonik şiddet ayarlayıcı olarak ilave edilmiş ve iyon seçici elektrotlar yardımıyla potansiyel değerleri ölçülmüştür. Ölçümlere başlamadan hemen önce hazırlanmış kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak çözeltilerin derişimleri belirlenmiştir. Daha sonra aktif karbon kumaşının birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbat miktarı;

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (2.2)$$

eşitliğı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

V = adsorbat çözeltilisinin hacmini (L)

c_o = başlangıç derişimini (mmol. L^{-1})

c_e = denge derişimini (mmol. L^{-1})

m = aktif karbon kumaşının kütlesini (g)

q_e = aktif karbon kumaşının gramı başına adsorplanmış adsorbat miktarını (mmol.g^{-1}) göstermektedir.

2.2.5. Elektrosorpsiyon prosesi için aktif karbon kumaşının uygun potansiyel aralığının belirlenmesi

2001 yılında Ayranci ve Conway'ın yapmış oldukları bir çalışmada, aktif karbon kumaşını deiyonize suda ıslatıp, vakumladıktan sonra bir gece belettiklerinde, bu kumaşın adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasıyla adsorpsiyon hızında artış olduğunu gözlemişlerdir. Bunun aktif karbon kumaşında bulunan özellikle mikro-gözeneklerin uzun ıslatma sürecinde genişlemiş olmasından kaynaklandığını öngörmüşlerdir. Elektrosorpsiyon çalışmaları için tartılan aktif karbon kumaşları, gözenek hacmini artırmak için deiyonize suda ıslatılıp, 1 gece bekletildikten sonra kullanılmıştır.

Elektrosorpsiyon prosesinde potansiyel uygulayarak yüklenmiş aktif karbon kumaşındaki elektrokimyasal değişimleri belirlemek için çalışma elektrodu olarak $18 \pm 0,5$ mg aktif karbon kumaşı, karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrodu, 40 mL' lik konsantrasyonu bilinen adsorbat çözeltisine daldırılmış ve galvanostat/potentiostat cihazına bağlanarak dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. -0,5 V ile 0,5 V potansiyel aralığına kadar 5 mV.s^{-1} tarama hızında, en az 3 tekrarlı olarak elektrotlar arasında uygulanan potansiyele karşılık akımın kaydedildiği voltamogramlarda, elektrot yüzeyinde herhangi bir faradaik reaksiyon olup olmadığı belirlenmiştir.

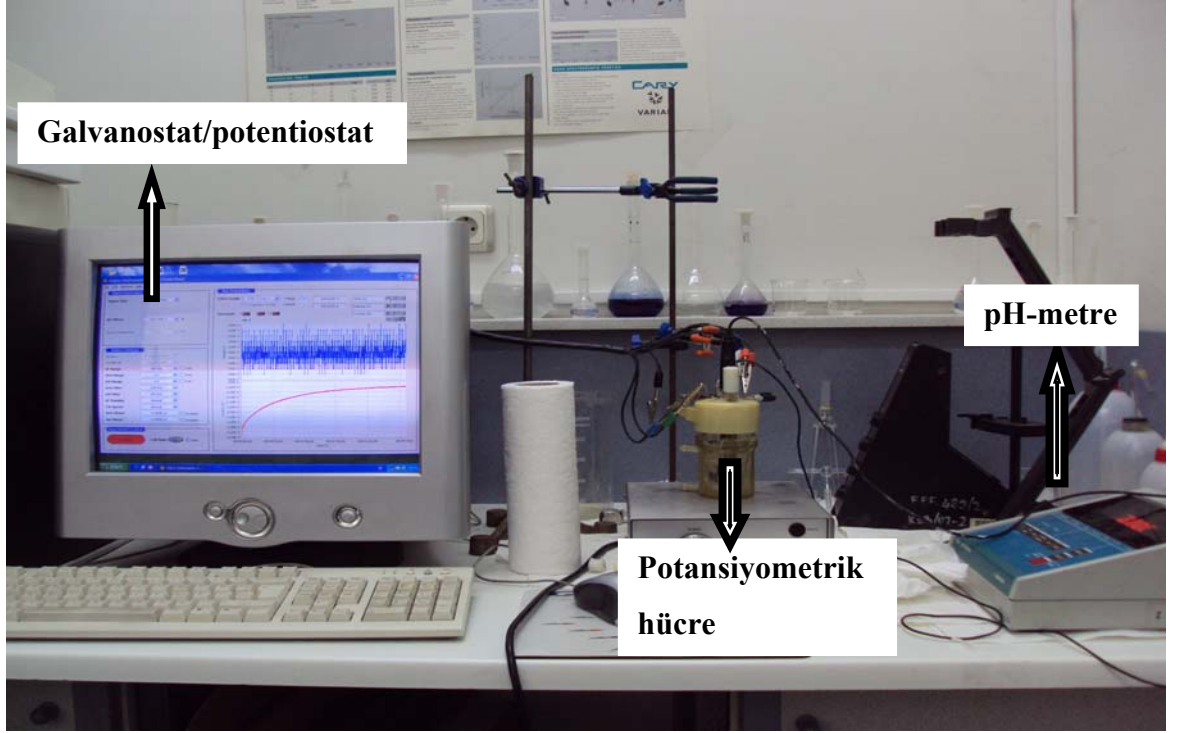
2.2.6. Elektrosorpsiyon çalışmalarının in-situ ve ex-situ takibi

Elektrosorpsiyon işlemiyle çözeltide meydana gelen metal iyonu derişiminin değişimi hem (i) İSE yardımıyla in-situ olarak hem de (ii) ICP-OES yardımıyla ex-situ

olarak belirlenmiştir. Böylece hem analiz metotlarının uyumu hem de elektrosorpsiyon işleminin tekrarlanabilirliğinin test edilmesinin mümkün olacağı düşünülmüştür.

2.2.6.1. Elektrosorpsiyon çalışmasının in-situ olarak İSE ile takibi

In-situ elektrosorpsiyon çalışmasında, potansiyometrik hücre içerisine adsorbat olarak 25 mL 2×10^{-4} M metal iyon çözeltileri konulduktan sonra ortamın iyonik şiddetini ayarlamak için bakır ve kadmiyum çözeltilerine 0,5'er mL 5M NaNO₃, kurşun çözeltilerine ise 0,5'er mL 5M NaClO₄ ilave edilmiştir. Galvanostat/potentiostat cihazına bağlanan referans (Ag/AgCl), çalışma ($18 \pm 0,5$ mg aktif karbon kumaşı) ve karşıt (Pt levha) elektrotlar da bu hücreye daldırılmışlardır. Cihazın yazılımında yer alan kronoamperometri programı çalıştırılarak çalışma elektrodunun yüzeyine farklı potansiyel değerleri (-0,3V, -0,2V, -0,1V) uygulanmıştır. Elektrosorpsiyonla eş zamanlı olarak çözeltideki metal iyonu derişimindeki değişimi gözlemlemek için aynı hücre içerisine iyon seçici elektrot da daldırılmış ve bu elektrot pH-metre cihazına bağlanmıştır (Şekil 2.1). Daha sonra belirli aralıklarla iyon seçici elektrotlar yardımıyla potansiyel okunmuş ve daha önceden hazırlanmış kalibrasyon grafiğinin de kullanılmasıyla çözeltinin derişiminin zamana bağlı olarak değişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle çözeltinin elektrosorpsiyonda dengeye geldiği süre de belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Elektrosorpsiyon çalışmalarının in-situ İSE ile takibi için kurulan düzenek

2.2.6.2. Elektrosorpsiyon çalışmasının ex-sitü olarak ICP-OES ile takibi

Potansiyometrik hücre içinde aynı derişimde metal iyonu çözeltileri hazırlanmış ve farklı potansiyeller uygulanarak (-0,3V, -0,2V, -0,1V) 2 saat süreyle elektrosorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Tüm elektrosorpsiyon işlemlerinde Ag/AgCl referans elektrot olarak $18 \pm 0,5$ mg aktif karbon kumaşı çalışma elektrodu olarak ve Pt levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 25 mL 2×10^{-4} M metal iyonu çözeltisi ise adsorbat olarak kullanılmıştır. Ayrıca aktif karbon kumaşının elektrosorpsiyon işleminde, ortama girişim yapacak iyon salıp salmadığını anlamak için (-0,3V) potansiyel uygulanarak aynı işlem adsorbat olarak sadece deiyonize su kullanarak da tekrarlanmıştır.

Elektrosorpsiyon işleminde platin levha olarak kullanılan karşıt elektrodun polarizasyonu, su moleküllerinin ayrışmasına neden olduğundan dolayı ortamın pH' sı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. 2001 (b) yılında Ayranci ve Conway' ın yapmış oldukları çalışmada, çalışma ve karşıt elektrot olarak aynı miktarda aktif karbon kumaşı kullanıldığında her iki elektrodun yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar

sonucu oluşan H^+ ve OH^- derişimlerinin birbirini nötrleştirmesinden dolayı, pH değişimi olmadığı gözlenmiştir. Aktif karbon kumaşının polarizasyonu sonucu yüzeyde meydana gelebilecek olası reaksiyonlar;



şeklinde ifade edilmiştir. Metal iyonları ortamın pH' sına bağlı olarak farklı formlarda bulunabilirler. Özellikle bazik çözeltilerde metal iyonları hidroksitleri halinde bulunmaktadır. Bunlar çözelti içerisinde çökmeye meyilli olduklarından dolayı adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon teknikleri için istenmeyen bir durum oluştururlar. Bu durumu incelemek için de elektrosorpsiyon işleminde, hem karşıt ve hem çalışma elektrodu olarak eşit miktarda aktif karbon kumaşı kullanılarak, 2 saat süreyle (-0,3V) potansiyel uygulanarak farklı örnekler de hazırlanmıştır. Hazırlanmış tüm numunelerin derişimleri ticari bir şirkette (Doktolab laboratuvarı, Antalya) Perkin-Elmer 2100 DV marka ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi) cihazı ile belirlenmiştir.

