

**TC  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YARIŞMALI ADSORPLANAN BENZER YAPIDAKİ ORGANİK  
MADDELERİN SPEKTROSKOPİK ANALİZİ VE  
KİMYADA ADSORPSİYON MODELLEMESİ**

**DOĞAN DOĞAN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA  
Ağustos 2008**

Tezin Başlığı : **Yarışmalı Adsorplanan Benzer Yapıdaki Organik Maddelerin Spektroskopik Analizi ve Kimyada Adsorpsiyon Modellemesi**

Tezi Hazırlayan : **Doğan DOĞAN**

Sınav Tarihi : 01 Ağustos 2008

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Bayram DEMİRCİ

İnönü Üniversitesi



Doç. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

Uludağ Üniversitesi



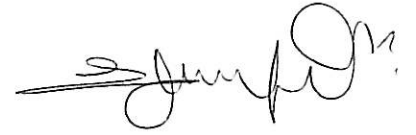
Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

Mersin Üniversitesi



Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU

İnönü Üniversitesi



Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU

İnönü Üniversitesi



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.Ali ŞAHİN

Enstitü Müdürü

## Onur Sözü

Doktora Tezi olarak sunduđum “**Yarıřmalđ Adsorplanan Benzer Yapıdaki Organik Maddelerin Spektroskopik Analizi ve Kimyada Adsorpsiyon Modellemesi**” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđını ve yararlandıđım bűtűn kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bűlűműnde yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

  
Doğan DOĞAN

*Kızım Belinsu'ya*

# ÖZET

Doktora Tezi

## YARIŞMALI ADSORPLANAN BENZER YAPIDAKİ ORGANİK MADDELERİN SPEKTROSKOPİK ANALİZİ VE KİMYADA ADSORPSİYON MODELLEMESİ

Doğan DOĞAN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

177+xiv sayfa

2008

Danışman: Doç. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

Benzer yapıdaki kimyasal maddelerin bir arada buldukları ortamlarda fizikokimyasal davranışlarının incelenmesi ve yapısal özelliklerine bağlı yöntemlerle analizlerinin yapılması genellikle kimyanın temel sorunlarından birisini oluşturur. Çeşitli endüstriyel ortamlarda bir arada bulunmaları kaçınılmaz olan bazı aromatik aminlerin GAC yüzeyinde yarışmalı adsorpsiyonlarını ve spektroskopik yöntemlerle karışım içerisinde analizlenebilirliklerini göstermek, bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. Kimyasal bağ yapılarının benzerliği nedeniyle UV-VIS Spektrumları da büyük ölçüde benzer olan bu bileşiklerin türev spektroskopik yöntemlerle nicel analizi, kromatografik yöntemlerin alternatifi olarak düşünülmelidir. Çalışmanın ikincil amacı olarak, GAC üzerinde kesikli bir sistemde aromatik amin bileşiklerinin adsorpsiyonuna ve bu sırada birbirleriyle yarışmalarına, benzen halkasına bağlı fonksiyonel grupların türü (–OH ve –NH<sub>2</sub>) ve halkadaki konumlarının etkisi sistematik olarak ortaya konmaya çalışılmıştır. Ayrıca, yarışmalı adsorpsiyon konusunun kimya eğitiminde daha iyi anlaşılması için renkli bir canlandırmanın hazırlanması, çalışmanın eğitimsel boyuttaki amacını oluşturmaktadır.

DeneySEL çalışmalarda, öncelikle temel karşılaştırma maddesi olarak ele alınan anilin ve diğer aromatik amin bileşiklerinin sulu çözeltilerindeki spektroskopik incelemeleri ve tek başlarına iken GAC üzerindeki adsorpsiyonları araştırılmıştır. Daha sonra, ikili karışımlarından spektroskopik olarak analizlenebilecekleri gösterilmiş ve adsorpsiyonları üzerindeki antagonistik etki sistematik olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları mevcut modellere göre değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, anilin/aminofenol ve anilin/fenilendiamin ikili karışımlarında bulunan bileşenlerin, genellikle sıfırdan kesme türev spektroskopisi yöntemiyle iyi bir doğruluk ve kesinlikle analizlenebileceğini göstermiştir. İncelenen bileşenler için çalışılan derişim aralığı (% 0,3 g/V - % 0,8 g/V) olarak seçilmiş ve adsorban/çözletici oranı 1 g GAC/50 mL olarak belirlenmiştir. Çalışmalar, doğrudan sulu çözeltilerinde veya çözünürlüğü sağlamak için pH 1 deki asidik çözeltilerinde yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Granüler Aktif Karbon, Yarışmalı Adsorpsiyon, Anilin, Aminofenoller, Fenilendiaminler, Türev Spektroskopisi, Adsorpsiyon Modelleri

## ABSTRACT

PhD. Thesis

### SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPETITIVELY ADSORBED SIMILAR ORGANIC SUBSTANCES AND ADSORPTION MODELLING IN CHEMISTRY

Doğan DOĞAN

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

177+xiv pages

2008

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

Investigation of physicochemical behaviours and analysis of similar structured organic compounds with techniques related to their structural properties from the media that they exist all together, make generally one of the basic problems of chemistry. To show their competitive adsorption on GAC surface and analysis with spectroscopic methods in mixtures of some of the aromatic amines which are unavoidably exist in various industrial media is the main intent of this study. The quantitative analysis of these compounds which have very similar UV-VIS spectra due to their similar chemical bond characteristics with derivative spectroscopic methods should be considered as an alternate to the chromatographic methods. As the secondary intent of the study, it was tried to put forward systematically the effects of types and position of functional groups ( $-OH$  and  $-NH_2$ ) attached to the benzene ring on the competitive adsorption of aromatic amines on GAC in a batch system. Furthermore, preparing a colourful animation for the competitive adsorption issue to be better understood in chemical education constitutes the educational intent of the study.

In the experimental studies, primarily, spectroscopic investigations and individual adsorption of the main reference substance, aniline, and other aromatic amine compounds on GAC from their individual aqueous solutions were researched. Then, the spectroscopic analyzability of these compounds from their binary mixtures were shown and the antagonistic effect on their adsorption was systematically investigated. Adsorption studies were evaluated according to the well-known models.

The results showed that the components that are present in anilin/aminophenol and anilin/phenylenediame binary mixtures can be analysed generally with zero-crossing derivative spectroscopy method with a good accuracy and precision. The worked concentration range for the investigated compounds was selected as 0,3 % - 0,8 % (w/v), and the adsorbat/solution ratio was determined as 1 g GAC/50 mL. The studies were made directly in their aqueous solutions or in their acidic solutions at pH 1 to obtain the solubility, and the results were presented comparatively.

**KEYWORDS:** Granular Activated Carbon, Competitive Adsorption, Aniline, Aminophenols, Phenylenediamines, Derivative Spectroscopy, Adsorption Models

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçimini ve planlanmasını yaparak, gerek deneysel gerekse teorik çalışmalarımın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren çok değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR'e,

Çalışmalarım sırasında beni her yönden destekleyen Bölüm Başkanım sayın Prof. Dr. Bayram DEMİRCİ'ye,

Öneri ve desteklerinden dolayı sayın Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU'ya,

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini gördüğüm tüm dost ve arkadaşlarıma,

Bana her konuda destek olan sevgili eşim Arş. Grv. Eylem EROĞLU DOĞAN'a,

Ayrıca bu çalışmaya 2006/23 nolu proje ile destek veren İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığına,

teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
	<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
	<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>iii</b>
	<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
	<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>vii</b>
	<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>1.</b>	<b>GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR BİLGİSİ.....</b>	<b>5</b>
2.1.	Analitik Kimyada Ayırma ve Zenginleştirme Teknikleri.....	5
2.1.1.	Kristallendirme.....	6
2.1.2.	Damıtma, Süblimleştirme ve Buharlaştırma .....	6
2.1.3.	Seçimli Çöktürme ve Birlikte Çöktürme .....	7
2.1.4.	Özütleme .....	8
2.1.5.	Adsorpsiyon.....	9
2.1.6.	İyon Değişirme .....	9
2.1.7.	Elektroforetik Ayrılma .....	10
2.1.8.	Elektrokimyasal Biriktirme ile Ayırma .....	11
2.1.9.	Isıl Ayırma (Termal Desorpsiyon) ve Zenginleştirme.....	11
2.2.	Adsorpsiyon Kuramı .....	12
2.2.1.	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon .....	13
2.2.2.	Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler .....	15
2.2.3.	Adsorpsiyon Hızı, Kapasitesi ve Verimi .....	18
2.2.4.	Adsorpsiyon Mekanizmaları .....	20
2.2.5.	Adsorbanlar.....	21
2.2.6.	Adsorpsiyon Dengesi ve Denge Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	25
2.2.6.1.	Çözeltiden Adsorpsiyonda İzoterm Tipleri .....	25
2.2.6.2.	Tek Bileşenli Sistemlerde Denge Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	27
2.2.6.3.	Çok Bileşenli Sistemlerde Denge Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	30
2.2.7.	Adsorpsiyon Uygulama Çeşitleri .....	33
2.3.	Anilin ve Bazı Türevleri .....	34
2.3.1.	Anilin .....	34
2.3.2.	Aminofenoller .....	37
2.3.3.	Fenilendiaminler.....	40
2.3.4.	Anilin, Aminofenol ve Fenilendiaminlerin Analizi.....	42
2.4.	UV-VIS Spektroskopisi .....	43
2.4.1.	Türev Spektroskopisi.....	48
2.5.	Bilgisayar Canlandırmalarının (Animasyonlarının) Kimya Eğitimindeki Yeri .....	54
<b>3.</b>	<b>MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>56</b>
3.1.	Materyal .....	56
3.1.1.	Çalışmada Kullanılan Adsorban Materyal ve Kimyasal Maddeler .....	56
3.1.2.	Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Diğer Donanımlar .....	57
3.2.	Yöntem .....	58
3.2.1.	Adsorpsiyon Öncesi Yapılan Spektroskopik Analizler .....	59
3.2.2.	Adsorpsiyon Çalışmaları .....	60
3.2.3.	Adsorpsiyon Sonrası Yapılan Spektroskopik Analizler .....	60
3.2.4.	Yarışmalı Adsorpsiyon Canlandırma Modeli Hazırlanması .....	61
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>

4.1.	Anilin Analizi ve GAC üzerinde Adsorpsiyonu .....	62
4.1.1.	Anilin UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	62
4.1.2.	Adsorban Miktarının Optimizasyonu .....	65
4.1.3.	Adsorpsiyon Süresinin Optimizasyonu .....	68
4.1.4.	Çözelti pH'sinin Optimizasyonu .....	69
4.1.5.	Anilin'in GAC üzerinde Adsorpsiyonunun Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi .....	71
4.1.5.1.	Doğal pH de Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	71
4.1.5.2.	pH 1 de Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi.....	73
4.2.	Anilin Türevleri ile Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Adsorpsiyon ve Analiz Çalışmaları .....	76
4.2.1.	Aminofenollerle Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Çalışmalar .....	76
4.2.1.1.	3-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .	76
4.2.1.2.	pH 1 deki 3-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	80
4.2.1.3.	pH 1 deki 2-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi.....	84
4.2.1.4.	pH 1 deki 4-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	88
4.2.2.	Fenilendiaminlerle Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Çalışmalar .....	92
4.2.2.1.	1,2-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	92
4.2.2.2.	1,3-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	96
4.2.2.3.	1,4-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi .....	99
4.3.	Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar .....	104
4.3.1.	Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	104
4.3.2.	Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun Araştırılması .....	108
4.3.3.	pH 1 deki Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	113
4.3.4.	pH 1 deki Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun Araştırılması .....	117
4.4.	pH 1 de Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar ....	121
4.4.1.	Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	121
4.4.2.	Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi .....	126
4.5.	pH 1 de Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar ....	128
4.5.1.	Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	128
4.5.2.	Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi .....	132
4.6.	Anilin/1,2 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar .....	135
4.6.1.	Anilin/1,2 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	135
4.6.2.	Anilin/1,2-Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun Araştırılması .....	139

4.7.	Anilin/1,3 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar .....	144
4.7.1.	Anilin/1,3 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	144
4.7.2.	Anilin/1,3-Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi .....	147
4.8.	Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar .....	150
4.8.1.	Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi .....	150
4.8.2.	Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi .....	154
4.9.	Kimya Eğitiminde Kullanılmak Üzere “Yarışmalı Adsorpsiyon Canlandırma (Animasyon) Programının” Geliştirilmesi .....	157
5.	<b>SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>159</b>
6.	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>165</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>177</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	İki bileşenli bir adsorptif gaz (Adsorptif 1, Adsorptif 2), adsorplanan gaz molekülleri (adsorbatlar) ve katı bir adsorban fazından oluşan denge adsorpsiyon sistemi .....	13
Şekil 2.2.	Hidrojen molekülleri (H <sub>2</sub> ) ve atomlarının (H) bir metal adsorban yüzeyine yakalaşırken potansiyel enerji eğrileri .....	15
Şekil 2.3.	Çözüldüden adsorpsiyonda karşılaşılan değişik izoterm tipleri .....	26
Şekil 2.4.	Amino grubunun tepkimeleri .....	35
Şekil 2.5.	Aromatik halkanın tepkimeleri .....	35
Şekil 2.6.	2-Aminofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu.....	37
Şekil 2.7.	Çözelti pH'sine bağlı olarak aminofenollerin bulunabildiği durumlar	39
Şekil 2.8.	Soğurum pozisyonunda ve şiddetinde kaymalar .....	46
Şekil 2.9	Basit bir Gauss pikinin 1-4. türev spektrumları .....	50
Şekil 2.10.	Örtüşen iki Gauss pikinin 1-4. türev spektrumları .....	50
Şekil 2.11.	Türev derecesinin (sıfırıncı, ikinci ve dördüncü) eşit genlik ve 1:3 oranında bant genişliğine sahip çakışan iki Gauss bandının (X ve Y) bağıl genlikleri üzerindeki etkisi .....	52
Şekil 2.12.	Eğri halindeki bir zemin sinyalinin orijinal spektrum üzerindeki etkisinin türev tekniği ile azaltılması .....	52
Şekil 2.13.	Türev spektroskopisinde genliklerin grafiksel ölçümünde kullanılan yöntemler: (p) pik-pik yöntemi; (t) pik-tanjant yöntemi; (z) pik-zemin yöntemi.....	53
Şekil 2.14.	Türev almada sıfırdan kesme (zero-crossing) yöntemi .....	53
Şekil 2.15.	Kimyasal bir tepkimeyi açıklamada kullanılan üç düzey .....	55
Şekil 3.1.	Kesikli adsorpsiyon düzeneği .....	58
Şekil 4.1.	Sulu çözeltisinde % 1 (g/V) lik anilin doğal pH sinde 800 kat seyreltilerek alınan UV spektrumu .....	63
Şekil 4.2.	Anilin sulu çözeltilerinin doğal pH'sindeki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	64
Şekil 4.3.	Sulu çözeltisinde % 1 (g/V) lik anilin pH 1 de 800 kat seyreltilerek alınan UV spektrumu .....	64
Şekil 4.4.	pH 1 de sulu çözeltisindeki % 1 (g/V) lik anilin 202,5±0,2 nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	65
Şekil 4.5.	50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisine eklenen GAC miktarına karşı 280,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri .....	67
Şekil 4.6.	50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisine eklenen GAC miktarına karşı 229,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri .....	67
Şekil 4.7.	% 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için sabit adsorban oranı (2 g/50 mL örnek) ile zamana karşı 280,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri .....	68
Şekil 4.8.	% 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için sabit adsorban oranı (2 g/50 mL örnek) ile zamana karşı 229,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri .....	69
Şekil 4.9.	% 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin pH'sının değişimine karşı 280,6±0,2 nm de optimum şartlarda (adsorban oranı = 2 g/50 mL örnek ve adsorpsiyon süresi =2 saat) elde edilen düzeltilmiş soğurum değerleri	70
Şekil 4.10.	% 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin pH'sının değişimine karşı 229,6±0,2 nm de optimum şartlarda (adsorban oranı = 2 g/50 mL örnek ve adsorpsiyon süresi =2 saat) elde edilen düzeltilmiş soğurum değerleri	70