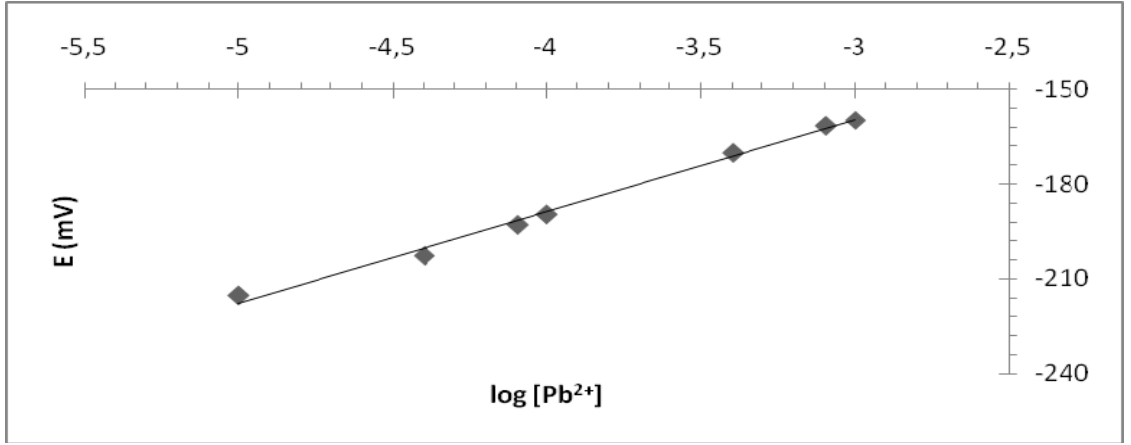
2.2.6.3. Elektrosorpsiyon çalışmasının ex-sitü olarak İSE ile takibi

ICP-OES cihazıyla derişimleri belirlenmiş olan çözeltilerin, iyon seçici elektrotlar kullanılarak tekrar ölçümleri alınmıştır. Bunun için ICP-OES ölçümleri alınmış numunelerin 25'er mL'lik kısımlarına kurşun çözeltileri için 0,5' er mL 5M $NaClO_4$, kadmiyum ve bakır çözeltileri için ise 0,5' er mL $NaNO_3$ ilave edilerek çözeltilerin potansiyel değeri mV olarak iyon seçici elektrotlar yardımıyla ölçülmüştür. Daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon grafikleri yardımıyla da çözeltilerin derişimleri tekrardan belirlenmiştir.

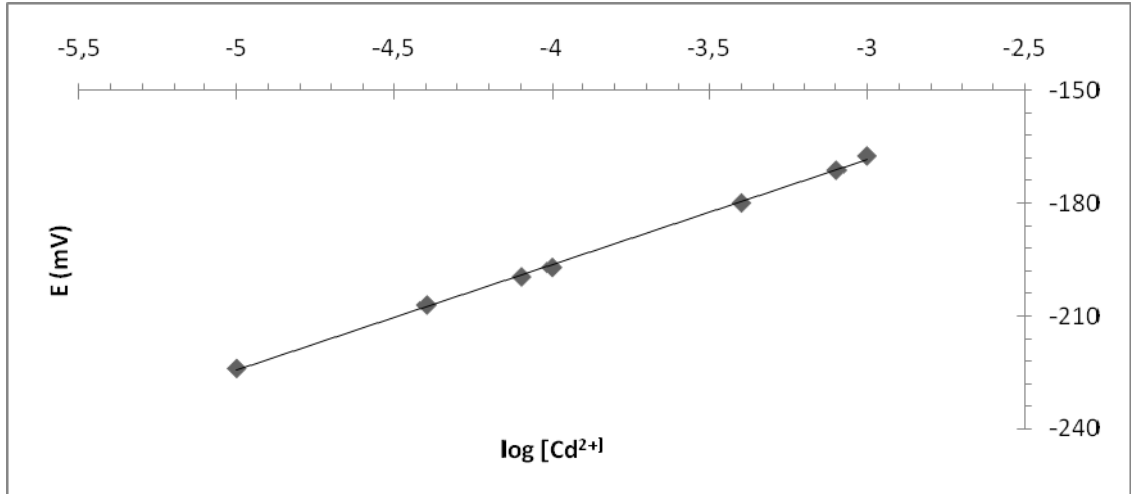
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. İyon Seçici Elektrotların Kalibrasyon Grafikleri

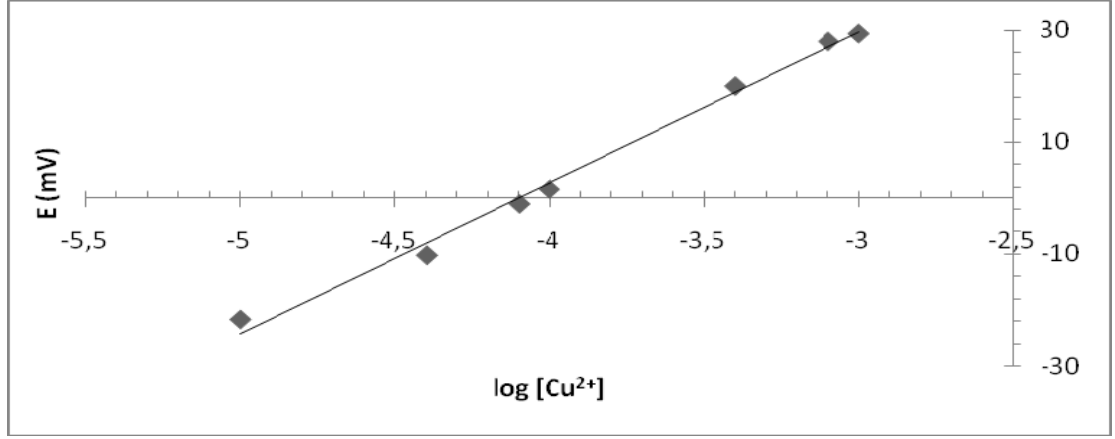
Kurşun, kadmiyum ve bakır iyon seçici elektrotlarının kalibrasyon aralığı 1×10^{-3} ile 1×10^{-5} M arasında 25'er mL' lik 7 farklı derişimde çözelti kullanarak belirlenmiştir. Bu çözeltilerin potansiyel değerleri, seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye doğru sırayla ölçülmüştür. Elde edilen verilerden çizilen kalibrasyon doğruları Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} için sırasıyla Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3' te yer almaktadır.



Şekil 3.1. Kurşun iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu



Şekil 3.2. Kadmiyum iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu



Şekil 3.3. Bakır iyon seçici elektrodun kalibrasyon doğrusu

Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} elektrotları için çizilen kalibrasyon doğru denklemleri sırasıyla,

$$E = 28,876 \log [Pb^{2+}] - 73,249 \quad (3.1)$$

$$E = 28,046 \log [Cd^{2+}] - 84,193 \quad (3.2)$$

$$E = 26,918 \log [Cu^{2+}] + 110,42 \quad (3.3)$$

şeklinde bulunmuştur. Kalibrasyon doğruları, ölçümler derişik çözeltilerden seyreltik çözeltiliye doğru yapılarak da, elde edilmiş ancak doğru parametrelerinin deneysel hata sınırlarında değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca çözeltilerin pH' ları 0,1M HNO₃ ile 4'e ayarlanarak elde edilen kalibrasyon doğrularının da aynı denklemi verdiği bulunmuştur.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının potansiyel adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için adsorpsiyon izotermi türetilmeye çalışılmıştır.

Bölüm 2.2.4' te belirtildiği gibi izotermi, kesikli (batch) analiz yöntemiyle 30, 0 ± 0,5 °C' de 150 rpm' de çalıştırılan çalkalamalı su banyosunda 48 saatlik denge süresi sonunda elde edilmiştir. 50 mL 2x10⁻⁴ M (c₀) adsorbat çözeltisi içerisinde adsorbent olarak farklı kütlelerdeki (m) AKK parçaları konulmuştur. Dengeye geldikten sonra çözeltilerin potansiyel değerleri (E) uygun iyon seçici elektrotlar

kullanılarak belirlenmiş ve analizden hemen önce hazırlanan kalibrasyon grafikleri yardımıyla derişimleri, c_e , hesaplanmıştır. Daha sonra eşitlik 2.2' e göre AKK' nin birim kütlesi başına adsorplanmış katyon miktarı, q_e , hesaplanmıştır. Kullanılan AKK kütleleri, ölçülen potansiyel değerleri ve bunlara karşı gelen derişimler ile hesaplanan q_e değerleri Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Cu^{2+} nin AKK üzerine adsorpsiyon verileri

AKK (mg)	E(mV)	$10^4 \times C(\text{Mol.L}^{-1})$	$q_e(\text{mmol.g}^{-1})$
8	3,2	1,252	0,4677
9	7,1	1,756	0,1354
10	7,6	1,834	0,0829
12	6,7	1,696	0,1266
14	5,3	1,502	0,1778
16	6,8	1,711	0,0903
17	7,9	1,883	0,0345
18	6,8	1,711	0,0803
20	6,0	1,596	0,101
22	6,7	1,696	0,069
24	7,6	1,834	0,0345
25	7,7	1,85	0,03
26	6,1	1,61	0,075

Çizelge 3.2. Cd²⁺ nun AKK üzerine adsorpsiyon verileri

AKK (mg)	E(mV)	10 ⁴ xC(Mol.L ⁻¹)	q _e (mmol.g ⁻¹)
8	-192,3	0,839	0,7254
9	-187,3	1,49	0,2833
10	-187,1	1,525	0,2376
12	-185,9	1,75	0,1042
14	-186,7	1,596	0,1442
16	-185,3	1,875	0,0392
17	-186,9	1,56	0,1294
18	-183,5	2,305	-0,0847
20	-185,1	1,918	0,0204
22	-185,4	1,853	0,0333
24	-186,3	1,671	0,0685
25	-185,1	1,918	0,0163
26	-186	1,73	0,0519

Çizelge 3.3. Pb²⁺ nun AKK üzerine adsorpsiyon verileri

AKK (mg)	E(mV)	10 ⁴ xC(Mol.L ⁻¹)	q _e (mmol.g ⁻¹)
8	-187,6	1,712	0,18
9	-185,9	2,01	-0,0057
10	-184,8	2,231	-0,1153
12	-184,4	2,316	-0,1319
14	-182,9	2,669	-0,239
16	-182,8	2,695	-0,217
17	-183	2,644	-0,1894
18	-184	2,406	-0,1127
20	-184,1	2,383	-0,0958
22	-183,8	2,452	-0,1026
24	-183,4	2,546	-0,1138
25	-183,3	2,57	-0,114
26	-183,9	2,429	-0,0824

Bu çizelgelerdeki veriler incelendiğinde, aynı derişimlerdeki çözeltilerden farklı AKK kütleleri ile gerçekleşen adsorpsiyon sonunda elde edilen q_e değerleri arasındaki farkların çok küçük olduğu, artış veya azalış yönünde bir düzen göstermediği ve hatta ölçülen c_e değerlerindeki hata sınırlarında kaynaklanan değer aralıkları içinde yer aldığı görülmüştür. Buradan da kumaş üzerine, sade adsorpsiyon işlemiyle, çözeltilerden kayde değer bir metal iyonu uzaklaştırılması sağlanamayacağı anlaşılmıştır. Durum böyle olunca, elde edilen verilerden izoterm çizilmesi veya verilen Langmuir, Freundlich veya Tempkin gibi modellere uyarlanması işlemleri de yapılamamıştır.

Adsorpsiyon işleminde kullanılan AKK' nin yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu pH değeri (pH_{pzc}) önceki çalışmalarda 7,4 olarak belirlenmiştir (Bayram ve Ayrancı 2009). AKK'nin yüzey net yükünün, pH_{pzc} değerinin altındaki pH değerlerinde pozitif net yüke, üstündeki değerlerde ise negatif net yüke sahip olduğu bilinmektedir (Moreno-Castilla 2004). Adsorpsiyon izotermi belirlenmeye çalışılan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonları çözeltilerinin pH değeri sırasıyla 6,63; 6,43; 6,03 olarak ölçülmüştür. Tüm metal iyonu çözeltilerinin pH değerinin AKK' nin pH_{pzc} değerinin altında olması, AKK' nin yüzeyinde kısmi olarak pozitif yük yoğunluğu olduğunu gösterir. Bu da pozitif yüklü metal iyonlarının muhtemel elektrostatik itme nedeniyle tutunamadığını düşündürmektedir.

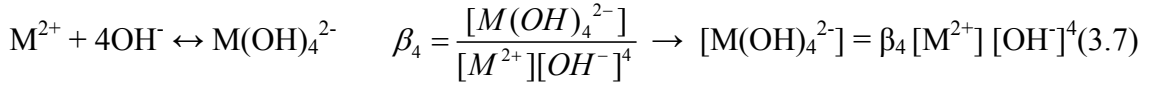
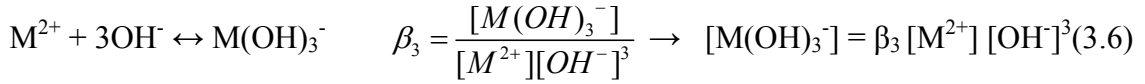
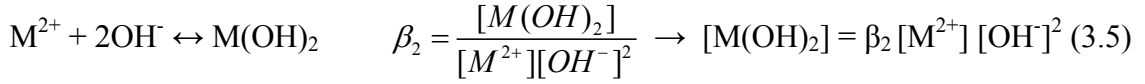
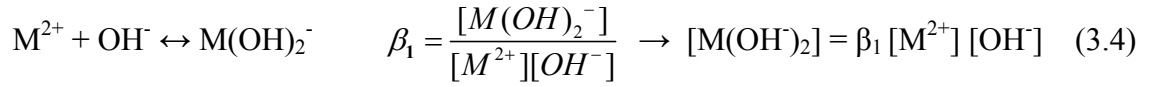
3.3. Elektrosorpsiyon Çalışmaları

Metal iyonlarının AKK üzerine sade adsorpsiyon işlemiyle sulu çözeltilerden kayde değer bir tutunması sağlanamayınca AKK' nin polarizasyonu bu uzaklaştırma işleminde daha verimli sonuçlar elde edileceği düşünölmüştür. Bu amaçla farklı potansiyel değerlerinde elektrosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Metal iyonlarının elektrosorpsiyonu için uygun pH aralıkları

Metal iyonları sulu çözeltilerde ortamın pH' sına bağlı olarak değişik türlerde bulunabilirler. İSE' ların duyarlı olduğu monatomik iyonlar dışındaki türler bu

elektrotların çalışmasına girişim yapabilir. Adsorpsiyon/elektrosorpsiyon esnasında pH değişimleri olabilir ve bunun sonucunda da İSE için girişimci türler ortaya çıkabilir. Ayrıca metal iyonları monatomik olarak değil farklı türlerde de AKK yüzeyine tutunabilir. Bu nedenlerle metal iyonları için tür-pH ilişkisinin bilinmesi önemlidir. Bu ilişki genellikle türlerin bağıl derişimlerinin pH ile değişimini gösteren grafikler halinde verilir. Bağıl derişimi simgeleyen “ α ” değerleri, denge sabiti eşitlikleri kullanılarak şu şekilde elde edilmektedir:



Ortamdaki türlerin toplam derişimini gösteren c_M değeri şöyle ifade edilir;

$$c_M = [M^{2+}] + [M(OH)_2^-] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3^-] + [M(OH)_4^{2-}] \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7’ de elde edilen veriler 3.8’ de yerine konulduğunda;

$$c_M = [M^{2+}] + \beta_1 [M^{2+}] [OH^-] + \beta_2 [M^{2+}] [OH^-]^2 + \beta_3 [M^{2+}] [OH^-]^3 + \beta_4 [M^{2+}] [OH^-]^4 \quad (3.9)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik şu şekilde sadeleştirilir:

$$c_M = [M^{2+}] (1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4) \quad (3.10)$$

Burada ($1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4$) “D” ile gösterilirse eşitlik,

$$c_M = [M^{2+}] D \quad (3.11)$$

olur. Ortamdaki türün, toplam türlerin derişimine oranı olarak gösterilen α değeri her tür için şöyle hesaplanmaktadır;

$$\alpha_0 = \frac{[M^{2+}]}{C_M} = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]D} = \frac{1}{D} \quad (3.12)$$

$$\alpha_1 = \frac{[M(\text{OH})_2^-]}{C_M} = \frac{[M^{2+}]\beta_1[\text{OH}^-]}{[M^{2+}]D} = \frac{\beta_1[\text{OH}^-]}{D} \quad (3.13)$$

$$\alpha_2 = \frac{[M(\text{OH})_2]}{C_M} = \frac{[M^{2+}]\beta_2[\text{OH}^-]^2}{[M^{2+}]D} = \frac{\beta_2[\text{OH}^-]^2}{D} \quad (3.14)$$

$$\alpha_3 = \frac{[M(\text{OH})_3^-]}{C_M} = \frac{[M^{2+}]\beta_3[\text{OH}^-]^3}{[M^{2+}]D} = \frac{\beta_3[\text{OH}^-]^3}{D} \quad (3.15)$$

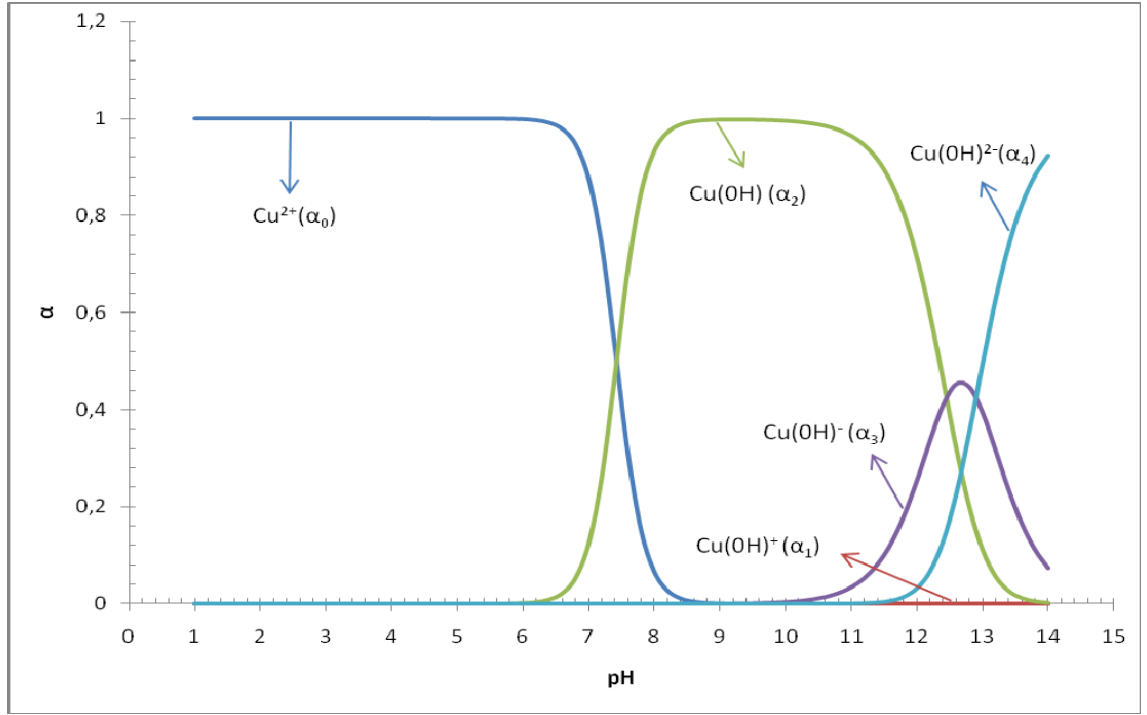
$$\alpha_4 = \frac{[M(\text{OH})_4^{2-}]}{C_M} = \frac{[M^{2+}]\beta_4[\text{OH}^-]^4}{[M^{2+}]D} = \frac{\beta_4[\text{OH}^-]^4}{D} \quad (3.16)$$

Çalışılan 3 katyona ait “ α ” değerlerinin hesaplanması için gerekli olan denge sabitleri (β) IUPAC veritabanından elde edilmiş ve Çizelge 3.4’ te verilmiştir.