Şekil 4.11	Anilinin doğal pH sinde ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	71
Şekil 4.12	Anilin adsorpsiyonunda, doğal pH’inde adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.13	Anilinin pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	74
Şekil 4.14	Anilin adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi.....	75
Şekil 4.15	3-Aminofenolün sulu çözeltilisinin doğal pH sinde alınan UV spektrumu.....	77
Şekil 4.16	3-Aminofenol sulu çözeltilerinin doğal pH deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	77
Şekil 4.17	3-Aminofenolün doğal pH sinde, ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	78
Şekil 4.18	3-Aminofenolün adsorpsiyonunda, doğal pH’inde adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi .....	79
Şekil 4.19	3-Aminofenolün sulu asidik çözeltilisinin UV spektrumu .....	81
Şekil 4.20	3-Aminofenol sulu çözeltilerinin pH 1 deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	82
Şekil 4.21	3-Aminofenolün pH 1 de ortalama % adsorplanma değerlerinin derişimle değişimi .....	82
Şekil 4.22	3-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi	84
Şekil 4.23	2-Aminofenolün sulu asidik çözeltilisinin UV spektrumu .....	85
Şekil 4.24	2-Aminofenol sulu çözeltilerinin pH 1’deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	85
Şekil 4.25	2-Aminofenolün pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	86
Şekil 4.26	2-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi	87
Şekil 4.27	4-Aminofenolün sulu asidik çözeltilisinin UV spektrumu .....	89
Şekil 4.28	4-Aminofenol çözeltilerinin pH ’deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	89
Şekil 4.29	4-Aminofenolün pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	90
Şekil 4.30	4-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi	91
Şekil 4.31	1,2-Fenilendiamin sulu çözeltilisinin UV spektrumu .....	92
Şekil 4.32	1,2-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin 288,9 ± 0,1 nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	93
Şekil 4.33	1,2-Fenilendiamin’in doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	94
Şekil 4.34	1,2-Fenilendiaminin doğal pH deki adsorpsiyonunda, adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi .....	95
Şekil 4.35	1,3-Fenilendiamin sulu çözeltilisinin UV spektrumu .....	96
Şekil 4.36	1,3-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin doğal pH de 288,8 ± 0,1 nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi.....	97

Şekil 4.37	1,3-Fenilendiaminin doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	98
Şekil 4.38	1,3-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi .....	98
Şekil 4.39	1,4-Fenilendiamin sulu çözeltilisinin UV spektrumu .....	100
Şekil 4.40	1,4-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin doğal pH de soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi .....	101
Şekil 4.41	1,4-Fenilendiaminin doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi .....	102
Şekil 4.42	1,4-Fenilendiamin doğal pH de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi .....	103
Şekil 4.43	Anilin ve 3-aminofenolün doğal pH de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	104
Şekil 4.44	Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme (zero-crossing) yöntemi ile değerlendirilmesi .....	105
Şekil 4.45	Anilin ve 3-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri .....	106
Şekil 4.46	Anilin bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması .....	112
Şekil 4.47	3-Aminofenol bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması .....	112
Şekil 4.48	Anilin ve 3-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	113
Şekil 4.49	pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltildikte sonra elde edilen spektrumları 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$ nm ve Scaling factor =1).....	114
Şekil 4.50	pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarına ait 1. türev eğrilerinin sıfırdan-kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=8$ nm ve Scaling factor =5).....	115
Şekil 4.51	pH 1 de, anilin ve 3-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri .....	115
Şekil 4.52	pH 1 de anilin bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması .....	120
Şekil 4.53	pH 1 de 3-aminofenol bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan $q_{den}$ değerlerinin karşılaştırılması .....	121
Şekil 4.54	Anilin ve 2-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	122

Şekil 4.55	pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 2-aminofenolün 400 kat seyreltildikten sonra elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi .....	123
Şekil 4.56	pH 1 de, anilin ve 2-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri.....	124
Şekil 4.57	Anilin ve 4-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri .....	129
Şekil 4.58	pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 4-aminofenolün 400 kat seyreltildikte sonra elde edilen spektrumlarının 3. türev eğrilerinin sıfırdan-kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=8$ nm ve Scaling factor =10).....	130
Şekil 4.59	pH 1 de, anilin ve 4-aminofenol'ün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri.....	130
Şekil 4.60	Anilin ve 1,2-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	136
Şekil 4.61	Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,2-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$ nm ve Scaling factor=10).....	137
Şekil 4.62	Anilin ve 1,2-fenilendiaminin ikili karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri .....	138
Şekil 4.63	Anilin bileşği için, anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan qden değerlerinin karşılaştırılması .....	143
Şekil 4.64	1,2-Fenilendiamin bileşği için, anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan qden değerlerinin karşılaştırılması .....	143
Şekil 4.65	Anilin ve 1,3-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	144
Şekil 4.66	Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,3-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$ nm ve Scaling factor=10).....	145
Şekil 4.67	Anilin ve 1,3-fenilendiaminin ikili karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri .....	146
Şekil 4.68	Anilin ve 1,4-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.....	151

Şekil 4.69	Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,4-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=1$ nm ve Scaling factor=10).....	151
Şekil 4.70	Anilin ve 1,4-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar .....	152
Şekil 4.71	Animasyon programının ilk sayfası .....	157
Şekil 4.72	Animasyon programında adsorbe olmak için yarışmanın canlandırılması .....	158
Şekil 5.1.	Çalışmada kullanılan anilin bileşiği ve bazı aromatik amin türevleri ..	159

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılan endüstriyel adsorbanlar ..	22
Çizelge 2.2.	Aminofenol izomerleri ve bazı özellikleri .....	38
Çizelge 2.3.	Fenilendiamin izomerleri ve bazı özellikleri .....	41
Çizelge 2.4.	Farklı aromatik bileşiklerin soğurum maksimumlarına etkileri .....	47
Çizelge 4.1.	Anilinin doğal pH sinde karakteristik dalga boyları ve bu dalga boylarındaki soğurganlık katsayıları.....	63
Çizelge 4.2.	Anilin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri.....	72
Çizelge 4.3.	Anilin adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri.....	75
Çizelge 4.4.	3-Aminofenol adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri .....	79
Çizelge 4.5.	3-Aminofenol adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri .....	83
Çizelge 4.6.	2-Aminofenol adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri .....	87
Çizelge 4.7.	4-Aminofenol adsorpsiyonunda pH 1 de hesaplanan model parametreleri.....	91
Çizelge 4.8.	1,2-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri.....	95
Çizelge 4.9.	1,3-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri .....	99
Çizelge 4.10.	1,4-Fenilendiaminin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri.....	103
Çizelge 4.11.	Anilin ve 3-aminofenol orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	107
Çizelge 4.12.	Anilin ve 3-aminofenolün 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	108
Çizelge 4.13.	3-Aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	110
Çizelge 4.14.	Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 3-aminofenol içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	111
Çizelge 4.15.	Anilin/3-aminofenol ikili karışımları için doğal pH'lerinde hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model sabitleri.....	112
Çizelge 4.16.	pH 1 deki anilin ve 3-aminofenolün orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	116
Çizelge 4.17.	pH 1 deki anilin ve 3-aminofenolün 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	117
Çizelge 4.18.	pH 1 de 3-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	118

Çizelge 4.19.	pH 1 de anilinın yanı sıra değişen oranlarda 3-aminofenol içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	119
Çizelge 4.20.	Anilin/3-aminofenol ikili karışımı için pH 1 de hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model parametreleri.....	120
Çizelge 4.21.	pH 1 deki anilin ve 2-aminofenolün 1. türev eğrileri ve orjinal spektrumları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	124
Çizelge 4.22.	pH 1 de anilin ve 2-aminofenolün ikili karışımından spektroskopik analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	125
Çizelge 4.23.	pH 1 de 2-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	127
Çizelge 4.24.	pH 1 de anilinın yanı sıra değişen oranlarda 2-aminofenol içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	128
Çizelge 4.25.	pH 1 deki anilin ve 4-aminofenolün 3. türev eğrileri ve orjinal spektrumları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	131
Çizelge 4.26.	pH 1 de anilin ve 4-aminofenolün ikili karışımından spektroskopik analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	132
Çizelge 4.27.	pH 1 de 4-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	133
Çizelge 4.28.	pH 1 de anilinın yanı sıra değişen oranlarda 4-aminofenol içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	134
Çizelge 4.29.	Anilin ve 1,2-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	138
Çizelge 4.30.	Anilin ve 1,2-fenilendiaminin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	139
Çizelge 4.31.	1,2-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	141
Çizelge 4.32.	Anilinın yanı sıra değişen oranlarda 1,2-fenilendiamin içeren ikili karışımında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	142
Çizelge 4.33.	Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımı için doğal pH de hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model parametreleri.....	143
Çizelge 4.34.	Anilin ve 1,3-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	147
Çizelge 4.35.	Anilin ve 1,3-fenilendiamin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	147

Çizelge 4.36.	1,3-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	148
Çizelge 4.37.	Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 1,3-fenilendiamin içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri	149
Çizelge 4.38.	Anilin ve 1,4-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar.....	153
Çizelge 4.39.	Anilin ve 1,4-fenilendiamin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri.....	153
Çizelge 4.40.	1,4-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	155
Çizelge 4.41.	Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 1,4-fenilendiamin içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri.....	156
Çizelge 5.1.	Anilinin ve türevlerinin tek başına ve karışımlarından analizlenme koşulları.....	160

## 1. GİRİŞ

İki fazın oluşturduğu arayüzelerde maddelerin fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutunması olarak tanımlanabilen adsorpsiyon; elektrokimyasal olayların, heterojen tepkimelerin ve özellikle heterojen katalizin, pek çok arayüzde oluşan biyolojik olayın ve toprağın işlevi dolayısıyla ekolojik olayların anlaşılmasının temelini oluşturan fizikokimyasal bir süreçtir. Bu bilimsel ve teknolojik öneminden dolayı adsorpsiyon, mühendislik ve temel bilimlerde farklı farklı amaçlar ve bakış açılarıyla ele alınmakta ve halen birçok araştırmaya konu olmaya devam etmektedir [1-5]. Diğer fazlara ilişkin arayüzlerde de adsorpsiyon olayı gözlenmesine rağmen, çoğunlukla katı yüzeyi üzerinde gaz veya sıvı fazda çözünmüş bileşenlerin tutunması incelenmektedir. Bu çalışmalarda adsorban materyal olarak büyük yüzey alanı veya daha doğru bir söyleyişle birim kütle başına geniş yüzey gösteren çoğunlukla aktif kömür, çeşitli killer, biyolojik maddeler, bazı atıklar ve sentetik maddeler kullanılmıştır [6-9]. Adsorpsiyon sürecinde kurulan dengeleri incelemek için ise Langmuir Modeli, Freundlich Modeli, Redlich-Peterson Modeli gibi modeller geliştirilmiş, bu modellerin ortaya koyduğu eşitliklerin analitik çözümleri ve grafiksel çözümlenmeleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve halen yapılmaktadır [10-12]. Çeşitli endüstriyel süreçlerde yararlanılan adsorpsiyon; önderiştirme, zenginleştirme, bozucu türlerin uzaklaştırılması, saflaştırma gibi analitik amaçlar için kullanılırken, adsorpsiyon (jel) kromatografisi, adsorptif sıyırma voltametrisi gibi bazı analitik tekniklere de ismini vermiştir [13-17].

Özellikle sanayileşmenin giderek yoğunlaşmasıyla birlikte endüstriyel baca gazları ve atık suların hacminde ve içerdikleri kirletici türlerinde meydana gelen artış, bu kirleticilerin yaşam ortamlarından ve su kaynaklarından uzaklaştırılmasında ileri bir arıtım tekniği olarak adsorpsiyon sürecinden sıklıkla yararlanılmasına yol açmıştır.

Endüstriyel atık sulardaki çevreye zararlı organik ve anorganik kirleticiler çoğunlukla aynı ortamda birarada bulunurlar. Bu tür maddelerin atık sularda tek başlarına bulunması pek rastlanılan bir durum olmamasına ve ancak hipotetik bir durum olarak ele alınıp incelenebilir olmasına rağmen, çevre kirlenmesinin önlenmesi konusundaki adsorpsiyon çalışmalarının pek çoğu, genellikle tek bileşenli sistemlerdeki kirleticilerin uzaklaştırılmasına yöneliktir. Birden fazla kirleticinin adsorpsiyon ortamında birarada bulunması durumunda, kirleticilerin aynı adsorban yüzeyleri için rekabete girmeleri kaçınılmazdır. Bu durumda üç olasılık söz konusu olabilir: Adsorplanan maddeler adsorbanın adsorplama kapasitesini arttırtabileceği (sinerjistik

etki) gibi, azaltabilir (antagonistik etki) ya da adsorbanın adsorplama kapasitesinde bir değişikliğe yol açmazlar (noninteraksiyon) [18,19]. Atık sularda ve içme sularındaki kirlilik ve safsızlıkların giderilmesi, birçok bileşimin ekstraksiyonu, ayrılması, deriştirilmesi gibi olayların tümü aslında bir yarışmalı adsorpsiyon mekanizması yoluyla gerçekleştiğinden, sıvı ortamda meydana gelen bu gibi çok bileşenli yarışmalı adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılmasının önemi büyüktür [20].

Birarada bulunan türlerin aynı adsorban üzerinde yarışmalı veya rekabetli adsorpsiyon mekanizmaları oldukça yeni bir konu olup, genellikle çevre kirliliği açısından önemli olan atık sulardaki ağır metaller, boyar maddeler ve fenolik bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiş ve deneysel eşitliklerle modellenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyonun ilerleyişi ve adsorpsiyon etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmalarda; kullanılan adsorbanın uygunluğuna, adsorplama kapasitesi, hızı ve tersinirliği gibi parametrelere adsorbanın sorbsiyon kapasitesinin büyüklüğü, inert oluşu ve tekrar kullanılabilirliği gibi faktörler göz önüne alınarak karar verilirken, yüzey inceleme tekniklerinin yanı sıra, adsorplanmadan çözelti ortamında kalan kimyasal türlerin nicel analizinden de yararlanılmıştır [21-23].

Benzer davranış ve özellik gösteren türlerin yarışmalı adsorpsiyonu çalışılırken, yapısal benzerlikleri nedeniyle birbirlerinin analizi üzerinde bozucu etkiler yapabilen bu kimyasal türlerin nicel analizleri, seçilecek yöntemin spesifikiliği açısından önemli olduğundan, analitik kimyanın ele alması gereken bir sorunu oluşturmaktadır. Analiz seçiciliğini yükseltmede atomik (metalik) türler için atomik spektroskopinin, benzer yapıdaki moleküler türlerin birbiri yanında analizi için temel başvuru yöntemleri olan kromatografik ve elektroforetik yöntemlerin ICP-MS, GC-MS, LC-MS, CE-MS gibi kütle spektrometreleri ile eşleştirilmeleri yönüne gidilmiş, bu durum ise bu tür analiz tekniklerinin yatırım ve birim analiz maliyetlerinin daha da artmasına neden olmuştur. Ancak hemen her laboratuvarında bulunan ve taşınabilir seçenekleri bulunan UV-VIS spektrometreleri kullanarak, seçiciliği yüksek yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları sürdürülmektedir. Moleküler spektroskopide dalga boyu seçimi ile yüksek seçicilik sağlanamadığı durumlarda başvuru *türev spektroskopisi* son 38 yıldır analitik uygulama alanı bulan bir seçenek oluşturmaktadır. Kuramsal temelleri ilk kez 1950 li yıllarda Hammond, Price, Morrison ve Giese tarafından ortaya konulan türev spektroskopisinin analitik kimyadaki önemi ve uygulamaları, türev spektrumlarının oluşturulması için gerekli matematiksel işlemlerin uzun ve güç olması nedeniyle ancak 1970 li yıllardan itibaren analitik cihazların bilgisayar ile donanımından sonra büyük

gelişme göstermiştir. Bu teknik, günümüzde UV-VIS absorpsiyon spektrofotometrisinin yanısıra IR ve raman, NMR, ESR, alev emisyon ve absorpsiyon, lüminesans spektrometrisi, gaz kromatografisi, polarografi, elektroanalitik yöntemler ve tepkime kinetiklerinin incelenmesi gibi çeşitli analitik yöntem ve tekniklerde de uygulama alanı bulmuştur [24]. Türev spektroskopisinin UV-VIS absorpsiyon spektrofotometrisinde kullanılması ile benzer spektruma sahip kimyasal türlerin birarada buldukları örnekteki ortak spektrumlarının eğimsel değişmelerini ortaya çıkaracak şekilde dördüncü dereceye kadar türev alınarak farkedilmeler yapılabilmektedir. Yöntemin ön işlem gerektirmemesi, türbidimetrik nedenlerin etkilerinin olmaması ve girişimlere olanak vermemesi önemli üstünlükleridir. Yöntemin en zayıf yanı olan yüksek türev derecelerinde sinyal/gürültü oranının kötüleşmesi sorunu ise, smoothing (düzeltme) uygulanarak ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır [25].

Bu çalışmanın temel amacı, aynı işkolundan gelen veya organize sanayi bölgelerindeki atık sularda yanyana bulunması kaçınılmaz olan ve moleküler spektrumları büyük benzerlik gösteren, bu nedenle birbirlerinin yanında analizlenmeleri özel dikkat isteyen anilin ve aromatik amin bileşiklerinin ikili karışımlarının türev spektroskopisi ile analiz koşullarının araştırılmasıdır. Anilin ve türevlerinin pek çok kimya endüstrisinde ara bileşik olarak kullanıldıkları, toksik, tahriş edici ve kanserojen özellik gösterdikleri ve bu endüstrilerin atık sularında birarada bulunma olasılıklarının yüksek olduğu bilinmektedir. Benzer çalışmalar fenolik bileşikler ve ağır metaller için çok sayıda yapılmış olsa da, çevreye çok zararlı olan aromatik amin türevleri karışımlarının yarışmalı adsorpsiyonları ve UV-VIS spektroskopisi ile yana yana analiz edilebilirliklerinin incelenmemiş olması nedeniyle doktora çalışmasının araştırma kapsamına alınmışlardır.

İncelenmek için ele alınan karışımların amacı belli olmayan rastgele örneklerinin hazırlanması yerine, granüler aktif karbon üzerinde yarışmalı adsorplanma süreçlerinin incelenmesi, bu süreçleri etkileyebilecek analitik parametrelerin etkisinin belirlenmesi ve çözelti ortamında dengede kalan türlerin analizlerinin yapılarak elde edilen adsorpsiyon denge verilerinin hangi modele uyduğunun gösterilmesi de bu çalışmanın ikincil amacını oluşturmuştur.

Ayrıca, kimya eğitimi sırasında kuramsal temelleri ve endüstriyel-analitik önemi yeterince işlenemeyen adsorpsiyon konusunun, diğer pek çok heterojen süreç gibi göz önüne getirilmesi ve anlaşılması zor bir işleyişe sahip olması nedeniyle renkli ve

canlandırmalı sunumlarla desteklenerek anlatılması, çalışmanın eğitimsel boyuttaki amacını oluşturmaktadır.

Tez kapsamında anilin ile birlikte, benzer spektral özellikler gösteren, yeterli çözünürlüğe sahip ve adsorpsiyon sürecinde yarışma niteliklerinin belirleyici olduğu düşünülen yapısal özelliklere sahip olan anilin türevleri ele alınmıştır. Belirlenen kriterlere uygun olarak seçilen aminofenoller ve fenilendiamin bileşiklerinin tek tek ve karışım durumundaki spektral incelemeleri yapılmış, daha sonra çeşitli oranlarda bir arada buldukları çözeltiler içerisindeki yarışmalı adsorpsiyon süreçleri ele alınmış, adsorbe olmayarak çözeltide kalan derişimlerinin belirlenmesinde UV-VIS spektroskopik ve türev spektroskopik tekniklerden yararlanılmıştır. Ayrıca bilinen adsorpsiyon ve yarışmalı adsorpsiyon modelleri incelenerek, ele alınan bazı bileşiklerin ve karışımlarının adsorpsiyon süreçlerinin hangi modelle uyumlu olduğu ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında ayrıca, yarışmalı adsorpsiyon konusunun hareketli ve göresel öğelerle desteklenerek bir eğitim programında daha iyi anlaşılır şekilde aktarılmasına katkıda bulunmak amacıyla Macromedia Flash MX 2004 yazılımı kullanılarak hareketli ve renkli bir canlandırma programı hazırlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR BİLGİSİ

### 2.1. Analitik Kimyada Ayırma ve Zenginleştirme Teknikleri

Analitik kimyada, örnek matriksinde bulunan ve analiz sonuçları üzerinde hataya neden olabilen anorganik ve/veya organik girişim yapan türlerin varlığında bir kimyasal türün (analitin) belirlenmesinde, duruma göre üç yaklaşımdan biri kullanılır. Birincisi, analiti çok seçici bir yöntem veya çok spesifik bir yöntem kullanarak bulunduğu ortamda doğrudan tayin etmektir. İkincisi, bulunduğu ortamdan izole etmeden seçici bir türevlendirme tepkimesi yardımıyla analiti nicel olarak daha kolay tayin edilebilecek başka bir forma dönüştürmektir. Üçüncüsü ve en çok kullanılan yaklaşım ise, analiti bozucu etki gösteren ortam bileşenlerinden uzaklaştırmak ve deriştirmek amacıyla daha küçük bir hacime alarak tayin edilebilir hale getirmek için ayırma ve zenginleştirme tekniklerinden yararlanmaktır [26]. Bu tekniklerin, özellikle anorganik eser analizlerde;

- standartlar ile örnek matriksinin benzetilerek doğruluğun artırılması,
- örneğin homojen olmayışından kaynaklanabilecek hataların önlenmesi,
- analit derişiminin arttırılarak yöntemin tayin sınırına uygun hale getirilmesi,
- bozucu etki gösteren matriksin uygun matriks ile yer değiştirilerek zemin girişimlerinin azaltılması yoluyla yöntemin duyarlılığının artırılması ve seçimliliğin artırılması gibi çeşitli üstünlükleri bulunmaktadır [27]. Bu üstünlüklerinin yanında, analiz süresinin uzaması ve karmaşıklaşması, işlemler sırasında örneğin kirlenmesi ve çeşitli işlem basamaklarında analit kaybına neden olması gibi olumsuz katkıları da göz ardı edilmemelidir [28,29].

Literatürde ayırma basamağının fiziksel, kimyasal ya da fizikokimyasal olmasına veya ayırma sürecine katılan fazların doğasına göre sınıflandırılan çok sayıda ayırma ve zenginleştirme tekniğine rastlanmaktadır [30]. Yaygın olarak kullanılan ayırma ve zenginleştirme teknikleri arasında kristallendirme, damıtma, süblimleştirme ve buharlaştırma, seçimli çöktürme ve birlikte çöktürme, özütleme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, elektroforetik ayırma ve kromatografik ayırmalar sayılabilir. Bu teknikler aşağıda kısaca ele alınmıştır.

### 2.1.1. Kristallendirme

Kristallendirme ya da daha doğru bir ifadeyle yeniden kristallendirme, genellikle safsızlık içeren organik katıların saflaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir ayırma işlemidir. Katıların kristallendirilerek saflaştırılmaları, verilen bir çözücü ya da çözücü karışımındaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimlerinin farklılığına dayanır. Kristallendirme işleminde sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenir.

- Saf olmayan maddenin çözülmesi için uygun bir çözücü seçilmesi
- Maddenin sıcak çözücüde çözülmesi
- Sıcak çözeltinin süzülerek çözünmeyen madde ve safsızlıklardan ayrılması
- Çözeltinin soğutularak bileşiğin kristallendirilmesi
- Kristallerin soğumuş çözeltiden süzülerek ayrılması
- Kristallerin yıkanması ve kurutulması

Bu işlemler sabit bir erime noktası gösteren saf madde elde edilinceye kadar birkaç kez tekrarlanabilir [31].

### 2.1.2. Damıtma, Süblimleştirme ve Buharlaştırma

Damıtma, basit anlamda; sıvıların ısı uygulanarak buharlaştırılması ve ardından oluşan buharın yoğunlaştırılarak tekrar sıvı haline dönüştürülmesi yoluyla ayrılması ve saflaştırılması işlemidir. Geniş anlamda ise bileşenlerin buhar basınçlarının farklılığına bağlı olarak sıvı ve buhar bileşimlerinin farklı olmasına, buhar fazının uçucu bileşence daha zengin olmasına dayanan bir ayırma işlemidir. Bu nedenle, damıtma işleminin ayırma verimi, buhar basınçlarının farklılığı ile doğru orantılıdır [32]. Damıtma işleminin daha etkin olarak uygulanması ve/veya ısı bozunmalardan korunmak amacıyla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinin sağlanması amacıyla ayrımsal (fraksiyonlu) damıtma, vakumda damıtma, su buharı damıtması, azeotropik, ekstraktif ve moleküler damıtma gibi birçok damıtma tekniği geliştirilmiştir [33]. Damıtma işlemleri birçok organik ve anorganik maddenin nitel ve nicel analiz amacıyla ayırma ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Damıtma işlemine benzer şekilde, buhar basıncı yeterince yüksek olan bir katının üçlü nokta basıncının altındaki koşullarda ısıtılarak süblimleştirilmesi ve bu buharların soğuk bir yüzeyde kırılaştırılması şeklinde uygulanan saflaştırma ve ayırma işlemleri

de kullanılmaktadır. Damıtma ve süblimleştirme işlemleri de, kristallendirme işlemi gibi, istenilen saflık veya ayırma oranı elde edilinceye kadar ardı ardına uygulanabilir.

Süblimleştirme ile normal atmosfer basıncı altında az sayıda önemli organik madde saflaştırılabilirken, indirgenmiş basınçta çok sayıda organik bileşiği saflaştırmak ve daha iyi ayırmalar sağlamak mümkün olabilmektedir. Basit süblimleştirme ile ayrıca iyot, kükürt, arsenik ve cıva klorürleri ile magnezyum, kalsiyum, çinko, gümüş ve alüminyum gibi anorganik maddeler de etkin bir şekilde saflaştırılabilmektedir [32].

Buharlaştırma ile ayırma işleminde, genellikle örnek yapısında bulunan eser bileşenler ya da matriks buharlaştırılır. Özellikle eser bileşenlerin buharlaştırılmasında, örneğin içerisinde küçük kabarcıklar halinde sıcak inert gaz geçirilmesi etkinliği arttırmaktadır. Buharlaştırılan bileşikler soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılabileceği gibi uygun bir çözücü veya çözeltide absorplanabilir. Örnek bileşimindeki çözücü ve matriksin buharlaştırılarak uzaklaştırılmasının hedeflendiği durumlarda, ısıya dayanıklı bir kap içerisinde açık sistemlerde ısıtma yapılması çoğunlukla yeterli olmaktadır [34].

### **2.1.3. Seçimli Çöktürme ve Birlikte Çöktürme**

Çöktürme ile ayırmalar, analit ile olası bozucu etki yapan türlerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme ile ortamın asitliğini kontrol ederek hidroksit veya sülfürleri seçimli çöktürmek, organik ve anorganik spesifik çöktürücüler kullanmak ya da elektrolitik olarak çöktürmek şeklinde farklı ayırmalar yapmak mümkündür [35].

Ayırma ya da zenginleştirme amacıyla uygulanan çöktürme; analit(ler)i seçimli olarak katı faza alarak ayırma veya analit(ler)i supernatant çözeltide bırakarak bozucu matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması şeklinde uygulanabilir [29]. Kullanılan seçici çöktürücünün nicel bir ayırma yapılmasını sağlayacak niteliklere sahip olması, diğer kimyasal türlerle etkileşmemesi istenir. Çöktürücü reaktifin homojen bir etkide bulunması için kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle ortamda oluşturulması da mümkündür. Seçimli çöktürme işlemlerinde, çözeltinin polaritesini değiştirecek veya iyon şiddetini değiştirecek şekilde çözünürlüğü değiştirecek etkilere de yararlanılabilir. Çöktürme işleminden sonra oluşan katı fazın ayrılması için, süzme veya santrifüjleme gibi fiziksel yöntemlerden uygun olanı uygulanır.

Sulu çözeltisindeki derişimi 1 mg/L den daha düşük derişimlerde olan eser bileşenlerin doğrudan çöktürme ile nicel olarak çöktürülmesi ve ayrılması, koloidal

tanecik oluşumu veya oluşan çökeleklerin çok az miktarları gibi nedenlerle bazen çok zor, çoğu kez de mümkün değildir. Bu nedenle, eser bileşenlerin çöktürülerek zenginleştirilmesinde, sıvı fazda deney şartları altında çözünen maddelerin oluşan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları olarak tanımlanan birlikte çöktürme [36] tekniğinden yararlanılır. Bu süreçte eser bileşenler, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek adı verilen bir çökelek üzerinde karışık kristal oluşumu, hapsolme ve adsorpsiyon mekanizmaları yoluyla tutunurlar [37]. Oluşan katı fazın ayrılmasından sonra seçimli olarak çözüldürülmesi veya çözünmesinden sonra saflaştırılması mümkündür.

Seçimli çöktürmenin bir alt başlığı olarak ele alınabilecek bir teknik de elektrokimyasal çöktürmedir. Bu teknikte, seçiciliği sağlamak üzere seçilen potansiyelde, analiti anot veya katot yüzeyinde belli bir kimyasal bileşim halinde toplayacak şekilde sabit potansiyel elektrolizi uygulanır. İyi karıştırılan bir çözeltide, akım geçişi nedeniyle aşırı ısınmaların meydana gelmemesi için elektrolit eklenmesi gibi önlemlere başvurulur. Bu teknikle anyonik veya katyonik yapıdaki elektriksel alanda hareket eden yüklü tanecikler ayrılabilir.

#### **2.1.4. Özütleme**

Bu teknik, bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin, bu çözücü ile karışmayan farklı polaritede uygun bir başka faz içerisine seçimli olarak alınması esasına dayanır. Basit, hızlı, kullanışlı ve oldukça seçici olması nedeni ile zenginleştirme işlemlerinde sıkça kullanılan bir tekniktir. Sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz olmak üzere çok sayıda özütleme tekniği geliştirilmiştir.

Özütleme, anorganik türlerin ayrılmasında klasik çöktürmeye çoğunlukla tercih edilir ve özellikle eser miktarda bir türün analiz ortamından ayrılması için ideal bir yöntemdir. Çoğunlukla sulu ortamda çözülmüş türlerin uygun polaritede bir organik çözücü içerisine alınması şeklinde uygulanan bu yöntemde, pH ayarlaması yapılarak özütlenecek türlerin moleküler (iyonik olmayan) yapılara dönüştürülmeleri ya da şelatları veya iyon çifti kompleksleri haline dönüştürülmeleri gerekir. Sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanan özütleme verimi ise dağılma katsayısı ile belirlenir. Özütlemeye pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenler düzenlenerek seçimlilik sağlanır. İstenilen ayrılma oranı için özütleme işleminin ardı ardına uygulanması mümkündür.

### 2.1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yoluyla yapılan ayırma ve zenginleştirmelerde genellikle bir sıvı örnekte bulunan analit ya da girişim yapan türülerin katı bir arayüzey üzerine iyonlar veya moleküller arası çekim kuvvetleri etkisiyle tutunmalarından yararlanır. Katı arayüzeyi oluşturmak amacıyla çeşitli adsorban materyaller kullanılır. Bunların arasında en öne çıkanı, adsorpsiyon özellikleri oldukça iyi incelenmiş, organik ve anorganik maddelere karşı yüksek ilgisi olduğu bilinen aktif karbondur. Aktif karbonun dışında, sıvı kromatografide durgun fazlarda kullanılan çapraz bağlı reçineler de zenginleştirme işlemlerinde katı substrat olarak görev yapar.

Adsorpsiyonla zenginleştirmede genellikle bir analit, katı bir substrat yüzeyi üzerinde bir iyon ya da şelat kompleksi olarak biriktirilir. Adsorpsiyon süreci öncesi şelatlaştırılan analit, adsorpsiyon ile tutunduğu yüzeyden seyreltik asitle veya ısıtma ile desorbe edilir [38]. Adsorban materyaller, kullanılan çözücü ortamında çözünmediği için fazladan safsızlık veya başka bir matriks etkisine neden olmadığından sıklıkla yararlanan bir tekniktir. Doldurulmuş kolonlarda yapılan ayırma işlemlerinde, katı adsorban fazın ayrılması için süzme ve diğer analitik işlemlere yer bırakmayacak şekilde pratik uygulamalar yapılabilmektedir. Literatürde adsorpsiyonla yapılan çok sayıda ayırma ve zenginleştirme çalışması bulunmaktadır [39-45]. Hazırlanan tezde kullanılan temel ayırma yöntemi olan adsorpsiyon yöntemi, uygun alt başlıklar halinde aşağıda ayrıca incelenecektir.

### 2.1.6. İyon Değişirme

İyon tutma kapasitesine sahip doğal ya da sentetik kökenli reçinelerde, büyük hacimli çözeltilerde bulunan eser düzeydeki analit iyonlarının tutulması esasına dayanan bu teknik, erlen içerisinde kesikili olarak uygulanabileceği gibi reçine dolgulu kolonlarda kesiksiz olarak da uygulanabilmektedir. Reçine yüzeyinde tutulan analit iyonları, örnek çözeltisine göre daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu yolla yüksek zenginleştirme oranları elde etmek mümkündür. Ancak örneğin kolondaki akış hızının yavaş olması nedeniyle işlem süresinin uzaması, tekniğin önemli bir olumsuz yönüdür. Tekniğin bu sınırlaması, iyon kromatografisinde büyük ölçüde giderilmiş ve kesiksiz olarak uygulanabilme olanağı ortaya çıkmıştır [33].