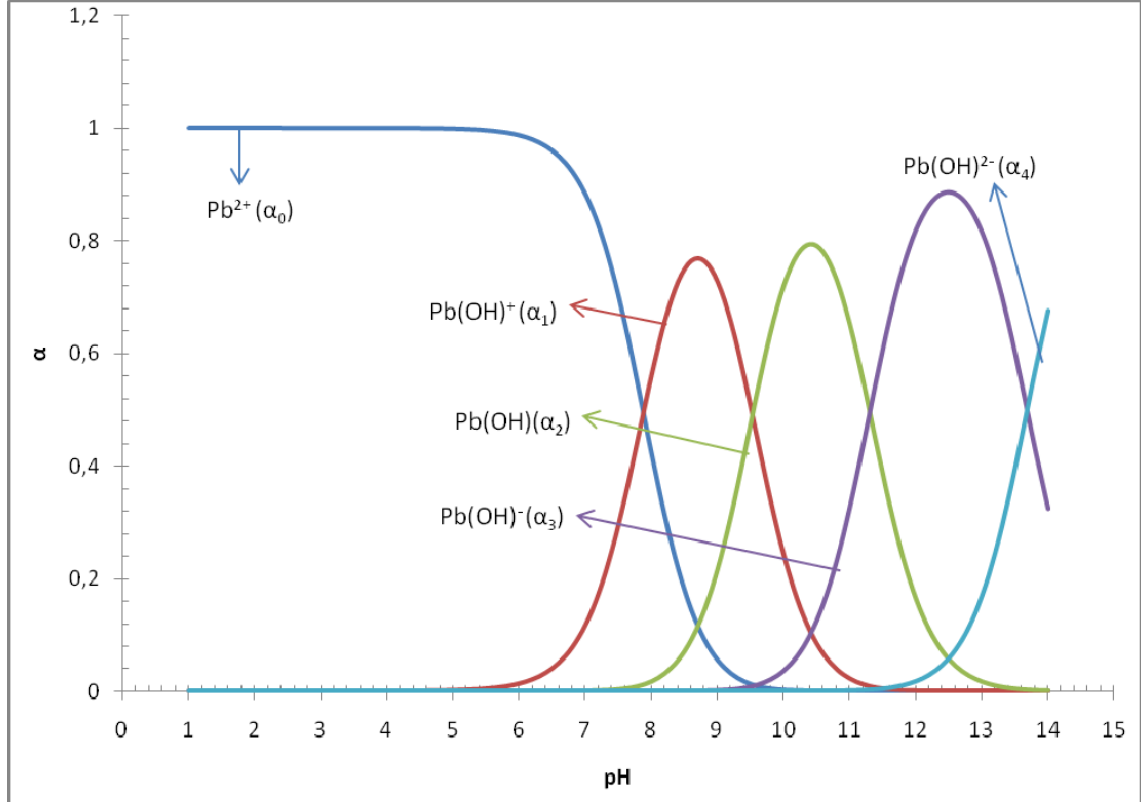
Çizelge 3.4. Metal iyonlarına ait β sabitleri (IUPAC stability constants database 2000)

Metal iyonları	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$
Cu^{2+}	-7,49	13,15	14,7	15,8
Pb^{2+}	6,125	10,6	13,3	13,62
Cd^{2+}	-10,25	7,75	-33,01	9,7

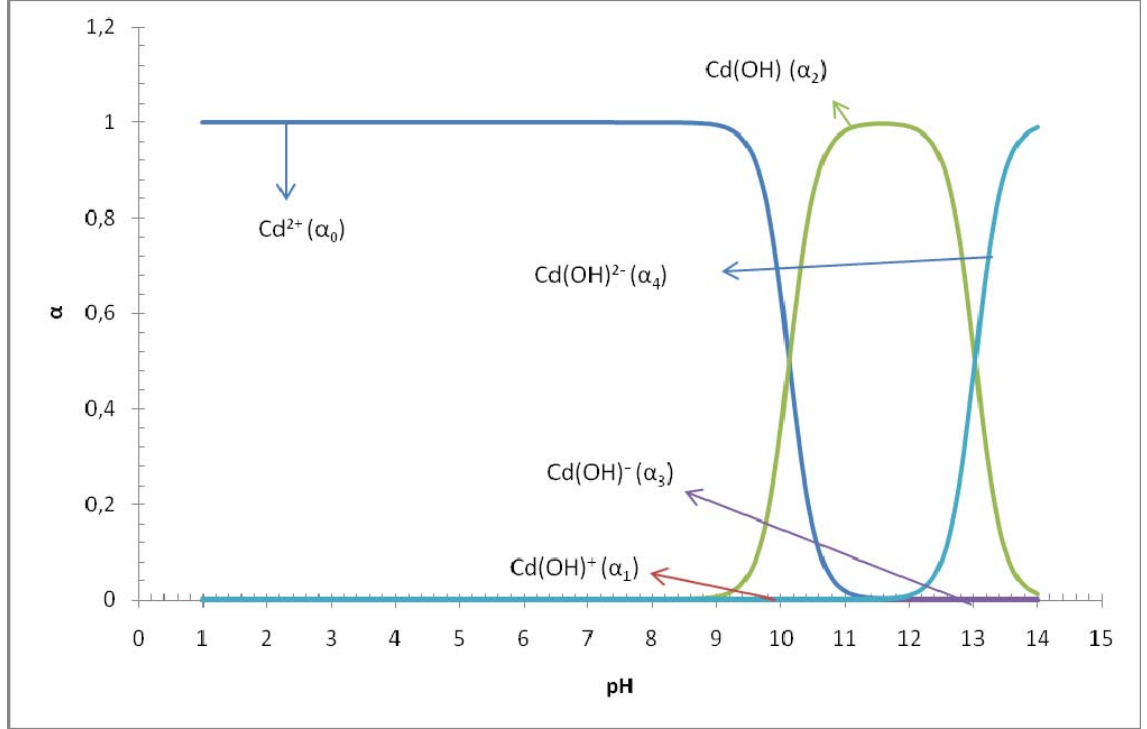
Bakır, kurşun ve kadmiyumun sulu çözeltilerinde bulunan türlerin bağıl derişimlerine karşı pH grafikleri sırasıyla Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6’ da verilmiştir.



Şekil 3.4. Sulu bakır çözeltisindeki türlerin bağıl derişiminin pH ile değişimi



Şekil 3.5. Sulu kurşun çözeltisindeki türlerin bağıl derişiminin pH ile değişimi



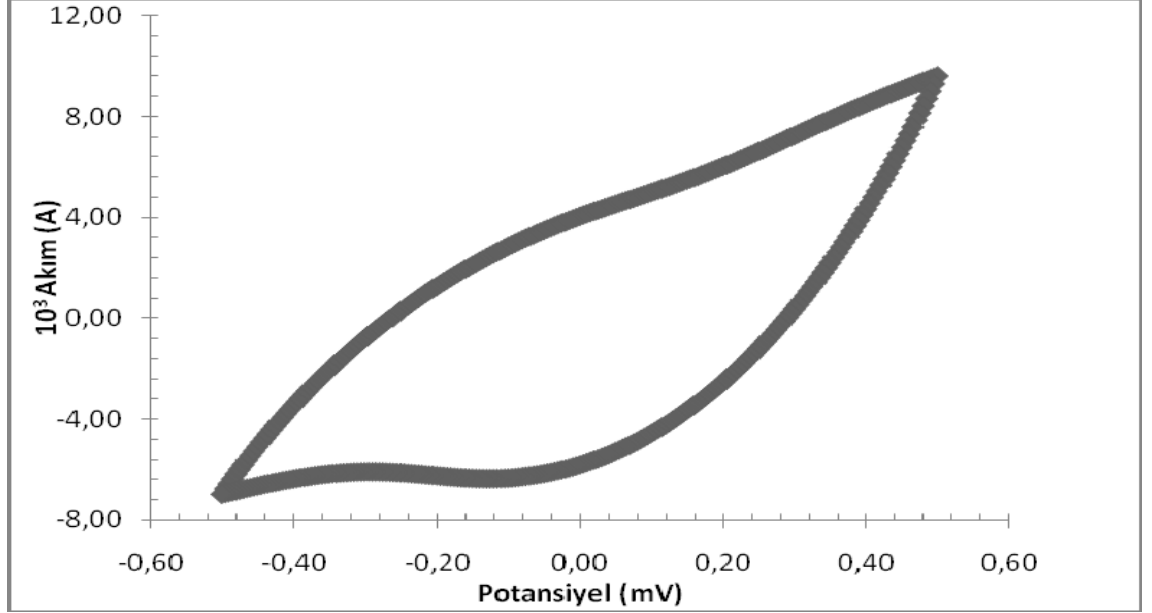
Şekil 3.6. Sulu kadmiyum çözeltisindeki türün bağıl derişiminin pH ile değişimi

Elde edilen grafikler incelendiğinde, metal iyonlarıyla çalışırken ortamın pH'ının bakır iyonları için pH 6' yı, kurşun iyonları için pH 5' i, kadmiyum iyonları için ise pH 8' i geçmemesi durumunda iyonların tek atomlu olduğu görülebilir. Belirtilen değerlerden daha yüksek pH' larda çalışılması, ortamda metallerin kompleks iyonlar halinde bulunmasına sebep olabilir. Bu durumda bu iyonların iyon seçici elektrotlarla analizi güçleşir. Ayrıca Kçç' lardan yapılan hesaplamalardan Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının hidroksitleri halinde çökebilecekleri maksimum pH değerleri sırasıyla 8,30; 6,19 ve 8,18 olarak bulunmuştur.