İyon değiştirici reçineler arasında yalnızca polimerizasyon ürünleri olan sentetik kökenli anyonik ve katyonik organik reçineler analitik açıdan kullanışlı özelliklere sahiptir. Bu reğinelerin iyon değiştirme özellikleri ve kapasiteleri; yapılarında bulunan fonksiyonel grupların sayısına ve türüne, iyonlaşma derecelerine ve çapraz bağlanma dereceleri ve tiplerine bağlıdır. Kullanılacak reğinelerin çözünerek çözeltiye karışmaması için çok küçük pH lere bile dayanıklı olması, çözelti pH sine ve polaritesine bağlı olarak seçimli iyon tutma ve/veya bırakma özelliğine sahip olması, iyon değişim hızının yüksek olması ve dengeye çabuk ulaşabilir olması önemlidir.

### **2.1.7. Elektroforetik Ayrılma**

Elektroforez, uygulanan bir doğru akım etkisiyle oluşturulan bir elektriksel alanda yüklü halde bulunan iki ya da daha fazla analitin hareketliliklerinin (hızları ve hareket yönlerinin) farklı olması esasına dayanan bir ayırma yöntemidir [46]. Elektroforetik hareketlilik analit büyüklüğüne, şekline ve ortamın vizkozitesine bağlı olan sürtünme kuvvetiyle ters; analit yüklerinin büyüklüğü ile ise doğru orantılıdır. Ayrıca iyonik şiddet, pH, dielektrik sabiti gibi çözelti özellikleri yükü değiştirebildiklerinden analitin hareketliliği üzerinde etkilidir [47].

Elektroforetik yöntemler, geleneksel (kağıt ve jel elektroforez gibi) ve kapiler (kapiler veya yüksek performanslı kapiler elektroforez gibi) yöntemler olarak ikiye ayrılabilir. Geleneksel elektroforezde, elektrolit çözeltisi, genellikle bir kağıt veya jel tabakası ya da kolunundan oluşan inert yapılı gözenekli bir destek ortamı tarafından tutulurken, yüksek performanslı kapiler elektroforezde silikadan oluşan dar kapiler borular ya da kolonlar kullanılır ve bileşenlerin ayrılması için yüksek bir DC gerilim uygulanır. Yüksek performanslı kapiler elektroforez pikleri, kromatografik piklerden daha keskindir.

Hareketliliğin destek ortamına oldukça duyarlı olması ve doğruluğun kötü olması (geleneksel yöntemler için: % 5 - % 20 ve kapiler yöntemler için: % 0.5 - % 3 düzeylerinde) bu yöntemlerin önemli sınırlamalarıdır. Buna karşın elektroforetik yöntemler, biyolojik aktif materyallerin nitel ve nicel karakterizasyonunda oldukça sık kullanılmaktadır. Kapiler elektroforezle nanogramdan 3 femtogram düzeyine değişen nicel ayrımlar yapılabilmektedir [48]. Ayrıca, bu yöntemlerle anorganik iyonlar da ayrılabilmekte ve tayin edilebilmektedir [49].

### **2.1.8. Elektrokimyasal Biriktirme ile Ayırma**

Temelde Faraday yasalarına dayanan bu yöntemde, bir elektrot içinde veya yüzeyinde potansiyel kontrollü elektroliz yoluyla örnek içinde bulunan eser düzeydeki metalik katyonlar elementel halde, anyonik yapılar ise çözünmeyen tuzları halinde biriktirilir ve ardından küçük bir hacim içine elektrokimyasal olarak sıyrılarak veya kimyasal olarak çözdürülerek zenginleştirme sağlanır. Uygulanan gerilimin kontrolü ile istenen türlerin elektrot üzerinde birikmesi ve seçicilik sağlanırken, akımın kontrolü ile de olabildiğince birikme hızının değişimi sağlanabilir [33].

Elementlerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi örneğin bileşimine, elektrot türüne, şekline ve yüzey büyüklüğüne, elektrolit türü ve bileşimine, elektroliz süresine ve diğer deneysel parametrelere bağlıdır. Elektrokimyasal biriktirme ile zenginleştirmenin bir ön deriştirme basamağı olarak kullanıldığı sıyırma voltametri en duyarlı elektroanalitik tekniklerden birisidir [50].

### **2.1.9. Isıl Ayırma (Termal Desorpsiyon) ve Zenginleştirme**

Havada bulunan uçucu organik maddelerin (VOCs) çok düşük derişimlerde bulunmaları nedeniyle doğrudan analizlenmeleri pek mümkün değildir. Bu bileşiklerin bir süre tutucu bir ortamda biriktirilerek ölçülebilir düzeylere kadar deriştirilmeleri gerekir. Bu amaçla sıvı oksijen veya azot kullanılarak soğutulan bir soğuk ve kırılaştırıcı (cold-trap veya cryogenic trap) tuzak içerisinde fiziksel olarak ya da bazı sorbentlerin bulunduğu kolonlar içerisinde tutularak belli sürelerle biriktirilmeleri sağlanır. Daha sonra, bileşiklerin tutularak biriktirildiği bu kolon veya tuzak sisteminin sıcaklığının kontrollü şekilde artırılması yöntemiyle tutulmuş olan uçucu bileşiklerin uçuculuklarına (KN) bağlı olarak, sistemden geçirilen bir inert gaz yardımıyla uzaklaştırılmaları (desorbe edilmeleri) şeklinde özetlenebilecek olan bu yöntemde, kolon ya da tuzaktan çıkan bileşenler bir GC ya da GC/MS sisteminde analizlenir. ASTM D1356 nolu Atmosferik Örnekleme ve Analizleme Standartları [51] içerisinde de tanımlanan bu teknik, havada bulunan çok eser düzeydeki organik veya organometalik uçucu bileşiklerin analizlenmesi için kullanılmaktadır.

Termal desorpsiyon ayrıca; uçucu organik bileşikler (VOCs) ve yarı-uçucu organik bileşiklerin yanında polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs), poliklorlu bifeniller (PCBs) ve yakıtlar gibi tehlikeli atıklarla kirlenmiş toprak, sediment ve sulu

çamurları organik kirliliklerinden arındırmak için de yararlanılan bir tekniktir. Uygulanan sıcaklık aralığına bağlı olarak düşük-sıcaklık (90-320 °C) ve yüksek-sıcaklık (320-560 °C) termal desorpsiyonu olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilen bu teknikte, desorbe olarak çıkan gazlar ikinci bir üniteye toplanarak yakılır veya yoğunlaştırılarak geri kazanılır [52,53].

## 2.2. Adsorpsiyon Kuramı

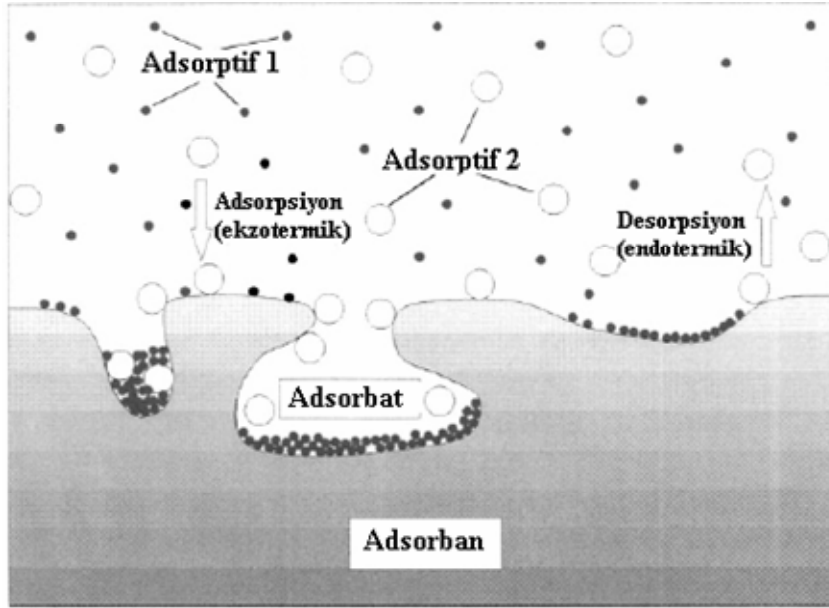
I. Langmuir'un (1881-1957) temel çalışmalarıyla başlayan adsorpsiyon kuramı, son yetmiş yılda çok fazla gelişerek, artık çok modern yaklaşımları kapsayan arayüz kimyası isimli bir bilim ve araştırma alanı haline gelmiştir [54]. Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik heterojen işlem arayüz adı verilen iki faz arasındaki sınırdaki meydana gelmektedir. Bir madde derişiminin komşu fazlar arayüzünde meydana gelen artışı *adsorpsiyon* olarak tanımlanmaktadır. Başka bir tanımla adsorpsiyon, bir maddenin arayüzde zenginleştirilmesi veya arayüzde bir akışkanın (sıvı veya gaz) yoğunluğunun artması olarak da ifade edilmektedir [55].

Birbirine değen fazların tiplerine göre adsorpsiyon; sıvı/gaz, sıvı/sıvı, katı/sıvı, katı/gaz ve katı/katı sistemlerde meydana gelebilir. Adsorpsiyon proseslerindeki büyük gelişmeler temelde katı/gaz ve katı/sıvı sistemlerde sağlanmıştır. Ancak laboratuvar çalışmalarında tüm arayüzlerde meydana gelen adsorpsiyon işlemleri incelenmektedir.

Katı/sıvı arayüzlerde meydana gelen adsorpsiyonda sıvı fazı genellikle bir çözelti oluşturmaktadır. Çözünmüş iyonik veya moleküler yapıdaki maddelerin çözülden katı yüzeyine tutunması sırasında çeşitli kuvvetlerin etkisi olabilir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılarak tekrar yığın fazına geçmesine *desorpsiyon*, katıya *adsorban* veya *adsorplayıcı*, adsorplanması söz konusu olan maddeye *adsorptif*, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise *adsorplanan* (*adsorbat*) adı verilmektedir. Adsorplanan moleküllerin sayısı ile desorplanan moleküllerin sayısı arasında kurulan dinamik dengeye (Şekil 2.1) ise *adsorpsiyon dengesi* denir [56].

Adsorpsiyon, su moleküllerinin bir sünger tarafından emilmesinde olduğu gibi, atom ya da moleküllerin gözenekli bir materyalin yığın fazına girmesi olayı olarak adlandırılan *absorbsiyon* olayından farklıdır [57]. Absorbsiyon ve adsorpsiyon olaylarının aynı anda meydana geldiği veya birbirlerinden ayırt edilemediği durumlar için ise *sorpsiyon* terimi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri birbirinden saptığında *adsorpsiyon histerisisi* adı verilen durum ortaya çıkmaktadır. Bu

durumda izoterm şekli, bir adsorpsiyon sisteminden diğerine değişen bir histerisis döngüsüne sahip olur. Histerisis döngülerinin kapiler kondenzasyonun meydana geldiği mezogözenekli katılarla ilişkili olduğu belirtilmektedir [58].



**Şekil 2.1.** İki bileşenli bir adsorptif gaz (Adsorptif 1, Adsorptif 2), adsorplanan gaz molekülleri (adsorbatlar) ve katı bir adsorban fazından oluşan denge adsorpsiyon sistemi [56].

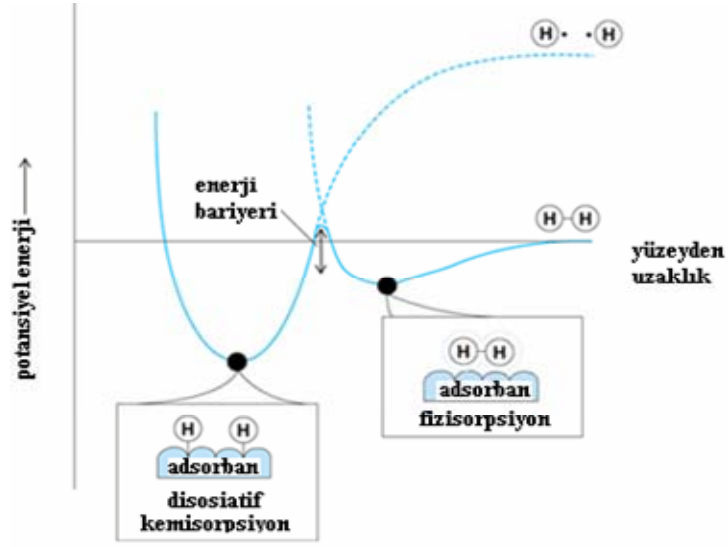
### 2.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Moleküler düzeyde adsorpsiyon, etkili olan kuvvetlerin ya da etkileşimlerin büyüklüğüne göre fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ya da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Adsorban yüzeyi ile adsorplanan moleküller arasında oluşan ve sıvıdaki moleküller arası etkileşimlere (van der Waals, dipol-dipol ve hidrojen bağları oluşumu) benzer zayıf etkileşimler ( $<40$  kJ/mol) *fiziksel adsorpsiyon*, bir moleküledeki atomlar arasında bulunan etkileşimlere benzer kuvvetli etkileşimler ( $>40$  kJ/mol) ise *kimyasal adsorpsiyonun* meydana gelmesine yol açmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan molekül adsorban yüzeyinde herhangi bir değişime uğramadan kalırken, kemisorpsiyonda yüzeyde tutunan molekül daha küçük yapılara ayrışabilmektedir, bu durum *disosiyatif kemisorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır [59].

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun ayırt edici önemli özellikleri aşağıda özetlenmiştir [55].

- Fizisorpsiyon görelî olarak düşük düzeyde spesifikiliğe sahip bir olayken, kemisorpsiyon, adsorbanın ve adsorplananın reaktivitesine bağlı bir olaydır.
- Kemisorbe olan moleküller yüzeyin reaktif bölgelerine bağlanırlar ve dolayısıyla adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Fizisorpsiyon ise yüksek bağlı basınçlarda genellikle çok tabakalı olarak meydana gelir.
- Fizisorbe olan bir molekül, özgül yapısını korur ve desorpsiyon sonunda akışkan fazdaki ilk haline geri döner. Kemisorbe olan bir molekül, tepkimeye girer veya disosiasyona (ayrışmaya) uğrarsa yapısal özelliğini kaybeder ve desorpsiyon ile tekrar kazanılamaz hale gelir.
- Kemisorbsiyonun enerjisi, karşılaştırılabilir bir kimyasal tepkimedeki enerji değişimi ile aynı büyüklüktedir. Fizisorpsiyon ise daima ekzotermiktir, fakat olay sırasında meydana gelen enerji değişimi, adsorplananın yüzeydeki kondenzasyon enerjisinden genellikle daha büyük değildir. Bununla birlikte, fizisorpsiyon çok dar gözeneklerde meydana geldiğinden, enerjinin miktarı önemli ölçüde artmaktadır.
- Kemisorpsiyonda genellikle bir aktivasyon enerjisi sözkonusudur ve düşük sıcaklıkta sistem termodinamik dengeye ulaşmak için yeterli termal enerjiye sahip olmayabilir. Fizisorpsiyon sistemleri dengeye genellikle oldukça hızlı ulaşır, fakat kütle taşınım sürecinin hız sınırlayıcı basamak olduğu durumlarda dengeye ulaşılması uzun sürebilir.

Birçok adsorpsiyon sistemlerinde, özellikle fiziksel adsorpsiyonun olduğu sistemlerde, adsorplanan madde yüzeye yaklaşırken potansiyel enerji bir minuma kadar düzenli olarak azalır, adsorpsiyon için bir enerji bariyerini aşmak gerekmez ve dengeye hemen ulaşılır. Diğer adsorpsiyon sistemlerinde ise adsorplanan madde yüzeye yaklaşırken bir potansiyel enerji bariyeri ile karşılaşılır. Bu duruma, Şekil 2.2 de gösterildiği gibi genellikle *disosiatif kemisorpsiyon* olayında rastlanır. Böyle bir sistemdeki potansiyel enerji bariyerinin yüksekliği, molekülün yapısındaki bağ koparken ortaya çıkan molekül parçacıklarının yüzeye bağlanma miktarı tarafından belirlenir.



**Şekil 2.2.** Hidrojen molekülleri ( $H_2$ ) ve atomlarının ( $H$ ) bir metal adsorban yüzeyine yakalaşırken potansiyel enerji eğrileri [57].