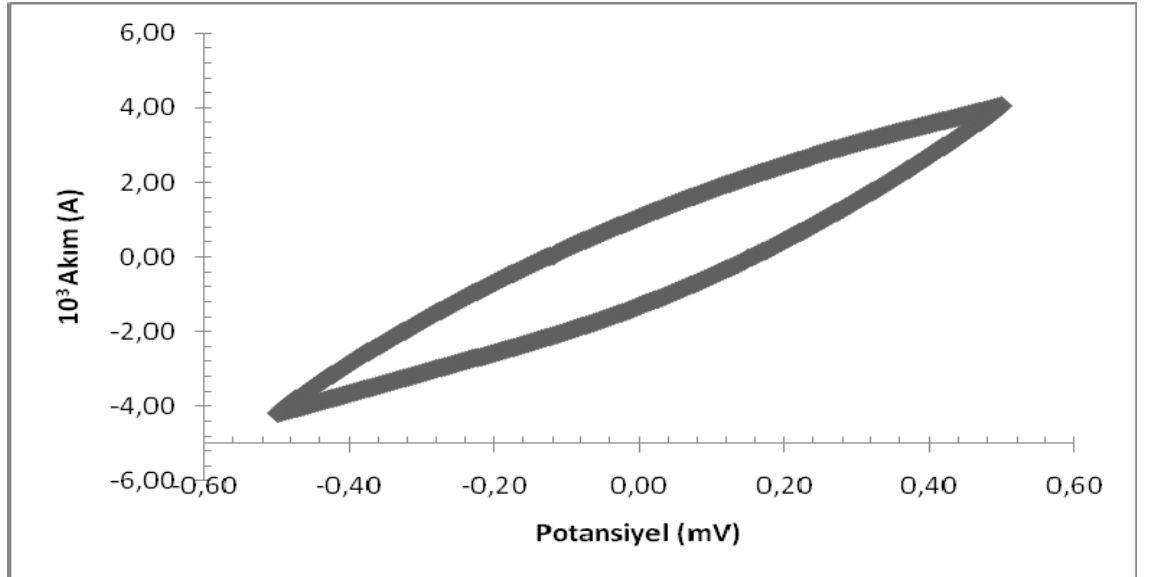
3.3.2. Aktif karbon kumaşının uygun potansiyel aralığının belirlenmesi

Aktif karbon kumaşın polarizasyonu sonucu yüzeyinde elektrokimyasal olarak bir değişimin olup olmadığını anlamak için bölüm 2.2.5' te belirtilen yöntemle göre ($5mV.s^{-1}$ tarama hızında en az 3 tekrarlı olarak) metal çözeltileri içinde dönüşümlü

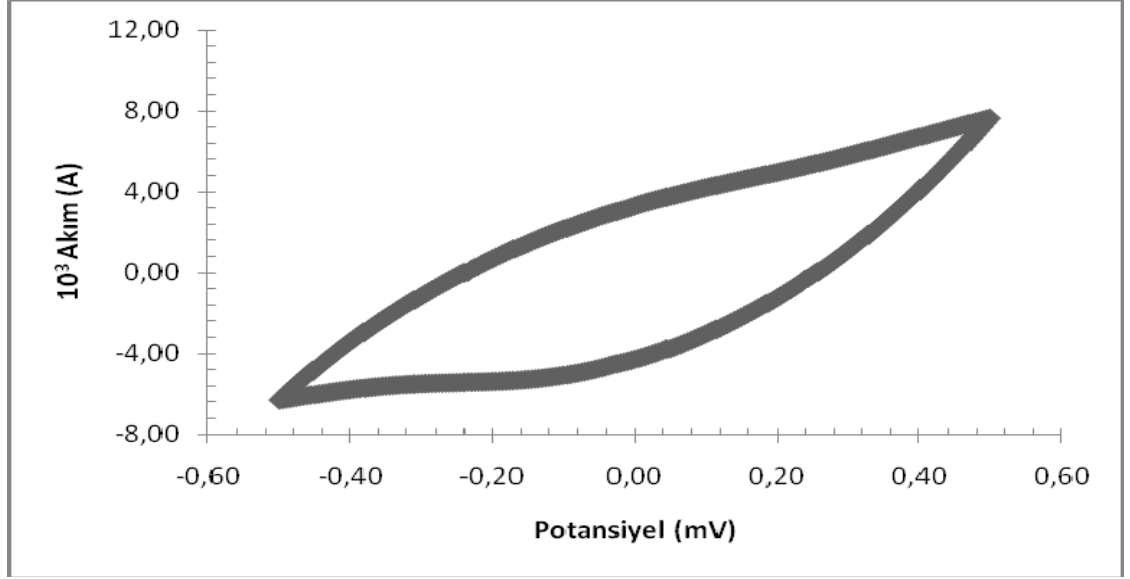
voltamogramlar alınmıştır. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} çözeltileri için sırasıyla Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9' da verilen voltamogramların potansiyel aralıkları $-0,5V'$ dan $+0,5V'$ a kadardır.



Şekil 3.7. Kurşun çözeltileri için dönüşümlü voltamogram



Şekil 3.8. Kadmiyum çözeltileri için dönüşümlü voltamogram



Şekil 3.9. Bakır çözeltisi için dönüşümlü voltamogram

Çalışılan tüm metal iyonu çözeltileri için elde edilen voltamogramlar incelendiğinde herhangi bir pik gözlenmemektedir. Sonuçta uygulanan potansiyel aralığında AKK' nin yüzeyinde herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmediği yani faradaik bir reaksiyonun gerçekleşmediği söylenebilir.

3.4. Elektrosorpsiyon Çalışmalarının İn-situ Olarak İSE ile Takibi

Bu çalışmada bölüm 2.2.6.1' de anlatılan şekilde hazırlanan metal iyonu çözeltileri Şekil 2.1' de gösterilen düzeneğe yerleştirilmiştir. Daha sonra galvanostat/potentiostat cihazının yazılımında yer alan kronoamperometri programı çalıştırılarak AKK elektrodunun farklı negatif potansiyellerde (-0,3V, -0,2V, -0,1V) polarizasyonu ile elektrosorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Elektrosorpsiyonla eş zamanlı olarak adsorbatın derişimindeki değişim hücreye uygun iyon seçici elektrotlar daldırılarak takip edilmeye çalışılmıştır.

Tüm elektrosorpsiyon çalışmalarında katodik potansiyel değerleriyle çalışılmasının tercih nedeni, elektrot yüzeyini negatif yükleyerek pozitif yüklü metal iyonlarıyla elektrostatik çekim sağlanmasıdır. Ayrıca laboratuvarımızda daha önce yapılan tamponlanmamış çözeltiden elektrosorpsiyon işlemlerinde, elektrot yüzeyine negatif potansiyel uygulanmasıyla çözeltilerin pH' sında azalma, pozitif potansiyel uygulanmasıyla da çözeltilerin pH' sında artış olduğu saptanmıştır (Bayram ve Ayrancı

2010). Anodik yükleme sonucunda AKK elektrodun yüzeyinde meydana gelen olası reaksiyonlar,



şeklinde gösterilmiştir. Katodik polarizasyon sonucu ise suyun AKK elektrodunda indirgenmesiyle,

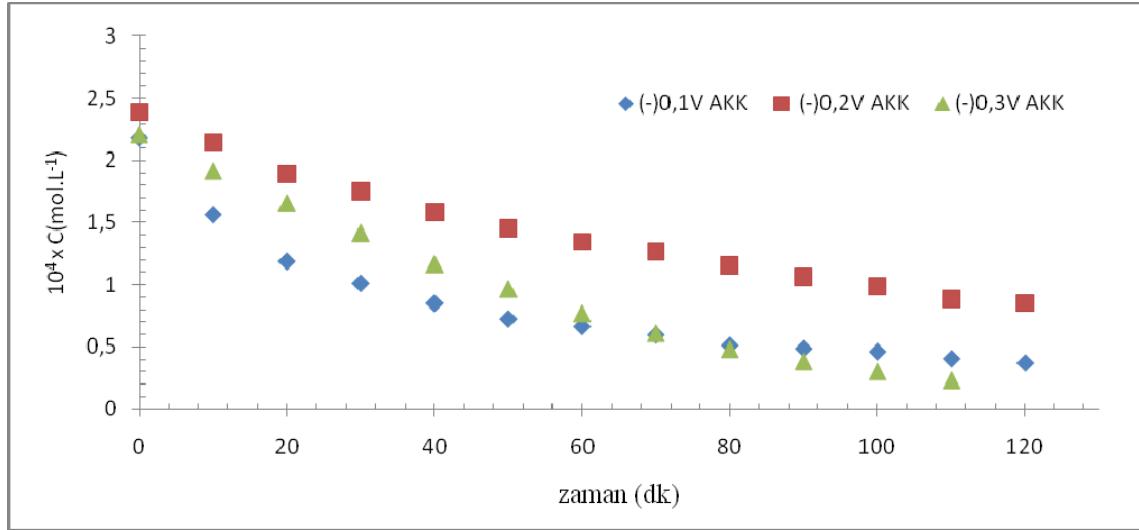


reaksiyonunun gerçekleştiği önerilmiştir (Bayram ve Ayrancı 2010). Anodik potansiyel uygulanması sonucu AKK elektrodunda meydana gelen H^+ iyonları (3.17-3.19) elektriksel çift tabakada tutulurken karşıt elektrotta (platin) meydana gelecek OH^- iyonları çözeltinin pH'ında artış meydana getirir. Bu durumda metal iyonlarının hidroksitler halinde çökmesi veya hidroksit grubu içeren kompleks iyonlara dönüşmesi olasıdır. Bu elektrosorpsiyon işleminde, adsorbat çözeltilerinin derişiminin monatomik iyonduyarlı olan iyon seçici elektrotlarla takip edilmesinde hataya da yol açabilir. Diğer taraftan katodik potansiyel uygulamasında AKK elektrodunda meydana gelen OH^- iyonları (3.21) elektriksel çift tabakada kalırken, karşıt elektrotta meydana gelecek H^+ iyonları çözeltinin asidik kalmasını sağlamaktadır. Bu durumda hem yüzey negatif yüklenmekte hem de çökelmeye sebep olacak pH'lara ulaşılmamaktadır. Bu nedenlerle elektrot yüzeyine negatif potansiyel değerlerinin uygulanması tercih edilmiştir.