Fiziksel adsorpsiyonla kemisorpsiyon arasındaki ayırım her zaman kesin değildir. Örneğin polar buharların polar katılar üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon enerjisine bağlı olarak her iki sınıflandırma altında da değerlendirilebilir. Termodinamik bir bakış açısıyla, bir maddenin seyreltik bir buhar veya çözelti fazından katı bir yüzey üzerine adsorpsiyonu, moleküllerin hareketlerindeki serbestliğin azalmasına karşılık gelir ve bu şekilde sistemin entropisinde de azalma olur ( $T\Delta S < 0$ ) [60]. Bu nedenle, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden yürüyebilmesi ( $\Delta G < 0$  olması) için,  $\Delta H$  değerinin yeterince negatif olması, yeterince ekzotermik olması gerekir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumunun incelenmesidir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltisindeki IR spektrumu ile katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR spektrumları karşılaştırılır. Bu karşılaştırma sonucunda dalga boyunda değişiklik gözlenmiyorsa fiziksel adsorpsiyon, başka bir dalga boyunda pik gözleniyorsa kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmiş olduğu sonucu çıkarılabilir.

### 2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

Sıvı fazdan bir katı yüzeyine olan adsorpsiyonu etkileyen etmenler; adsorbanın ve adsorbatın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, çözücü fazın yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Genel olarak düşük sıcaklıklar, büyük yüzey alanları ve yüksek reaktiviteye

sahip adsorbanlar veya adsorplanan maddeler adsorpsiyonu arttırır. Adsorpsiyonu etkileyen bu parametrelerin [61] etkileri, aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

**a) Adsorbanın Özellikleri:** Adsorbanın yüzey alanı, partikül boyutu ve yüzey kimyası gibi özellikleri adsorpsiyonu etkiler.

*Adsorbanın Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu:* Adsorpsiyon bir arayüz olayı olduğu için, büyüklüğü de yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [62]. Gözenekli olmayan bir adsorbanın yüzey alanı, partikül boyutu arttıkça hızlı bir şekilde artar, fakat aktif karbon gibi yüksek gözenekliliğe sahip bir adsorbanın yüzey alanının büyüklüğü iç kısımlarda bulunan mikrogözeneklerden kaynaklanır; toplam yüzey alanı partikül boyutundan görece olarak bağımsızdır. Böyle katılarda büyük hacimli çözünen molekülleri mikrogözeneklerden içeri giremediklerinden makrogözenekler tarafından tutulur. Adsorplanan maddenin küçük hacimli olması adsorpsiyonu arttırır. Diğer yandan, bir çözünen çözüldükten adsorbe olurken, çözüldükte bulunan çözücü ve diğer bileşenlerle aynı adsorban yüzeyi için yarışma durumundadır. Bu nedenle, tek bileşenli buharlar için kuvvetli bir adsorplayıcı özellik gösteren bir adsorban, çözüldükte bulunan çözünenler için kuvvetli bir adsorban olmayabilir [63].

*Adsorbanın Yüzey Kimyası:* Adsorban yüzeyinde bazı spesifik grupların bulunması adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır. Karbonun aktivasyonu sırasında kemisorbe olan oksijenin adsorban yüzeyinde oluşturduğu polar gruplar, pek çok çözünenin adsorplanma miktarını etkiler. Yüzeydeki asidik fonksiyonel grupların oksijenleri, karbon üzerinde pek çok organik çözünenin adsorpsiyonunu azaltırken; yüzeydeki karbonil gruplarının oksijenleri, fenol ve naftalin gibi aromatik çözünenlerin adsorpsiyonlarının artmasına neden olmaktadır.

**b) Adsorbatın Özellikleri:** Adsorbatın çözünürlüğü, zincir uzunluğu, molekül ağırlığı, polaritesi ve iyonlaşma derecesi gibi özellikler de adsorpsiyonu etkiler [64].

*Adsorbatın Çözünürlüğü:* Çözünürlük, adsorbanın adsorplama kapasitesi üzerindeki en önemli faktörlerden biridir. Genel olarak yüksek çözünürlük, kuvvetli bir çözünen-çözücü etkileşimi olduğunu gösterir, adsorpsiyon için önce çözünen-çözücü etkileşiminin yenilmesi gerekeceğinden adsorpsiyon azalır. Maddenin adsorpsiyon hızı

ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki olduğunu gösteren bu kurala “Lundelius kuralı” denir [65]. Ayrıca, çözünen molekülün büyüklüğü arttıkça çözünürlüğü azalırken, adsorbanın gözeneklerinden geçebilecek büyüklüğü aşmadıkça adsorpsiyon miktarı artmaya devam eder. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sistem örnek gösterebilmesine rağmen istisnalar da çoktur.

*Adsorbatın Zincir Uzunluğu:* Organik bileşiklerin sudaki çözünürlüğü zincir uzunluğu arttıkça azalır ve böylece adsorbanın adsorplama kapasitesinde doğrusal olmayan bir artış meydana gelir. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten bu ikinci temel ifade “Traube Kuralı” olarak bilinir [66]. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça çözünenin hidrofob özelliği artar ve hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.

*Adsorbatın Moleküler Kütlesi:* Adsorpsiyon hızının partikül içi taşınımıyla kontrol edildiği durumlarda, adsorbatın molekül ağırlığı ve büyüklüğü arttıkça aktif karbon gibi adsorbanların adsorplama kapasitesi artar. Hızla karıştırılan kesikili sistemlerde, adsorpsiyon hızının, molekül büyüklüğüne ve kütlesine bağlı olması beklenir.

*Adsorbatın Polaritesi:* Genel olarak apolar bir çözücü içinde bulunan polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından kuvvetle adsorbe edilirken, su gibi polar bir çözücü aktif karbon gibi polar olmayan bir adsorbana daha çok tercih edilir. Bu nedenle, çözünenlerin polaritesi arttıkça polar olmayan adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonları azalır [67].

*Adsorbatın İyonlaşma Derecesi:* İyonlaşma derecesi arttıkça adsorpsiyon azalır. Amfoter bileşikler için maksimum adsorpsiyon, iyonlaşan bileşiğin net yükünün sıfır olduğu izoelektrik noktada meydana gelir [68].

**c) Sıvı Fazın Özellikleri:** Sıvı fazın iyonik bileşimi, organik bir çözücünün varlığı ve sıcaklığı gibi özellikler de adsorpsiyonu etkiler [69].

*İyonik Bileşim:* Çözeltideki mineral iyonların miktarı ve pH kadar, çözeltinin iyonik bileşimi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. [69,70]. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden

etkilenir. Organik asitler düşük pH de daha iyi adsorplanırken, organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [71]. pH nin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenirken; çözelti pH sinde meydana gelen değişmelerin, çözünen molekülünün yanı sıra adsorban yüzeyindeki yapılarda da etkili olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Ayrıca bir bileşenin adsorpsiyonu, ortamda bulunan çözünmüş diğer maddelerin etkisiyle genellikle azalır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlar da gözlenmiştir.

*Organik Bir Çözücünün Varlığı:* Sulu bir çözeltide ikinci bir organik çözücünün varlığı da adsorpsiyonu etkiler. Hidrofobik bileşiklerin adsorpsiyonu incelenirken, çözücü bileşiminin değiştirilmesinin, çözünenin çözünürlüğünü değiştirdiği gibi hidrofobik yüzeylere olan adsorpsiyonda değişikliklere yol açtığı bulunmuştur.

*Sıcaklık:* Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren (ekzotermik) bir süreçtir. Bu nedenle sıcaklığın azalması adsorpsiyonu artırır [72]. Adsorpsiyonda açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### **2.2.3. Adsorpsiyon Hızı, Kapasitesi ve Verimi**

Adsorpsiyon hızı, geometrik olarak, birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğriye çizilen teğetin eğimine karşılık gelir. Başlangıç adsorpsiyon hızı için bu eğriye  $t=0$  anına karşılık gelen noktadan çizilen teğetin eğimi belirlenmelidir.

Çözeltiden gözenekli bir katı yüzeyine adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon hızına etki eden dört ardışık hız basamağı vardır. Bunlar:

1. Adsorbat moleküllerinin çözelti yığın fazından adsorbanı kaplayan film tabakası sınırına doğru difüzyonu (*yığın çözeltiden difüzyon*): Bu aşama, adsorpsiyon sırasında karıştırma olduğundan genellikle ihmal edilir.
2. Adsorbat moleküllerinin durgun film tabakasından geçerek gözeneklere doğru difüzyonu (*film difüzyonu*)
3. Adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek boşluklarından hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi (*gözenek difüzyonu*)

4. Adsorbat moleküllerinin gözenek yüzeyine tutunması ve ayrılması (*adsorpsiyon/desorpsiyon başlangıcı*) [73,74].

Adsorbatın bulunduğu yığın faz hareketsiz olduğunda birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu fazın hareket ettirilmesi, yüzeyde bulunan film tabakasının kalınlığını azaltacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan, adsorpsiyon hızını yavaşlatacak herhangi ters bir etkide bulunmaz. Film difüzyonu, adsorpsiyon işlemini ilk birkaç dakika kontrol eder. Öte yandan partikül içi ya da gözenek difüzyonu ise çok uzun süre devam ettiği için hızı sınırlayan basamak olarak düşünülebilir [75].

Kütlesi  $m$  gram olan bir adsorbanın, dengede bir  $i$  bileşenini  $V$  hacmindeki bir çözeltiliden adsorplama kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$q_{den,i} = \frac{(C_{0,i} - C_{den,i})V}{m} = \frac{(C_{ad,den,i})V}{m} \text{ (mg adsorbat/g adsorban)} \quad (2.1)$$

Burada,

$q_{den,i}$  : Dengede, birim adsorban kütlesi başına adsorplanan  $i$  bileşeni miktarı (mg/g),

$C_{0,i}$  :  $i$  bileşeninin başlangıç derişimi (mg/L),

$C_{den,i}$  : Dengede,  $i$  bileşeninin çözeltide adsorplanmadan kalan derişimi (mg/L) dir.

$C_{ad,den,i}$  : Dengede,  $i$  bileşeninin adsorplanan derişimi (mg/L) dir

Adsorpsiyon verimi ise, dengede adsorbanın adsorpladığı adsorbat derişiminin, başlangıç adsorbat derişimine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\%Ad_i = \frac{100(C_{0,i} - C_{den,i})}{C_{0,i}} = \frac{C_{ad,den,i}}{C_{0,i}} \quad (2.2)$$

Burada,

$\%Ad_i$ : Dengede,  $i$  bileşeni için hesaplanan yüzde adsorpsiyon verimidir.

Toplam % adsorpsiyon verimi ise, çok bileşenli sistemlerde, dengede adsorbanın adsorpladığı her bir bileşenin derişimleri toplamının, bileşenlerin başlangıç derişimleri toplamına oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.3).

$$\%Ad_{top} = \frac{\sum(C_{0,i} - C_{den,i})}{C_{0,i}} \times 100 = \frac{\sum C_{ad,den,i}}{C_{0,i}} \times 100 \quad (2.3)$$

Buna göre, iki bileşenli bir sistemde toplam % adsorpsiyon verimi aşağıdaki eşitliklerle bulunabilir (Eşitlik 2.4 veya Eşitlik 2.5).

$$\%Ad_{top} = \frac{100[(C_{0,I} - C_{den,I}) + (C_{0,II} - C_{den,II})]}{C_{0,I} + C_{0,II}} \quad (2.4)$$

$$\%Ad_{top} = \frac{100[C_{ad,I} + C_{ad,II}]}{C_{0,I} + C_{0,II}} \quad (2.5)$$

Burada,

$C_{0,I}$  ve  $C_{den,I}$  : Birinci bileşenin başlangıç ve denge derişimleri (mg/L),

$C_{0,II}$   $C_{den,II}$  : İkinci bileşenin başlangıç derişimi (mg/L),

$C_{ad,I}$  : Birinci bileşenin dengede adsorplanan derişimi (mg/L),

$C_{ad,II}$  : İkinci bileşenin dengede adsorplanan derişimi (mg/L) dir [76,77].

Adsorpsiyon verimini etkileyen temel etmenlerin başında adsorban ve adsorbatın fizikokimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleri gelir. Adsorpsiyon verimini etkileyen bu parametreler aynı zamanda adsorpsiyon hızını da etkiler. Ayrıca karıştırma hızı ve sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi büyüktür.

#### 2.2.4. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyonda etkili olan moleküler mekanizmalar bilinmediği sürece adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, termodinamik ve kinetik veriler tam olarak anlaşılamaz. Adsorban ve adsorbatın özelliklerine göre arayüzde bazı etkileşim mekanizmaları mümkündür; iyon değişimleri, metalik katyonlarla etkileşmeler, polar etkileşmeler, yük transferleri, London-van der Waals dispersiyon kuvvetleri ve hidrofobik etki bunlardan bazılarıdır [69]. Çeşitli adsorban maddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonunda etkili olabilen bu mekanizmalardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1. *İyon Değişimi (Ion Exchange)*: Adsorban tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir. İyon değişimleri, katyonlar ve negatif yüklü yüzeyler veya anyonlar ve pozitif yüklü yüzeyler arasında gerçekleşir.

2. *İyon Çiftleşmesi (Ion Pairing)*: Çözeltideki iyonların, karşıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorban yüzeyindeki zıt yüklü merkezlere adsorpsiyonudur.

3. *Asit-Baz Etkileşmesi*: Adsorban ve adsorbat arasında hidrojen bağı veya Lewis asit-baz tepkimesi ile gerçekleşen etkileşmelerdir.

4.  *$\pi$  Bağı Elektronlarının Polarizasyonu ile Adsorpsiyon*: Adsorbat, elektronca zengin aromatik çekirdekler içerdiğinde ve katı adsorban yüzeyi kuvvetli pozitif merkezlere

sahip olduğu durumlarda ortaya çıkar. Adsorbatın elektronca zengin aromatik çekirdekleri ile adsorbanın pozitif merkezleri arasındaki çekim adsorpsiyonla sonuçlanabilir.

*5. Dispersiyon Kuvvetleri ile Adsorpsiyon:* Adsorban ile adsorbat molekülleri arasındaki London-van der Waals dispersiyon kuvvetleri ile meydana gelir. Bu mekanizma ile adsorpsiyon genellikle adsorbatın moleköl kütlesinin artması ile artar. Bu etkileşme yalnızca bağımsız bir mekanizma olarak değil aynı zamanda diğer tüm adsorpsiyon mekanizmaların yanı sıra da ortaya çıktığı için önemlidir.

*6. Hidrofobik Bağlanma:* Adsorbat moleküllerinin yapısında bulunan hidrofobik gruplar arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri ve sulu ortamdan kaçma eğilimleri, agregatlar oluşturmak suretiyle katı adsorban üzerine adsorplanmalarına izin vermeye yetecek büyüklükte olduğu zaman ortaya çıkar. Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine yönelim şekilleri de önemlidir [78].

### **2.2.5. Adsorbanlar**

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama özelliğine sahiptir. Bu maddeler kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri gibi *doğal katılar*; aktif kömür, moleköl elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler gibi *yapay katılar* olabilir [79].

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak adsorbanın uygunluğuna karar verilirken, öncelikle sistemin denge adsorpsiyon izoterm(ler)i belirlenmeye çalışılır. Denge verileri adsorbanın uygun olabileceğini gösteriyorsa kinetik özelliklere bakılır. Adsorbanın, adsorplanan molekülleri hızlı bir şekilde adsorplanma merkezlerine taşıma kapasitesine sahip olması gerekir. Denge ve kinetik veriler açısından uygunluğa bakıldıktan sonra kullanımdan sonra atılmayacaksa, rejenere edilebilirliği değerlendirilir. Rejenereasyon, adsorbanın mekanik ve adsorplama özelliklerine zarar verilmeden etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Adsorbanın seçiminde yüksek gözenekliliğe sahip olmasının yanı sıra kuvvet ve aşındırılmaya karşı direnç gösterme gibi mekanik özelliklerinin de iyi olması gerekir. Ayrıca kolay bulunabilirliği ve fiyatı gibi etmenler de adsorbanın tercih edilmesinde göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli parametrelerdir [80].

Fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorbanların performansı büyük oranda yüzey alanı, mikro gözenekler ve makro gözenekler ile toz, kristal ve pelet formlarının granül büyüklüğü gibi yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Polar yapılı maddelere karşı yüksek ilgiye sahip silika jel, zeolitler, aktif alümina gibi adsorbanlar *hidrofilik* olarak adlandırılırken; polar olmayan maddelere karşı yüksek affinite gösteren karbonlu ve polimer adsorbanlar ile silikatlar gibi adsorbanlar ise *hidrofobik* olarak adlandırılan tipik apolar adsorbanlardır [81].

Farklı kimyasal yapılara ve geometrik yüzey yapılarına sahip olabilme gibi özellikleri sayesinde adsorbanlar çeşitli amaçlarla ve endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Çizelge 2.1 de yer alan ve çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılan endüstriyel adsorbanlar karbon, mineral ve diğer kaynaklı olmalarına göre sınıflandırılmışlardır.

**Çizelge 2.1.** Çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılan endüstriyel adsorbanlar [58].

<b>Karbon Adsorbanlar</b>	<b>Mineral Adsorbanlar</b>	<b>Diğer Adsorbanlar</b>
Akif karbonlar	Silika jeller	Sentetik polimerler
Aktif karbon fiberler	Aktif alümina	Kompozit adsorbanlar
Moleküler karbon elekler	Metal oksitleri	(kompleks mineral-
Mezokarbon mikrobilyeler	Metal hidroksitleri	karbonlar, X-elutrit; X=Zn,
Fullerenler	Zeolitler	Ca)
Heterofullerenler	Kil mineralleri	Karışık adsorbanlar
Karbonlu nanomateriyaller	Sütunlaştırılmış killer	
	Gözenekli kil hetero-yapılar	
	Anorganik nanomateriyaller	

Bu adsorbanlar arasında en yaygın olarak kullanılanları aktif karbonlar, zeolitler, silika jeller ve aktif alüminadır.

Aktif karbonlar kömür, linyit, odun ve fındık kabukları gibi karbonlu ham materyallerin 700-800°C gibi yüksek sıcaklıklarda pirolizi ve karbonizasyonu ile elde edilen, yüzey özellikleri ve gözenek yapıları nedeniyle yüksek adsorplama gücüne sahip çok yönlü adsorbanlardır. Yüzeyinde bulunan oksit grupları ve anorganik safsızlıklar nedeniyle benzersiz yüzey özellikleri sayesinde aktif karbon, diğer adsorbanlardan farklı olarak aşağıda verilen üstünlüklere sahiptir.

- Havanın saflaştırılmasında olduğu gibi, kullanılmadan önce tam bir nem uzaklaştırması gerektirmeden gazların ayırma ve saflaştırılması işlemlerinde

kullanılan tek ticari adsorbandır. Aynı nedenle, sıvı çözeltilerin işlenmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır.

- Geniş ve ulaşılabilir iç yüzeyi (geniş gözenek hacmi) nedeniyle apolar veya polaritesi küçük yapıdaki organik molekülleri diğer adsorbanlara göre daha çok adsorplar.
- Aktif karbonun adsorpsiyon ısısı veya bağ kuvveti diğer adsorbanlardan genellikle daha düşüktür. Bunun nedeni, adsorpsiyondaki temel kuvvetlerin spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri olmasıdır. Bunun bir sonucu olarak da adsorplanan moleküllerin yüzeyden sıyrılması daha kolaydır ve dolayısıyla adsorbanının rejenerasyonu için gereken enerji miktarı da düşüktür [82].

Aktif karbonun adsorpsiyon davranışı yalnızca yüzey alanı ve gözenek hacmi dağılımı ile açıklanamaz. Eşit yüzey alanına sahip fakat farklı yöntemlerle hazırlanan veya farklı aktivasyon işlemlerinden geçirilen aktif karbonlar oldukça farklı adsorpsiyon özellikleri gösterir. Bu nedenle, aktif karbonla adsorpsiyonda; yüzeydeki kimyasal grupların derişimi ve doğası, yüzeyin polaritesi, yüzey alanı ve gözenek hacmi dağılımının yanında adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve çözeltilen adsorpsiyonda ise çözeltilenin derişimi ve pH değeri de önemli etkenlerdir.

Aktif karbonlar farklı amaçlar için farklı formlar halinde kullanılabilir. Toz halindeki aktif karbonlarda (PAC) adsorpsiyon hızlı gerçekleşmesine karşın rejenerasyonları zordur. Granül çapı 0,6–4 mm arasında değişen ve mekaniksel özellikleri iyi olan granüler aktif karbonlar (GAC), toz halindeki aktif karbonlara göre pahalı olmalarına rağmen daha kolay rejenere edilebilir ve birkaç kez kullanılabilirler. Granül ve toz haldeki aktif karbonlar, organik ve anorganik maddelerin uzaklaştırılmasında çok olumlu sonuçlar vermektedir. Aktif karbon fiberleri ise (ACF) atık su arıtımı için pahalı materyallerdir, fakat adsorpsiyon sisteminin şekline göre kalıba sokulabilme üstünlüğüne sahiptirler ve akışa karşı düşük bir hidrodinamik direnç gösterirler.

Seyreltik çözeltilerden aktif karbon yüzeyine adsorpsiyon sırasında çözücünün adsorpsiyonu genellikle ihmal edilir. Fakat çözücü ve çözünenlerin her oranda karıştığı çözeltilerde yarışmalı adsorpsiyon meydana geleceğinden adsorban-çözelti bileşenleri ve adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimler, adsorbanın gözenekliliği ve yüzeyinin heterojenliği, sterik etkiler ve adsorbatın yüzeye yönelimi adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır [63,83].

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olarak tanımlanır. İlk olarak İsveç’li minerolog Fredrick Crostedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır. Adsorpsiyon özellikleri ilginç olan bu kristallerin genel yapısal formülleri;

$M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$  şeklindedir. Burada,  $x$  ve  $y$  tam sayıları ve  $y/x \geq 1$ ,  $n$ ,  $M$  katyonunun değerliğini ve  $z$  ise her bir birim hücredeki su moleküllerinin mol sayısını göstermektedir [84,85].

Zeolitlerin en küçük yapı birimleri silikon ve aluminyum dörtyüzlüsü,  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  dür. Bu dörtyüzlülerin üç boyutta sonsuz bağlanması ile temel silikat yapıları oluşur. Zeolitler yapılarındaki kanallarda adsorplanmış su molekülleri içerir. Adsorplanmış suyun ısıtılarak yapıdan uzaklaştırılması sonunda kristal yapıda meydana gelen boşluklar, bu boşluğa sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı moleküllerinin adsorplanmalarına olanak sağlar. A ve X zeolit tipleri, adsorpsiyonda en çok tercih edilen zeolit tipleridir. Zeolitlerin adsorban olarak tercih edilmesindeki en önemli özelliklerinden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdikleri yüksek adsorplama kapasiteleridir. Anorganik ve iyonik yapıları nedeniyle polar veya polarizlenebilen maddelere karşı yüksek ilgiye sahip olan zeolitler, adsorban olarak genellikle ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılırlar [80,86].

Silisik asitin,  $Si(OH)_4$ , kolloidal çözeltisinin koagülasyonu ve kontrollü dehidrasyonu ile hazırlanan silika jeller ( $SiO_2.nH_2O$ ), amorf yapıda ve gözenek büyüklükleri 6–25 nm arasında değişebilen adsorban materyallerdir [80,87]. Yüzeyleri Si-O-H ve Si-O-Si grupları ile kaplı olduğundan polar yapıdadırlar ve bu nedenle başta su olmak üzere (desikant olarak kullanımları) yüzeyle hidrojen bağı oluşturabilen alkoller, aminler ve  $\pi$  kompleksleri oluşturabilen doymamış hidrokarbonlar gibi maddeleri adsorplayabilirler [86]. Ayrıca, yüzeylerinin organik ligandlarla kolayca modifiye edilebilmeleri, organik moleküllerin kromatografik yöntemlerle ayrılmasında da kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır.

Silika jelin yapısında % 5 kadar su bulunur. Aşırı ısıtıldığında yapısında bağlı olan bu su kaybolur ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi de yok olur. Bu nedenle adsorban olarak 200 °C nin altındaki sıcaklıklarda kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda su adsorplama kapasitesi zeolitler ve alumina ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Ancak, düşük nemlilik durumunda zeolitik bir desikanta göre nem tutma kapasitesi daha düşüktür. Öte yandan silika jeller, 350 °C de rejenere edilebilen zeolitik materyallere

göre daha düşük sıcaklıkta (150 °C) kolaylıkla rejenere edilebilirler. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda ve ortalama su buharı basınçlarında yüksek oranda kurutma uygulamalarında da kullanılırlar [80].

Yüzey alanı 150 ile 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve gözenek hacmi 1,5 ile 5 nm arasında değişen % 6 oranında nem içeren alüminyum hidratların, çoğunlukla da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O'ın dehidrasyonu sonucu oluşan aktif alumina, silika jel gibi, zeolitlere göre su buharını daha yüksek oranda adsorplama kapasitesine sahiptir. Aktif alüminanın yüzeyi silika jelden daha polardır ve alüminyumun amfoter olması nedeniyle asidik ve bazik özelliklere sahiptir. Bu nedenle, kurutma materyali olarak kullanılmanın dışında polar organik maddelerin adsorplanmasında da kullanılır [80,86,87].

### **2.2.6. Adsorpsiyon Dengesi ve Denge Adsorpsiyon İzoterm Modelleri**

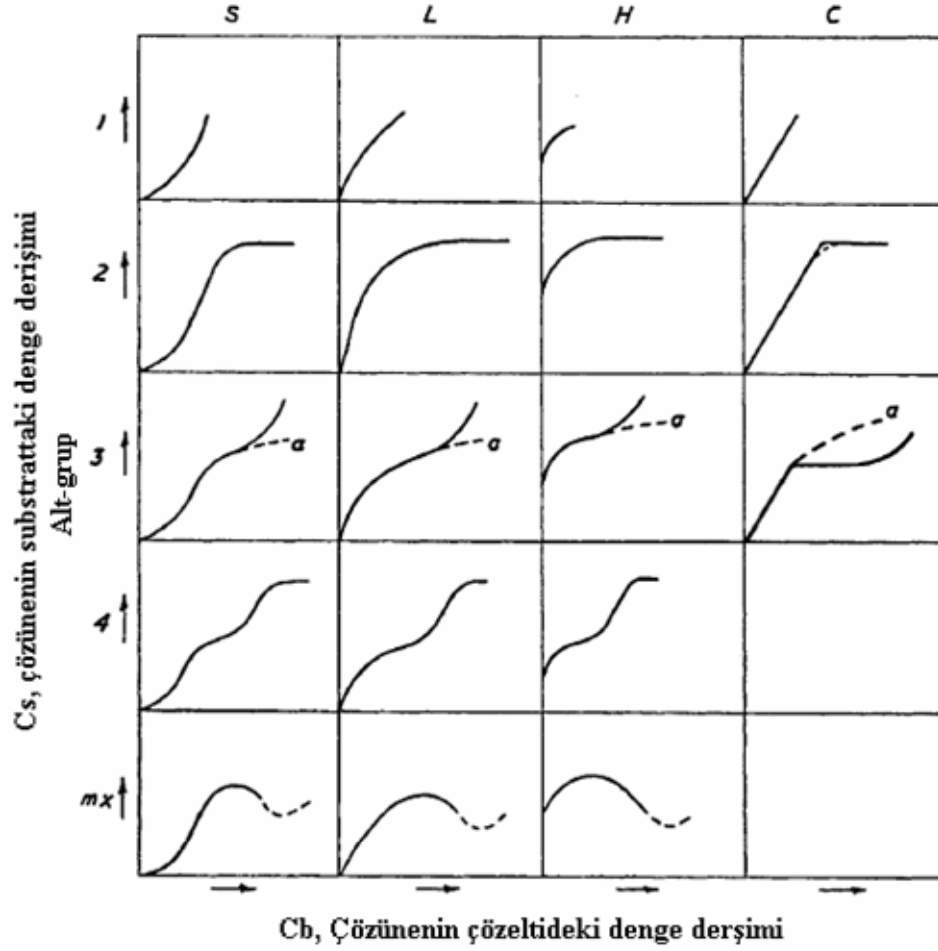
Adsorpsiyon süreci, adsorplanan bileşenin çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözülti fazındaki derişimi sabit kalır. Sabit sıcaklıkta adsorbat miktarı ile denge derişimi arasındaki ilişki; çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimine karşı, adsorbanın birim kütesince adsorplanan adsorbat miktarın grafiğe geçirilmesiyle elde edilen *adsorpsiyon izoterm eğrileri* ile gösterilir [88].

Adsorpsiyon izotermi gaz fazından ve sıvı fazdan olmak üzere iki grup altında incelenebilir. Ancak, bu tez çalışmasında çözültiden adsorpsiyon gerçekleştirildiğinden ikinci gruptaki izoterm eğrileri ve karakteristik özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### **2.2.6.1. Çözültiden Adsorpsiyonda İzoterm Tipleri**

Adsorpsiyon izotermlerinin şekli, sıvı-katı arayüzde meydana gelen adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir verdiği için çok önemlidir.

Giles ve arkadaşları [89], seyreltik çözültlerdeki adsorpsiyon izotermelerini, izoterm eğrilerinin başlangıç eğimlerini esas alarak S, L, H ve C olmak üzere dört farklı temel kategoride sınıflandırmışlardır (Şekil 2.3). Çözünenlerin yüksek derişimlerdeki davranışlarına göre de izotermilerin alt grupları belirlenmiştir.



Şekil 2.3. Çözeltiden adsorpsiyonda karşılaşılan değişik izoterm tipleri [89]

Bu dört temel adsorpsiyon izotermi arasında en yaygın olanı L-tipi (Langmuir-tipi) izotermeleridir. Bu izoterm eğrileri, çözelti derişimi arttıkça kullanılabilir adsorpsiyon merkezlerinin sayıca azaldığını gösterir. Bu durum, adsorplanan moleküllerin yüzeye çoğunlukla düz (flat) bir pozisyonda adsorplandığını ve çözücü molekülleri ile yüzeydeki aktif merkezler için kuvvetli bir yarışma içine girmediklerini gösterir. Yüksek polarlığa sahip çözünenler ve substratlar ile kuvvetli moleküller arası etkileşimler gösteren monofonksiyonel iyonik maddeler, bu tip adsorpsiyon izotermeleri gösterir. Ancak L eğrileri, birbirinden oldukça farklı çözünen/substrat sistemlerinde de elde edilebilir.

S-tipi izoterm eğrileri, başlangıçta konkav bir kısım sonra konveks ve bunların arasındaki bir dönüşüm noktasından (point of inflection) oluşur. Derişimin daha fazla artırılması durumunda S-tipi eğriler, giderek L-tipi eğrilere benzemeye başlar. S-tip eğri genellikle;



- Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur, maksimum adsorpsiyon adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur ve adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir [94].

Langmuir modeli, çözültiden adsorpsiyon için;

$$q_{den} = \frac{q_m K_L C_{den}}{1 + K_L C_{den}} \quad (2.6)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada,

$q_{den}$  : Denge, birim adsorban kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),

$C_{den}$  : Denge, adsorplanmadan çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

$K_L$  : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın adsorbana ilgisi ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren Langmuir sabiti (L/mg),

$q_m$  : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g) dır. Bu değer, adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini gösterir.

Eşitlik 2.6 nin doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 2.7 elde edilir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.7)$$

$C_{den}$  değerlerine karşı  $C_{den}/q_{den}$  oranlarının grafiğinin eğim ve kaymasından tek tabaka doymuşluk kapasitesi,  $q_m$  ve Langmuir sabiti  $K_L$  hesaplanabilir.  $q_m$  ve  $K_L$ 'nin büyük olması yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Adsorpsiyon çok az ise  $K_L C_{den} \ll 1$ , adsorpsiyon fazla ise  $K_L C_{den} \gg 1$  ve  $q_{den} = q_m$  dir. Langmuir modeli, seyreltik çözültelerde Henry Yasasına uyar [95-97].

## 2. Freundlich Modeli

Adsorban yüzeylerinin homojen olmaması ve adsorplanan moleküller arasında etkileşimler meydana gelmesi nedeniyle çoğu sistem ideal değildir ve bu nedenle Langmuir modelinden sapmalar görülür. 1906 yılında deneysel bulgulara dayalı olarak geliştirilen ilk ampirik model olan Freundlich modeli, Langmuir modelinden farklı olarak ideal olmayan sistemlerdeki adsorpsiyonu açıklamaya çalışır. Bu model, Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin ( $K_L$ ), yüzey örtüsünün ( $q_m$ )

bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (2.8)$$

Burada,

$K_F$  : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ((mg/g)/(L/ mg)<sup>1/n</sup>),

$n$  : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 2.8'in doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln q_{den} = \ln K_F + 1/n \ln C_{den} \quad (2.9)$$

$\ln q_{den} - \ln C_{den}$  grafiğinin eğiminden  $1/n$ , y eksenini kesim noktasından ise  $\ln K_F$  bulunur.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0-1 arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense  $1/n$  değeri o kadar sifıra yakın olur.  $n$  ve  $K_F$  parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır ve bu parametrelerin değerlerinin büyük olması, adsorbanın adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Freundlich izotermi, Langmuir izotermine göre daha çok kullanılır ancak Langmuir modelinin aksine tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermez. Bununla birlikte, çoğu durumda adsorpsiyon verileri ortalama derişim aralıklarında her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini ele alan Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçeğçi bir yaklaşım olarak görölmektedir [98-100].