3.4.1. Bakır elektrosorpsiyonunun in-situ olarak İSE ile takibi

Bu çalışmada, 25 mL 2×10^{-4} M bakır çözeltisine 0,5 mL 5 M $NaNO_3$ ilave edilip, içerisinde referans (Ag/AgCl), çalışma ($18 \pm 0,5$ mg aktif karbon kumaşı) ve karşıt (Pt levha) elektrotlar daldırılarak oluşturulan potansiyometrik hücreye, galvanostat/potentiostat cihazı yardımıyla 2 saat süreyle -0,3V, -0,2V veya -0,1V

potansiyel uygulanmıştır. Gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemleri sırasında her 10 dakikada bir iyon seçici elektrot yardımıyla Cu^{2+} iyonu derişimindeki değişiklik kaydedilmiştir. Böylece Cu^{2+} iyon derişimine karşı zaman verileri elde edilmiştir. Sulu bakır çözeltilerinin başlangıç pH' sı 6,40, -0,1V, -0,2V ve -0,3V potansiyel uygulayarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemi sonundaki pH değerleri de sırasıyla; 3,78; 3,85 ve 3,62 olarak ölçülmüştür. AKK elektrodunun negatif polarizasyonu Cu^{2+} iyonlarını çekmek için uygun ortam sağlarken, ortamın pH' sının asidik bölgeye kayması bakır iyonlarının hidroksitler halinde çökmemesini engellemektedir. Tüm bu elektrosorpsiyon çalışmaları süresince Cu^{2+} iyonu derişiminin değişimi Şekil 3.10' da verilmiştir.



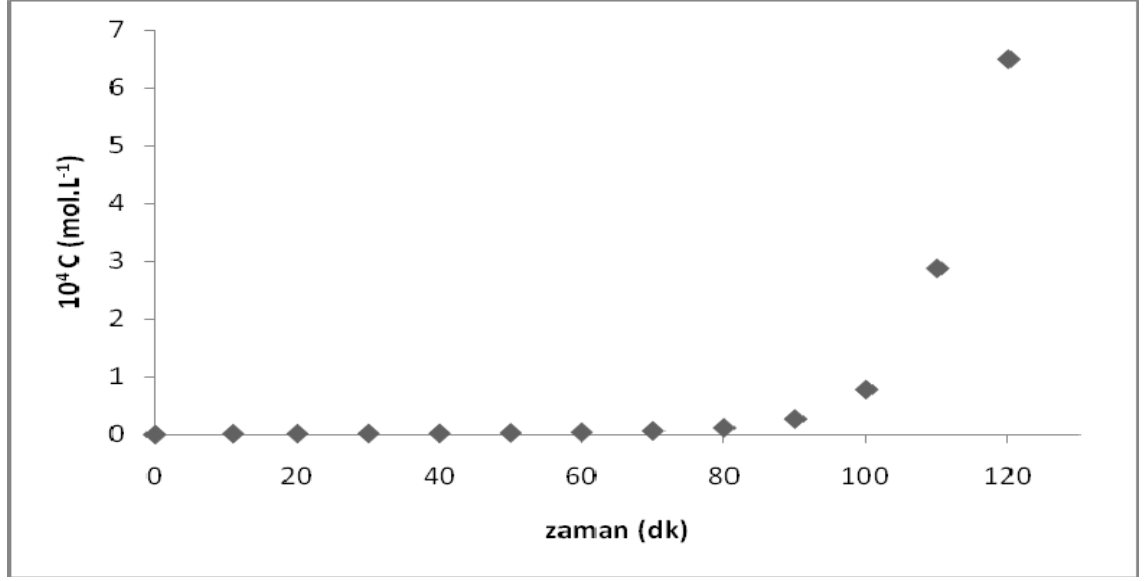
Şekil 3.10. Farklı potansiyeller uygulanarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemleri sırasında Cu^{2+} iyonu derişiminin zamanla değişimi

Bölüm 3.2' deki adsorpsiyon izotermi denemelerinde Cu^{2+} iyonunun kayda değer bir adsorpsiyon yapmadığı belirlenmişti. Burada elektrosorpsiyon yöntemiyle çözeltideki Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir gelişme sağlandığı görülmektedir. Uzaklaştırmanın, uygulanan potansiyelle düzgün bir değişim göstermediği ancak elektrosorpsiyon işlemi sonunda en çok Cu^{2+} iyonu uzaklaştırmanın -0,3V potansiyel uygulamasıyla gerçekleştiği görülmektedir. 2 saatlik işlem sonunda Cu^{2+} iyonu derişiminin azalmasının iyice yavaşladığı dolayısıyla hemen hemen dengeye ulaşıldığı da anlaşılmaktadır.

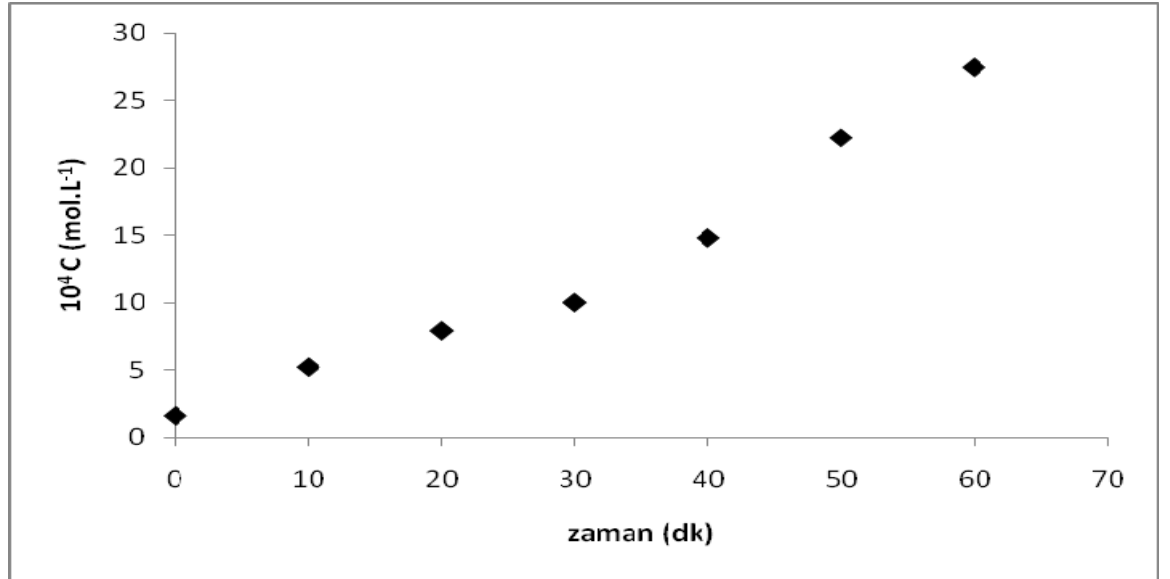
Literatürde yer alan çalışmalarda HNO₃ ile modifikasyon sonucu aktif karbon kumaşının yüzeyinde karboksilik asit, aldehit ve hidroksit gruplarının sayısının artmasıyla metal iyonlarının yüzeye tutunmasının geliştirilebildiği bilinmektedir (Rangel-Mendez vd 2002 ve Stafiej vd 2007). Çözeltilerden Cu²⁺ iyonu uzaklaştırmada daha fazla gelişme sağlamak amacıyla elektrosorpsiyon işlemi laboratuvarlarımızda daha önceden HNO₃ ile modifiye edilmiş AKK kullanılarak da tekrarlanmıştır. Modifiye edilmemiş AKK ile yapılan uzaklaştırmaya göre daha ileri bir gelişme sağlanamamıştır.

3.4.2. Kadmiyum ve kurşun elektrosorpsiyonunun in-situ olarak İSE ile takibi

Bölüm 3.4.1' de açıklanan sulu bakır çözeltileri için yapılan çalışma, kadmiyum ve kurşun çözeltileri için de tekrarlanmıştır. Kadmiyum ve kurşun çözeltileri için -0,3V potansiyel değerinde gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemi sırasında, bu iyonların derişim değışimleri Şekil 3.11 ve 3.12' de verilmiştir. Kadmiyum ve kurşun çözeltileri için elektrosorpsiyon işlemine başlamadan önce pH sırasıyla; 7,21 ve 6,78 olarak ve bitiminde de 4,14 ve 4,03 olarak ölçülmüştür. Her iki grafikte de zamana bağı olarak ortamdaki türlerin derişimlerinin beklenmedik bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu da elektrosorpsiyon sırasında Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması bir yana, miktarlarının daha da arttığı anlamına gelmektedir. Bu artış için tek kaynak AKK olabilir. Ancak AKK' nin çok dikkatli ve kontrollü bir şekilde önceden yıkanıp kurutulmuş olması bu olasılığı elimine etmektedir. Bu durumda hem elektrosorpsiyon işlemi için sisteme potansiyel uygulanmasının hem de Cd²⁺ ve Pb²⁺ İSE' leriyle potansiyometrik ölçümün eş zamanlı olarak aynı hücre içinde gerçekleştirilmesinin, potansiyometrik ölçüme girişim yaptığı, bunun da beklenmedik derişim artışı şeklinde ortaya çıktığı düşünölmektedir. Benzeri bir girişimin, doğal olarak bir önceki bölümde verilen Cu²⁺ elektrosorpsiyonunu da etkilemiş olabileceği göz ardı edilmemektedir. Bu nedenlerden dolayı Cd²⁺, Pb²⁺ ve hatta Cu²⁺ ile ilgili elektrosorpsiyon sonuçları üzerinde daha fazla yorum yapmak yerine, bu iyon analizlerinin elektrosorpsiyon sırasında in-situ olarak İSE ile değilde, elektrosorpsiyon sonunda ex-situ olarak ICP-OES ile gerçekleştirilmesi tercih edilmiştir. Bununla ilgili çalışmalar ve sonuçları bir sonraki alt bölümde verilmiştir.