### 3. Redlich Peterson Modeli

Redlich-Peterson Modeli, homojen ve heterojen sistemlere benzer şekilde uygulanabilen, adsorpsiyon dengesinin diğer iki modelle uyum sağlamadığı durumlar için geliştirilmiş üç farklı parametre içeren bir modeldir. Yüksek derişimlerde Freundlich modeline, düşük derişimlerde ise Langmuir modeline yaklaşan bu model;

$$q_{den} = \frac{K_{RP} C_{den}}{1 + a_{RP} C_{den}^{\beta}} \quad (2.10)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Eşitlikte, değerleri non-lineer regresyonla hesaplanabilen parametreler;

$K_{RP}$  : Redlich-Peterson adsorpsiyon sabiti (L/g),

$a_{RP}$  : Redlich-Peterson adsorpsiyon sabiti ( $L^\beta/mg^\beta$ ),

$\beta$  : Redlich-Peterson üsteli ( $0 \leq \beta \leq 1$ ) dir.

Redlich-Peterson eşitliğinde,  $\beta=1$  ise, eşitlik Langmuir modeline dönüşür.

$$q_{den} = \frac{q_m K_L C_{den}}{1 + K_L C_{den}} \quad (2.6)$$

Burada,  $q_m (=K_R/a_R)$  ve Langmuir sabiti  $K_L(=a_R)$  dir

Redlich-Peterson eşitliğinde,  $\beta=0$  olduğunda ise, eşitlik Henry kanununa dönüşür.

$$q_{den} = \frac{K_{RP} C_{den}}{1 + a_{RP}} = K_H C_{den} \quad (2.11)$$

Burada,  $K_H=$  Henry sabiti (L/g) dir.

Eşitlik 2.10, her iki tarafın logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde,

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_{den}}{q_{den}} - 1\right) = \ln a_{RP} + \beta \ln C_{den} \quad (2.12)$$

elde edilir. Bu eşitlik veya Eşitlik 2.10'dan elde edilen  $q_{den}$  değeri ile deneysel  $q_{den}$  değeri arasındaki hatayı minimize eden MS-Excel'deki Solver programı veya non lineer regresyon fonksiyonu bulunan diğer bilgisayar yazılım programları yardımıyla denklemde bilinmeyen üç parametrenin sayısal değerleri hesaplanabilir [101-103].

### 2.2.6.3. Çok Bileşenli Sistemlerde Denge Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Çok bileşenli sistemlerde çözünenlerin kendi aralarında etkileşmeleri ve adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezler için yarışmaya girmeleri adsorpsiyon izotermelerinin şeklini ve izoterm parametrelerini etkilediğinden, gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak için tekli sistemlere göre daha karmaşık çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir [104]. Bu modellerden bazıları tekli izoterm parametrelerinin kullanıldığı basit modeller, diğerleri ise tekli izoterm parametrelerinin yanında düzeltme faktörlerinin de kullanıldığı daha karmaşık modellerdir [105].

Bu tez çalışmasının adsorpsiyonla ilgili kısmında, anilin ve türevlerini içeren ikili karışımların granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon davranışları incelendiğinden,

çok bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyon mekanizmalarını tanımlamada sık kullanılan bazı adsorpsiyon modellerinin iki bileşenli sistemlere indirgenmiş şekilleri ve model parametreleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

### 1. Modifiye Edilmemiş Yarışmalı Langmuir Modeli (Non-Modified Competitive Langmuir Model)

Bu model, tek bileşenli Langmuir modelinin çok bileşenli yarışmalı sistemlere uyarlanmış halidir. Adsorplanan maddeler aktif yüzey merkezleri için yarışırken aralarında herhangi bir etkileşimin olmaması ve birbirlerinin adsorpsiyonlarını etkilememeleri modelin temel varsayımlarıdır [105,106].

Model matematiksel olarak Eşitlik 2.13 de gösterilmiştir.

$$q_{den,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{den,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{den,j}} \quad (2.13)$$

Modelde yer alan  $q_{m,i}$  ve  $K_{L,i}$  parametreleri tek bileşenli Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemlerinden çıkarılır.

İki bileşenli yarışmalı bir sistem için model, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_{den,1} = \frac{q_{m,1} K_{L,1} C_{den,1}}{1 + K_{L,1} C_{den,1} + K_{L,2} C_{den,2}} \quad (2.14)$$

$$q_{den,2} = \frac{q_{m,2} K_{L,2} C_{den,2}}{1 + K_{L,1} C_{den,1} + K_{L,2} C_{den,2}} \quad (2.15)$$

$q_{den,1}$  ve  $q_{den,2}$  : Sırasıyla birinci ve ikinci bileşenin dengede birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarları (mg/g),

$C_{den,1}$  ve  $C_{den,2}$  : Sırasıyla birinci ve ikinci bileşenin dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimleri (mg/L)

$K_{L,1}$  ve  $K_{L,2}$  : Sırasıyla birinci ve ikinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

$q_{m,1}$  ve  $q_{m,2}$ : Sırasıyla birinci ve ikinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabitleri (mg/g)

Genişletilmiş Langmuir modeli olarak da adlandırılan bu model; yüzey için yarışan her bir bileşenin tek bileşenli Langmuir modelinin varsayımlarına uyum gösterdiği, yüzeyin her bileşeni adsorplama kapasitesinin aynı olduğu ve adsorbatların aynı aktif merkezler için yarıştıkları durumlar sağlandığı hallerde çok bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyonu başarılı bir şekilde açıklar [107,108].

## 2. Modifiye Edilmiş Yarışmalı Langmuir Modeli (Modified Competitive Langmuir Model)

Önceki modelde, bileşenler arasındaki etkileşimlerin dikkate alınmamasından kaynaklanan deneysel verileri açıklamadaki uyumsuzluk ve yetersizlikler, modele eklenen bir düzeltme faktörü ile ( $\eta$ ) giderilmeye çalışılmıştır [105]. Karışımda bulunan her bileşenin  $\eta$  değeri, karışımdaki diğer bileşenlerin derişimlerine bağlıdır. Langmuir modelinin bu yeniden düzenlenmiş hali Eşitlik 2.16 ile ifade edilmektedir.

$$q_{den,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}(C_{den,i}/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}(C_{den,j}/\eta_j)} \quad (2.16)$$

Modelde yer alan  $q_{m,i}$  ve  $K_{L,i}$  parametreleri tek bileşenli Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemlerinden çıkarılır.  $i$  ve  $j$  bileşenlerine ait  $\eta_i$  ve  $\eta_j$  Langmuir düzeltme sabitleri ise yarışmalı adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanır [109-111].

Model, iki bileşenli yarışmalı bir sistem için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$q_{den,1} = \frac{q_{m,1}K_{L,1}(C_{den,1}/\eta_1)}{1 + K_{L,1}(C_{den,1}/\eta_1) + K_{L,2}(C_{den,2}/\eta_2)} \quad (2.17)$$

$$q_{den,2} = \frac{q_{m,2}K_{L,2}(C_{den,2}/\eta_2)}{1 + K_{L,1}(C_{den,1}/\eta_1) + K_{L,2}(C_{den,2}/\eta_2)} \quad (2.18)$$

## 3. Genişletilmiş Freundlich Modeli (Extended Freundlich Model)

Fritz ve Schluender [112] ile McKay ve Duri [113], ampirik olarak geliştirdikleri genişletilmiş Freundlich modelini, ikili karışımlardaki denge adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanmışlardır (Eşitlik 2.19).

$$q_{den,1} = \frac{K_{F,1}C_{den,1}^{n_1+x_1}}{C_{den,1}^{x_1} + y_1C_{den,1}^{z_1}} \quad (2.19)$$

$$q_{den,2} = \frac{K_{F,2}C_{den,2}^{n_2+x_2}}{C_{den,2}^{x_2} + y_2C_{den,2}^{z_2}} \quad (2.20)$$

Burada  $K_{F,1}$ ,  $K_{F,2}$ ,  $n_1$  ve  $n_2$  Freundlich adsorpsiyon sabiti ve dereceleridir. Bu değerler iki bileşenli Freundlich denklemlerinin karşılığı olan tek bileşenli Freundlich denklemlerinden elde edilirler. Diğer altı parametre ise ( $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  ve  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$ ) birinci ve ikinci bileşenin çok bileşenli Freundlich adsorpsiyon sabitleridir [114].

#### 4. Modifiye Edilmiş Yarışmalı Redlich-Peterson Modeli (Modified Competitive Redlich-Peterson Model)

Karışımdaki her tür için bir düzeltme faktörü  $\eta_{RP}$  içeren üç parametrelili Redlich-Peterson Modeli, çok bileşenli karışımlar için ampirik olarak geliştirilmiştir.

$$q_{den,i} = \frac{K_{RP,i}(C_{den,i}/\eta_{RP,i})}{1 + \sum_{j=1}^N a_{RP,j}(C_{den,j}/\eta_{RP,j})^{\beta,j}} \quad (2.21)$$

$K_{RP}$ ,  $a_{RP}$  ve  $\beta$  Redlich-Peterson (R-P) parametreleridir ve tek bileşenli modelden çıkarılır [115,116].  $\eta_{RP}$  ise yarışmalı adsorpsiyon verilerinden nonlineer regresyonla tahmin edilir. Modifiye Yarışmalı R-P modeli, iki bileşenli sistemler için aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_{den,1} = \frac{K_{RP,1}(C_{den,1}/\eta_1)}{1 + a_{RP,1}(C_{den,1}/\eta_1)^{\beta_1} + K_{RP,2}(C_{den,2}/\eta_2)^{\beta_2}} \quad (2.22)$$

$$q_{den,2} = \frac{K_{RP,2}(C_{den,2}/\eta_2)}{1 + a_{RP,1}(C_{den,1}/\eta_1)^{\beta_1} + K_{RP,2}(C_{den,2}/\eta_2)^{\beta_2}} \quad (2.23)$$

#### 2.2.7. Adsorpsiyon Uygulama Çeşitleri

Adsorpsiyon konusunda yapılan deneysel çalışmalar genellikle kesikli karıştırmalı düzeneklerde ve/veya sürekli çalışan dolgulu kolon tipi reaktörlerde gerçekleştirilmektedir [117-110]. Kesikli ve kolon tipi sistemlerde gerçekleşen adsorpsiyonun kinetiği çeşitli kaynaklarda ayrıntılı olarak incelenmiştir [80,87].

Kesikli sistem çalışmalarında; belirli hacimdeki adsorban madde, buharlaşmanın olmaması için ağzı kapaklı erlenler içerisinde adsorplanacak madde ya da maddeleri içeren çözeltilerle laboratuvar sıcaklığında veya laboratuvar sabit sıcaklığına ayarlanan bir su banyosunda içerisinde sabit hızla karıştırılır. Karıştırma anından hemen sonra ve daha sonra aralıklarla veya deneyin sonunda analiz için örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi bulunur. Bu sistemlerde çözeltilinin başlangıç derişimi, pH si ve karıştırma şekli ve hızı gibi parametreler değiştirilerek gerçekleşen adsorpsiyon modellenmeye çalışılır [121-123].

Sürekli sistem kolon çalışmalarında ise, belli yükseklikteki kolonlar dolgu malzemesi olarak kullanılacak adsorban ile doldurulur. Adsorban kaçaklarını önlemek

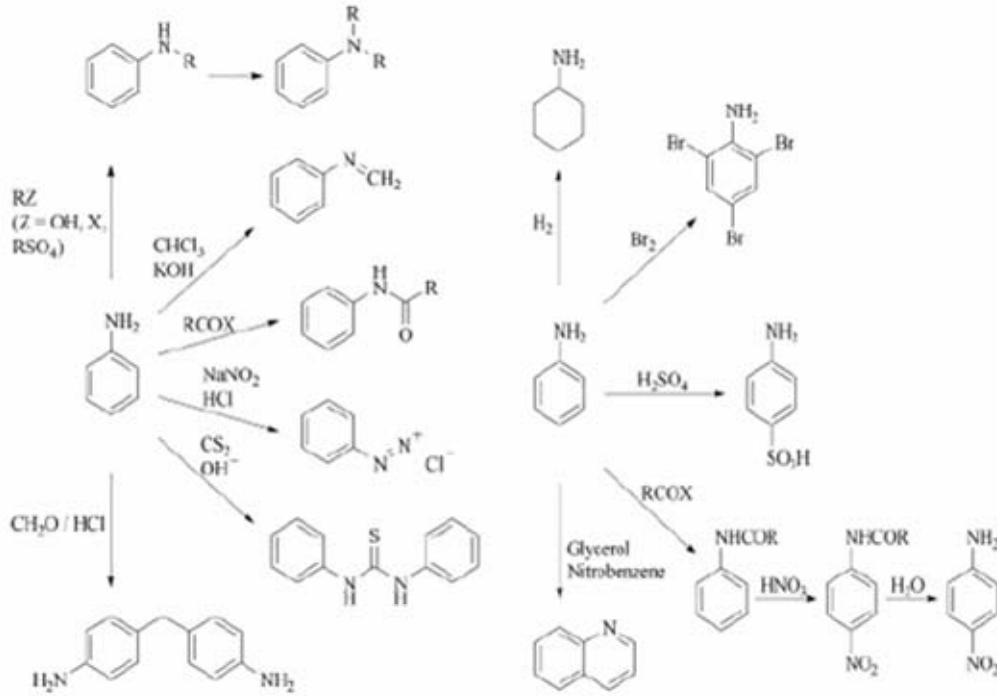
için kolonun alt ve üst kısımları cam yünü gibi adsorbantı kirletmeyecek başka bir malzeme ile desteklenir. Adsorplanacak maddeyi içeren çözelti, kolona aşağıdan yukarıya doğru bir peristaltik pompa yardımıyla verilebilir veya çözeltinin yukarıdan aşağıya doğru akması sağlanabilir. Kolon çıkışındaki çözelti, düzenli aralıklarla analiz edilir. Bu sistemlerde kolon yüksekliği, çözelti akış hızı ve yönü gibi parametreler değiştirilerek adsorpsiyonda en iyi sonuçlar alınmaya çalışılır [124,125]. Özellikle atık suların adsorpsiyonunda kesikli sistemlere göre daha karmaşık olan dolgu kolon reaktörler; büyük hacimli atıksu arıtımında sürekli kullanılabilmesi, arıtılmış suyun sistemden kolaylıkla ayrılabilmesi, sistem denetiminin kolay olması bakımından avantajlı sistemler olarak görülmektedir [126].

### **2.3. Anilin ve Bazı Türevleri**

#### **2.3.1. Anilin**

İlk defa 1826 da indigonun kuru (susuz) damıtılmasıyla elde edilen anilin (aminobenzen) [62-52-3], primer aromatik aminlerin en basit üyesidir. 1840 yılında indigonun potas ile ısıtılması sonucunda elde edilmiş ve anilin adı verilmiştir. 1843 yılında A. W. VON HOFFMANN, anilin nitrobenzenin indirgenmesiyle elde edilebileceğini göstererek, yapısını kesin olarak açıklığa kavuşturmuştur. Günümüzde de anilin çoğunlukla nitrobenzenin buhar ya da sıvı fazdan katalitik indirgenmesiyle üretilmektedir [127].

Anilin (MA=93.14), damıtılarak saflaştırıldığında renksiz, sudan biraz daha yoğun ( $d=1.02 \text{ g/mL}$ ),  $184 \text{ }^\circ\text{C}$  de kaynayan,  $-6 \text{ }^\circ\text{C}$  de eriyen, aseton, etanol, dietil eter ve benzende çözünen, suda ise az çözünen ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $0,32 \text{ g/L}$ ), dielektrik sabiti  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de 6,89 olan ve ışığa veya havaya maruz bırakıldığında rengi kahveye dönen yağimsı bir sıvıdır. Anilin kimyasal özellikleri yapısında bulunan amino grubu ve benzen halkası tarafından belirlenir (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) [127,128].



Şekil 2.4. Amino grubunun tepkimeleri Şekil 2.5. Aromatik halkanın tepkimeleri [128].

Amino grubunun azot atomundaki ortaklanmamış elektronları, aromatik halkada kısmen delokalize haldedir ve halkadaki negatif yük yoğunluğunu artırarak fenoller gibi, anilin ve türevlerinin de elektrofilik substitüsyon tepkimeleri vermelerini sağlar. Bu nedenle anilin, alifatik aminlerle karşılaştırıldığında zayıf bir bazdır ( $pK_b=4,63$ ) ve HCl veya  $H_2SO_4$  gibi kuvvetli mineral asitlerle suda çözünebilir kararlı tuzlar oluşturur [129].