Şekil 3.11. -0,3V potansiyel uygulayarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işleminde Cd²⁺ iyonu derişiminin zamanla değişimi



Şekil 3.12. -0,3V potansiyel uygulayarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işleminde Pb²⁺ iyonu derişiminin zamanla değişimi

3.5. Metal İyonu Elektrosorpsiyonunun Ex-situ ICP-OES ile Takibi

Elektrosorpsiyonun in-sitü olarak İSE ile takibi işleminde özellikle Cd²⁺ ve Pb²⁺ çözeltilerinin derişimlerinde artış gözlenmişti (bölüm 3.4.2). AKK' nin çok dikkatli ve kontrollü olarak yıkanmış olmasına rağmen polarizasyonun etkisiyle ortama en azından

Cu^{2+} , Pb^{2+} veya Cd^{2+} iyonları salmasını test etmek amacıyla, AKK saf su içinde -0,3V da iki saat süreyle polarize edilmiş ve çözelti ICP-OES ile bu iyonlar için analiz edilmiştir. Analiz sonucunda çözeltide Pb^{2+} ve Cd^{2+} a hiç rastlanmazken eser miktarda ($4,1 \times 10^{-6}$ M) Cu^{2+} saptanmıştır. Bu kadar küçük bir miktar, ölçüm hatası veya bir şekilde kontaminasyondan kaynaklanabilir ve in-sitü İSE ölçümlerindeki artışa sebep olacak düzeyden çok uzaktır.

Metal iyonu çözeltilerinden AKK üzerine elektrosorpsiyonun ex-sitü olarak ICP-OES ile takibi çalışmalarında 2×10^{-4} M derişimde hazırlanan sulu metal iyonu çözeltilerinin önce ICP-OES cihazıyla derişimleri doğrulanmış ve cihazla ölçülen değerler Çizelge 3.5' de verilmiştir.

Çizelge 3.5. ICP-OES cihazıyla belirlenen çözeltilerin başlangıç derişimleri ve ölçümlerin alındığı dalga boyu değerleri

<i>Başlangıç derişimleri</i>	$10^4 \times \text{Mol.L}^{-1}$	<i>Dalga boyu (λ_{nm})</i>
Cu^{2+}	2,014	327.793
Cd^{2+}	2,16	228.802
Pb^{2+}	1,931	220.353

Metal iyonu çözeltilerinden elektrosorpsiyon iki şekilde gerçekleştirilmiştir. İlkinde elektrolitik hücrede karşıt elektrot olarak platin levha kullanılmıştır. Platin levha karşıt elektrodu kullanımında AKK' nin negatif polarizasyonu yanında platin levhanın pozitif polarizasyona uğraması ve bu iki elektrodun yüzey alanları arasında büyük fark olması nedeniyle çözeltinin pH' sının değiştiği ancak platin levha yerine karşıt elektrot olarak da (çalışma elektroduyla aynı yüzeye sahip) AKK kullanıldığında pH da bir değişme olmadığı daha önce Ayrancı ve Conway tarafından bildirilmiştir (Ayrancı ve Conway 2001b). Böylesi bir pH değişimini önlemek amacıyla elektrosorpsiyon işlemleri karşıt elektrot olarak platin levha yerine, çalışma elektroduyla aynı yüzeye sahip, AKK kullanılarak da gerçekleştirilmiştir.

Karşıt elektrot platin levha olduğu durumda elektrosorpsiyon işlemleri -0,1V, -0,2V ve -0,3V da 2 saat süreyle gerçekleştirildikten sonra, çözeltilerde ex-sitü ICP-OES ile belirlenen metal iyonu derişimleri Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Her üç potansiyelde de çalışılan üç metal iyonunun elektrosorpsiyon miktarlarının $Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ sırasında arttığı ve her üç metal iyonu için de elektrosorpsiyon miktarının artan negatif potansiyelle arttığı net bir şekilde görülmektedir. -0,1V' daki polarizasyonun Cd^{2+} un elektrosorpsiyonunu hemen hemen hiç sağlayamadığı derişiminin $2,16 \times 10^{-4}$ M' dan sadece $1,98 \times 10^{-4}$ M' a inmesinden anlaşılmaktadır. Ancak polarizasyon potansiyeli -0,3V olduğunda tatmin edici olmasa da kayda değer bir elektrosorpsiyon gerçekleştiği görülmektedir. Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarında ise en düşük değerli negatif polarizasyonda bile önemli derecede elektrosorpsiyon olmakta ve negatif potansiyel -0,3V' a kadar arttırıldıkça elektrosorpsiyon miktarı da artmaktadır. Negatif potansiyelin artmasıyla elektrosorpsiyondaki artış elektrostatik çekim gücünün artmasından kaynaklanmaktadır. Üç metal iyonunun elektrosorpsiyon sıralamasının iyon çapı, hidrasyon küresi büyüklüğü, iyon kütlesi veya koordinasyon sayısı gibi faktörlerin herhangi biriyle açıklamasının mümkün olmadığı ve muhtemelen bu faktörlerin kompleks bir kombinasyonu ile belirlendiği anlaşılmaktadır.

Karşit elektrodun da AKK' den oluşması durumunda elektrosorpsiyon işlemleri, platin karşı elektrot uygulamasında en etkili metal iyonu uzaklaştırmasını sağlayan -0,3V polarizasyonda 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası çözeltilerde ex-sitü ICP-OES ile belirlenen metal iyonu derişimleri Çizelge 3.6' nın son kolonunda verilmiştir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarında aynı potansiyelde platin levha karşı elektroduyla elde edilen uzaklaştırmaya göre biraz gelişme sağlanırken, Pb^{2+} iyonu için tersi bir durum söz konusudur. AKK karşı elektrodu kullanıldığında meydana gelen bu değişikliklerin sistematik olarak tek bir nedenle açıklanması mümkün görülmemektedir. Cu^{2+} iyonu için elektrosorpsiyon sonundaki pH değerlerinin 6,44 (Çizelge 3.6) olması ve pH 6' nın üzerinde Cu^{2+} iyonunun yüksüz $Cu(OH)$ şekilde bulunabilmesi (Şekil 3.4) nedeniyle az da olsa karşı elektrot tarafından da çekilmesi söz konusu olabilir. Cd^{2+} ve Pb^{2+} için benzeri bir durum söz konusu olmadığı halde elektrosorsiyonda biri için artış (Cd^{2+}) diğeri için azalış (Pb^{2+}) gözlenmesinin açıklanması oldukça güçtür.

İSE ile metal iyonu derişimi ölçümlerinin ICP-OES ile ölçümlerle karşılaştırılması amacıyla; elektrosorpsiyon sonrası ex-sitü olarak ICP-OES ile metal

iyonu derişimleri belirlenen (Çizelge 3.6) çözeltilerden kalan örnekler İSE ile de analiz edilmiştir. Cu^{2+} çözeltileri için iki ölçüm sonuçları arasında mükemmel yakın bir uyum sağlanmasına karşın, Cd^{2+} ve Pb^{2+} çözeltilerinde yüzde 40' a varan farklılıklar saptanmıştır. İSE ile olan ölçümlerde elektrodun sadece monatomik iyonla duyarlı olması, sıcaklık farklılıklarının etken olması, buna karşın metal iyonları çözeltide her ne türde olursa olsun ICP-OES ile yapılan ölçümlerde monatomik iyonla dönüştürülmesi ve çözelti sıcaklığının bu ölçümlerde önemli olmaması gibi nedenlerle ICP-OES ile elde edilen sonuçların daha doğru olduğu düşünülmektedir. Bu metotla elde edilen sonuçların daha tutarlı ve açıklanabilir olması da bunu doğrulamaktadır.

4. SONUÇ

- Metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasının amaçlandığı bu çalışmada, AKK üzerine adsorpsiyon işleminin başarılı olmadığı saptanmıştır. İzoterm verileri elde edilirken farklı denge derişimlerinde q_e değerlerindeki farkların çok küçük olması ve düzenli olmaması bu sonuca ulaşılmasında etken olmuştur.
- Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} İSE' lar, bu iyonların monatomik şekline duyarlı olduğundan, bu iyonların hangi pH değerlerinde monatomik olduğu saptanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla bu metal iyonlarının değişik türlerinin bağıl derişimlerinin pH ile değışim grafikleri türetilmiştir. Bakır iyonları için pH 6' nın, kurşun iyonları için pH 5' in, kadmiyum iyonları için ise pH 8' in altında bu iyonların monatomik şekilde olduğu bulunmuştur. Ayrıca $K_{çç}$ ' ye dayalı hesaplamalardan Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının hidroksitleri halinde çökmemesi için sırasıyla pH değerlerinin 8,30; 6,19 ve 8,18' i geçmemesi gerektiğı bulunmuştur.
- Elektrosorpsiyon çalışmasında aktif karbon kumaşının yüzeyinde herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için metal iyonları çözeltileri varlığında AKK' nin dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Tüm metal iyonları için elektrosorpsiyon sırasında -0,5V ile +0,5V arasındaki potansiyel değerlerinde AKK' nin yüzeyinde faradaik bir reaksiyon gerçekleşmediğı saptanmıştır.
- İn-situ İSE analiziyle gerçekleştirilen elektrosorpsiyon çalışmasında Cu^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemine kısmen bir gelişme sağlandığı izlenmiştir.
- Elektrosorpsiyonun in-sitü olarak İSE ile takibinde, Cd^{2+} ve Pb^{2+} çözeltilerinin derişimlerinde artış gözlenmiştir. İSE' la potansiyometrik ölçümün elektrosorpsiyonla eş zamanlı olarak aynı hücre içinde yapılmasının, İSE

çalışmasına girişim şeklinde yansıdığı düşünölmüş ve bunun beklenmedik derişim artışına neden olduğu önerilmiştir.

- AKK' nin polarizasyon sonucu ortama Cu^{2+} , Pb^{2+} veya Cd^{2+} iyonları bırakıp bırakmadığını test etmek amacıyla sadece çözücü varlığında elektrosorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve çözelti ICP-OES ile bu iyonlar için analiz edilmiştir. Sonuçta önemsiz kabul edilebilecek miktarda Cu^{2+} a rastlanmıştır. Ancak bu küçük miktarın gözlenen yüksek derişimin değerin açıklayabilecek düzeyden çok uzak olduğu görölmüştür.
- Elektrosorpsiyon sonrası ex-situ olarak ICP-OES cihazıyla analiz edilen metal iyonları çözeltilerinin, elektrosorpsiyon miktarlarının $\text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ sırasında arttığı ve her üç metal iyonu için de elektrosorpsiyon miktarının artan negatif potansiyelle arttığı gözlenmiştir.
- Elektrosorpsiyon işlemleri sonucu ICP-OES ile analiz edilen adsorbat çözeltilerinin derişimleri, İSE ile de belirlenmiş ve özellikle Cu^{2+} çözeltileri için uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ancak Cd^{2+} ve Pb^{2+} çözeltilerinde göz ardı edilemeyecek farklılıklar saptanmıştır. İSE' lerin sadece monatomik iyonlara duyarlı olması ve bu elektrotlarla yapılan ölçümlerin ortamın sıcaklığına göre farklılık göstermesi göz önünde bulundurulduğunda ICP-OES ile elde edilen sonuçların daha doğru olduğu sonucuna varılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- AFKHAMİ, A., MADRAKİAN, T., AMİNİ, A., KARİMİ, Z. 2008. Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 408–412.
- AVŞAR, E. 1979. Kobalt (II), mangan (II) ve demir (III) azotür komplekslerinin ardışık oluşumunun potansiyometrik yöntemle incelenmesi. Doçentlik tezi, İ.T.Ü., İstanbul, s.s: 126.
- AYRANCI, E. and CONWAY, B.E. 2001 (a). Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513: 100-110.
- AYRANCI, E., CONWAY B.E. 2001 (b). Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 257-266.
- AYRANCI, E., HODA N. 2004. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 57: 755–762.
- BAUP, S., JAFFERE, D., WOLBERT, D., LAPHANCHE, A., 2000. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption* 6, 219-228.
- BAYRAM, E., AYRANCI E. 2010. Investigation of changes in properties of activated carbon cloth upon polarization and of electrosorption of the dye basic blue-7. *Carbon*, 48 (6): 1718-1730.
- BAYRAM, E., AYRANCI, E. 2010. A systematic study on the changes in properties of an activated carbon cloth upon polarization. *Electrochimica Acta* (in press).
- BAYRAM, E., HODA, N., AYRANCI E. 2009. Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3): 459-1466.
- BRASQUET, C.F., KADIRVELU K., CLOÏREC P.L. 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon* 40: 2387-2392.

- CAMPOS, C., SNOEYINK, V.L., MARINAS, B., BAUDIN, I., LAINE, J.M., 2000. Atrazine removal by powdered activated carbon in a flocculation blanket reactor. *Water Research*, 34:4070-4080.
- CASTELLAN, G.W. 1983. *Physical Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, Third edition, pp 429-430.
- CAUDLE, D.D., TUCKER, J.H., COOPER, J.L., ARNOLD, B.B., Papastamatakis, A. 1966. Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes, research and development progress Report 188, U.S. Department of the Interior.
- CONWAY, B.E., AYRANCI, E. 2001. Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513: 100-110.
- CRISPONIA, G.C., NURCHIA, V.M.C., FANNIB, D., GEROSAB, C., NEMOLATOB, S., FAAB, G.C., 2010. Review Copper-related diseases: From chemistry to molecular pathology. *Coordination Chemistry Reviews* 254: 876–889.
- DABROWSKI, A. 2001. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.
- DIASA, J.M., MARIA, C.M. FERRAZA, A., ALMEIDA, M.F., UTRILLAB, J.R., POLOB, M.S. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85: 833–846.
- DUMAN, O. 2007. Yüzey aktif maddeler ve metal iyonlarının sulu çözeltilerden yüksek özgül yüzeyli karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılması, doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, ss: 151.
- FOO, K.Y., HAMEED, B.H. 2009. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3): 552-559.
- GAO, X., LIU, S., ZHANG, Y., LUO, Z., NI, M., CEN, K. 2011. Adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon at low temperature. *Fuel Processing Technology*, 92 (1): 139-146.
- GRIMM, J., BESSARABOV D., and SANDERSON, R. 1998. Review of Electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115: 285-294.

- GUO, X., ZHANG, S., SHAN, X. 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 134–142.
http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- HUANG, C.C., SU, Y.J. 2009. Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 477-483.
- IUPAC stability constants database (SC-Database), Royal Society of Chemistry, Academic software. 2000 and references therein.
- JOHNSON, A.M., VENOLIA, A.W., NEWMAN, J., WILBOURNE, R.G., WONG, C.M., GILLAM, W.S., JOHNSON, S., HOROWITZ, R.H. 1970. The electrosorb process for desalination water, R&D Progress Report 516 (USDI Publication 200 056), Office of Saline Water: Washington, DC, 1970.
- Lİ, Y., DİNG, J., LUAN, Z., Dİ, Z., ZHU, Y., XU, C., WU, D. and WEİ, B. 2003. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41: 2787-2792.
- MİSHRA, P.C., PATEL R.K. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 319-325.
- MONK, P.S.M. 2005. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, John Wiley & Sons LTD, pp: 60-83, Manchester Metropolitan University, Manchester, UK.
- MORENO-CASTİLLA, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42: 83-94.
- ÖZTEKİN, B.T., 2009. Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu,. 2009, Celal Bayar Üniversitesi, 96 ss.
- ÖZTÜRK, N. 2004. Grafitin yüzey modifikasyonu ve modifiye grafitin iyon seçici elektrot davranışının incelenmesi, Ankara Üniversitesi, 71 ss.
- PARK, S.J., PARK, B.J., RYU, S.K. 1999. Elektrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr (IV) adsorption. *Carbon*, 37: 1223-1226.
- RANGEL-MENDEZ, J.R., STREAT, M. 2002. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research*, 36: 1244-1252.

- SARIKAYA, Y. 2005. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, genişletilmiş 6. baskı, 633ss.
- SKOOG, D.A., LEARY, J.J., 1971. Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, Fourth edition, pp: 233-237, United States of America.
- SKOOG, H.N. 1998. Enstrümental Analiz, Bilim yayıncılık, ss: 602- 610.
- SKOOG, W.H., 1991. Analitik kimya temelleri 1, Bilim yayıncılık, 7.baskı, ss: ek 5.
- SMITH, J.M. 1981. Chemical engineering kinetics, McGraw-Hill Company, Third edition, pp 310-314.
- STAFIEJ, A., PYRZYNSKA, K. 2007. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. Separation and Purification Technology, 58: 49–52.
- TOFIGHY, M.A., MOHAMMADI, T., 2011. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheet. Journal of Hazardous Materials, 185: 140–147.
- WANG, J. 1948. Analytical Electrochemistry, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Third edition, pp :165-194, United States of America.
- WILLARD, H.H., MERRITT, J.L.L., DEAN, J.A., SETTLE, J.F.A. 1988. Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth, Inc., Seventh Edition, pp 282-283, United States of America.
- WORLD Health Organization International Standards for Drinking Water, WHO, Geneva 1971
- WU, C.H., 2007. Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu^{2+} onto as-produced and modified carbon nanotubes. Journal of Colloid and Interface Science, 311: 338–346.
- YAN, G. and VIRARAPHAVAN, T. 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. Water Research, 37: 4486–4496.
- YANG, M., HUBBLE, J., LOCKETT, A.D., RATHBONE, R.R. 1997. Thermal monitoring of phenoxyacid herbicide adsorption granular activated carbon. Water Research, 31: 2356-2362.

6. EKLER

Ek-1 İyon seçici elektrotların kalibrasyonu için kullanılan çözeltilerin bileşimleri ve ölçülen potansiyel değerleri

Çözelti bileşimi (25 mL)	E (mV)
$1 \times 10^{-5} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-215,1
$4 \times 10^{-5} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-202,6
$8 \times 10^{-5} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-192,9
$1 \times 10^{-4} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-189,6
$4 \times 10^{-4} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-170,2
$8 \times 10^{-4} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-161,7
$1 \times 10^{-3} \text{M Pb}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaClO}_4$	-160

Çözelti bileşimi (25 mL)	E (mV)
$1 \times 10^{-5} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-224
$4 \times 10^{-5} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-207,1
$8 \times 10^{-5} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-199,6
$1 \times 10^{-4} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-197,1
$4 \times 10^{-4} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-179,9
$8 \times 10^{-4} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-171,2
$1 \times 10^{-3} \text{M Cd}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-167,4

Çözelti bileşimi (25 mL)	E (mV)
$1 \times 10^{-5} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-21,7
$4 \times 10^{-5} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-10,2
$8 \times 10^{-5} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	-1
$1 \times 10^{-4} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	1,6
$4 \times 10^{-4} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	20,1
$8 \times 10^{-4} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	28,1
$1 \times 10^{-3} \text{M Cu}^{2+} + 0,5 \text{mL } 5 \text{M NaNO}_3$	29,5

ÖZGEÇMİŞ

Zeliha GÖKDAI 1985 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Eylül 2008 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Şubat 2009'da Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek lisans öğrenimi de yatay geçiş yaparak burada sürdürdü. Aralık 2010 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma görevlisi olarak naklen atandı. Halen bu görevi sürdürmektedir.