Anilin, yapısındaki amino grubu nedeniyle *orto/para* yönlendirici bir moleküldür fakat kuvvetli asidik çözeltilerde amino grubunun protonlanması; ortaklanmamış elektron çiftinin çekirdeğin delokalize  $\pi$  orbitalleri ile etkileşmesini önleyerek *meta*-substitüsyona ve bunun sonucunda da elektronların çekirdeğin pozitif yüklü azota çekilmesine yol açar [130,131]. Bu koşullarda protonlanmış/nötral ( $Ph-NH_3^+/ Ph-NH_2$ ) çifti için ölçülen  $pK_a$  sabiti, anilinyum katyonunun asitliğine ve anilin molekülünün bazlığına karşılık gelir. Anilinyum,  $Ph-NH_3^+$ , katyonunun deneysel  $pK_a$  değeri suda 4,9, DMSO (Dimetil Sülfoksit) da 3,6 ve MeCN (Metil Siyanür) de ise 10,6 dır. Genel olarak söylemek gerekirse substitue anilinlerde halkaya elektron veren substituentler, protonlanmış anilinlerin  $pK_a$  sabitinin sayısal değerini artırırken, halkadan elektron çeken substituentler azaltır [129].

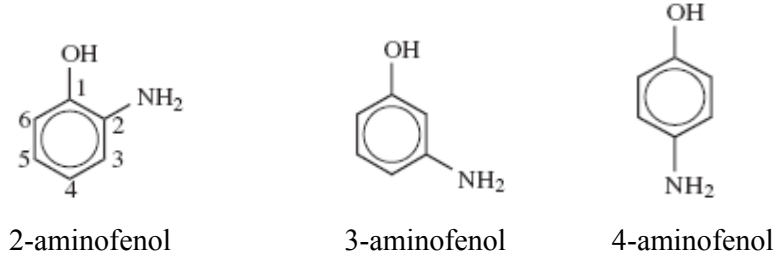
Anilin primer bir amin olduğundan, N-H gerilme titreşimleri nedeniyle 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karakteristik bir soğurum dubleti verir. Primer aminler ayrıca 1650-1590  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, bir makaslama (scissoring) soğurumu da gösterir. Benzenin 230-270 nm arasında bir seri düşük şiddette soğurum bandı vardır. Benzen halkası üzerinde amino grubu gibi bağ yapmayan elektronları olan bir substituent bulunduğunda, soğurum bandlarının şiddetinde bir artış meydana gelir ve daha uzun dalga boyuna kayma olur. Bu nedenle anilin, 230 nm ( $\epsilon = 8600$ ) ve 280 nm de ( $\epsilon = 14300$ ) iki soğurum bandı verir. Amino gruplarının protonlanması bu etkileri azaltır ve spektrum substitue olmayan benzen molekülünün spektrumuna benzer. Anilin ve birçok türevi uçucu olduğundan gaz-sıvı kromatografisi ile analizlenebilir. Bu yöntem, anilinin, karışımlardan hızlı ve doğru bir şekilde tayininde ve anilin üreticileri tarafından kalite kontrolü amacıyla kullanılmaktadır [132].

Anilin temel olarak polimerler, lastik, zirai kimyasallar, boyalar ve pigmentler, farmasötikler ve fotoğrafik kimyasalların üretiminde kullanılır. Ticari olarak ihtiyaç duyulan anilinin % 85'i poliüretanların temel maddesi olan MDI (4,4-metilen difenil diizozanat) üretiminde kullanılır. Diğer endüstriyel alanlardaki kullanım oranları ise şöyledir: Lastik üretiminde, % 9; herbisitlerde, % 2; boya ve pigmentlerde, % 2; özel fiberlerde, % 1; patlayıcılarda, epoksi kür ajanlarda ve farmasötiklerde % 1 kadardır. Anilinin; allerjik hastalıkların iyileştirilmesinde kullanılan anilin disülfid türevlerinin üretiminde, saç boyalarının bileşiminde ve saç boyama yönteminde, insektisitlerin başlangıç materyali olarak kullanılan flor içeren anilin bileşiklerinin eldesinde kullanımı son zamanlardaki patentlerde tanımlanan yeni kullanım alanlarıdır [128].

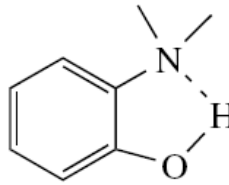
Anilin oldukça toksik bir bileşiktir ve yutulduğunda, solunum yoluyla alındığında veya deri yoluyla alındığında ölümcül olabilmektedir. Anilin buharları gözü hafif derecede irrite eder, fakat sıvı halde iken göz için daha şiddetli bir irritanttır ve kornea hasarına neden olur. Anilin, kandaki hemoglobini methemoglobine dönüştürerek zehirlenmeye yol açar. Anilin zehirlenmesi kendini, dil ve dudak kenarlarında morarma şeklinde belli eder. Kandaki methemoglobin derişimi belli bir düzeyin üzerine çıkarsa, anoksiye girme sonucunda ölüm olabilir [133]. Anilin üretiminde çalışan işçiler arasında ve laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar, anilinin genotoksik bir ajan olmadığını ancak mesane ve dalak gibi bazı kanser türlerine neden olabileceğini göstermiştir [127]. Bu nedenle anilinin üretiminde, depolanmasında, taşınmasında ve anilin ile çalışırken güvelik kurallarına ve çevreye zarar vermeden uzaklaştırma kurallarına uymak çok önemlidir.

### 2.3.2. Aminofenoller

Aminofenoller, nitrofenollerin indirgenmesi veya substitüsyon tepkimeleri sonucu elde edilen fotoğraf, farmasötik ve kimyasal boya sanayi gibi çeşitli endüstrilerde ara ürünler (intermediates) olarak kullanılan ve ticari önemleri gittikçe artan anilin türevi bileşiklerdir. Aminofenoller, hidroksil ve amino gruplarının benzen halkasında bulunduğu konuma göre üç farklı izomer halinde bulunur. Bunlardan 2- ve 4-aminofenol katalitik indirgenme ile elde edilirken, 3-aminofenol temelde substitüsyon tepkimeleri ile elde edilir [134].



Oda sıcaklığında katı halde bulunan bu bileşiklerden 3-aminofenol, diğer iki aminofenol bileşiğine göre havada daha karardır ve hemen oksitlenmez. 2-Aminofenol ile 4-aminofenol havaya ve ışığa karşı çok duyarlıdır ve rengi hemen koyulaştığından koyu kahve renkli şişelerde, tercihen azot atmosferinde saklanmaları gerekir [135]. 2-Aminofenolün IR-spektrumlarının incelenmesi sonucunda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi yapısındaki –OH ve –NH<sub>2</sub> grupları arasında molekül içi hidrojen bağı meydana geldiği belirlenmiştir [129].



**Şekil 2.6.** 2-Aminofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu

Bu temel aminofenollerin çeşitli özellikleri aşağıda Çizelge 2.2 de topluca verilmiştir.

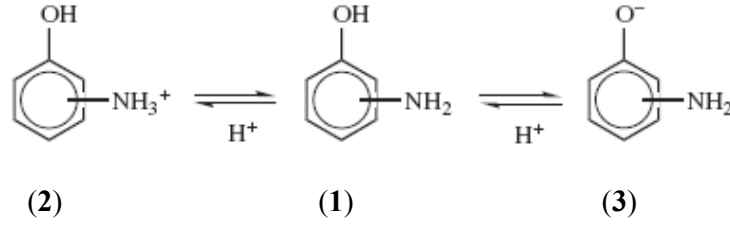
**Çizelge 2.2.** Aminofenol izomerleri ve bazı özellikleri [129,136,137,138].

Özellik		2-Aminofenol	3-Aminofenol	4-Aminofenol
Alternatif isimleri		2-hidroksianilin 2-amino-1-hidroksi- benzen	3-hidroksianilin 3-amino-1-hidroksi- benzen	4-hidroksianilin 4-amino-1-hidroksi- benzen
CAS Kayıt numarası		[95-55-6]	[591-27-5]	[123-30-8]
Molekül formülü		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO
Mol kütlesi (g/mol)		109.13	109.13	109.13
Özkütlesi (g/cm <sup>3</sup> )		1.328	1.195	1.290
Erime noktası, °C		174	122-123	189-190
Asitlik sabiti (pK <sub>1</sub> )		4.72 (suda, 21 °C de )	4.17 (suda, 21 °C de )	5.50 (suda, 21 °C de ) 4.86 (suda, 30 °C de )
Asitlik sabiti (pK <sub>2</sub> )		4.66 (suda, 25 °C de )	9.87 (suda, 22 °C de )	10.30 (suda, 22 °C de ) 10.60 (suda, 30 °C de )
Farklı çözücülerdeki çözünürlüğü	Benzen	Az çözünür	Az çözünür	Çözünmez
	Dietil eter	Çözünür	Çok çözünür	Az çözünür
	DMSO	Çok çözünür	Çok çözünür	Çok çözünür
	Kloroform	Az çözünür	Az çözünür	Çözünmez
	Aseton	Çok çözünür	Çok çözünür	Çözünür
	Etanol	Çözünür	Çok çözünür	Az çözünür
	Sıcak su	Çözünür	Çok çözünür	Çözünür
	Soğuk su	Az çözünür	Çözünür	Az çözünür
UV soğurum (nm)		233, 285 (metanolde) 229, 281 (suda)	287 (metanolde) 270 (0.1M HCl de)	234, 301 (metanolde) 229, 294 (suda)

Aminofenoller yapılarında bulunan amino grubu, fenolik hidroksil kısmı ve benzen halkasında olabilecek substitüsyon nedeniyle çok farklı kimyasal tepkimlere girebilir. Benzen çekirdeğine bağlı olan amino ve hidroksi gruplarının her ikisi de elektron-uzaklaştıran indüktif etkilere göre daha baskın olan rezonans etkiler nedeniyle elektron-sağlayıcıdır [134].

Aminofenollerin hidroksil grubundan kaynaklanan asitliği, benzen halkasındaki amino grubu nedeniyle baskılanmıştır ve bu durum 4-aminofenolde çok belirgindir. Halkadaki amino grubu baz olarak davranarak mineral ve organik asitlerle tepkimeye girip tuz oluşturabilir. Aminofenoller, zwitter-iyon yapıda olmayan gerçek amfoter

maddeler olup, çözeltinin pH değerine bağlı olarak nötral moleküller (1) veya amonyum katyonları (2) ya da fenolat iyonları (3) halinde bulunur [135].



**Şekil 2.7.** Çözelti pH'sine bağlı olarak aminofenollerin bulunabildiği durumlar

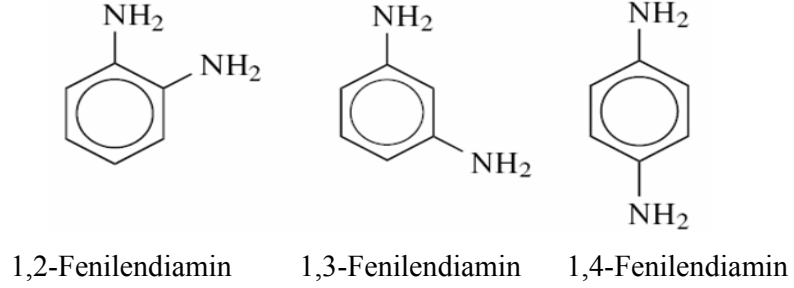
Ancak asit-baz titrasyonları sırasında gözlenen teorik eğrilerden sapmalar, bir amonyum katyonunun, B<sup>+</sup>, nötral bir B molekülü ile asosiyeye olması sonucunda oluşan yarı-tuz B<sub>2</sub><sup>+</sup> kompleks katyonlarının varlığı postülatının ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu asosiyasyon olgusuna, gene en çok 4-aminofenolde rastlanmakla beraber diğer iki izomerde de gözlenmiştir [139].

Aminofenoller genel olarak irritant maddelerdir. Toksik etkilerinin az ile orta düzeyler arasında değiştiği ve ratlarda ölçülen akut oral toksisitesinin (LD<sub>50</sub>); 2-,3- ve 4-aminofenol için sırasıyla 1,3, 1,0 ve 0,375 g/kg vücut ağırlığı kadar olduğu belirtilmiştir. 2- ve 4-Aminofenolün hamsterde teratojenik etkilere neden olduğu, ancak 3-aminofenolün hamster ve ratta herhangi bir etkiye neden olmadığı gözlenmiştir [140,141]. 2-Aminofenol bakır (II) iyonları varlığında DNA hasarına neden olmakta, 4-aminofenolün DNA sentezini inhibe ettiği ve insan lenfoblastlarında DNA yapısını değiştirdiği bilinmektedir [142,143]. Aminofenollerin kardeş kromatid değişimlerini ve mikronukleusları indükleyerek genotoksik etkilere de neden olduğu gösterilmiştir [144]. Bu maddelere sürekli maruz kalma; kaşınma, derinin duyarlılaşması, dermatit, allerjik reaksiyonlar ve methemoglobin oluşumuna neden olmaktadır [134]. Bu nedenle, bu maddeler dikkatle ele alınmalı ve uzun süreli maruz kalmalardan kaçınılmalıdır.

Aminofenoller kolayca yükseltgenbildiklerinden çözeltilerdeki oksijeni harcama eğilimindedir. Bu nedenle, endüstriyel atık sularından akarsu ve nehirlere karıştırsa eğer, çevrenin sucul yaşamı sürdürme kapasitesini tüketirler [135]. Ayrıca içme sularının klorlanmasının aminofenollerin toksisitesini arttırabileceği düşünülmekte ve klorlu aminofenollerin de daha toksik oldukları bilinmektedir [145]. Aminofenollerin çevreye zararlı etkilerini ortadan kaldırmak için yapılmış çok farklı araştırmalar bulunmaktadır [146-148].

### 2.3.3. Fenilendiaminler

Benzendiaminler olarak da adlandırılan fenilendiaminler, temel olarak bazı polimerlerin elde edilmesinde kullanılan, benzen halkasına iki amino grubunun bağlı olduğu aromatik aminlerdir. Üç farklı fenilendiamin vardır; *orto*, *meta* ve *para* veya 1,2-;1,3- ve 1,4-benzendiamin. Bunlar arasında *o*-fenilendiaminin polimer elde edilmesinde kullanımı sınırlıdır.



*m*-fenilendiamin, aromatik bir hidrokarbonun dinitrolanması ve katalitik hidrojenasyonu ile, *orto* ve *para* fenilendiaminler ise uygun nitroanilinlerin katalitik hidrojenasyonu ile (kloronitrobenzen ile sulu amonyakın 450 °C de basınç altında ısıtılmasıyla) elde edilir. *orto* ve *para* izomerler, uygun diklorobenzenlerin sulu amonyak ile 210 °C de basınç altında bakır tuzu varlığında ısıtılmasıyla da elde edilebilir [149].

Saf halde oda sıcaklığında beyaz renkli katı kristalleri şeklinde bulunan bu bileşikler, havada kararsızdır ve oksitlenerek renkleri koyulaşır. Ayrıca alkoller, ketonlar ve eterler gibi genel organik çözügenlerde ve sıcak suda çok iyi çözünürler. Örneğin 100 °C de 100 mL suda 700 g *o*-veya *p*-fenilendiamin çözünürken, oda sıcaklığında sadece 4 g çözünür. *o*- ve *p*-fenilendiaminler, soğuk sudaki sınırlı çözünürlükleri nedeniyle sudan tekrar kristallendirilebilirler [149,150].

Fenilendiaminlerin kimyasal özellikleri aromatik aminlerle benzerdir ve sulu çözeltilerde baz olarak davranarak asitlerle kararlı tuzlar oluştururlar. Ancak çoğu aromatik aminlerin aksine bir olefin ve bir asit katalizörü kullanılarak aromatik halkada alkillenemezler, çünkü ikinci amino grubunun protonlanması halkayı deaktive eder [149].

Fenilendiaminler bazı özellikleri aşağıda Çizelge 2.3' te topluca verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Fenilendiamin izomerleri ve bazı özellikleri [136-138,149,150].

Özellik	1,2-Fenilendiamin	1,3-Fenilendiamin	1,4-Fenilendiamin
CAS Kayıt numarası	[95-54-5]	[108-45-2]	[106-50-3]
Molekül formülü	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Mol kütlesi (g/mol)	108,14	108,14	108,14
Özkütlesi (g/cm <sup>3</sup> )	1.14 (20 °C)	1.139 (20 °C)	1.135 (20 °C)
Erime noktası, °C	103	63-64	139-141
<i>K<sub>b</sub></i>	3.2x10 <sup>-10</sup>	7.6x10 <sup>-10</sup>	1.1x10 <sup>-8</sup>
pH	7-8 (50g/L, 20 °C)	8 (100g/L, 20 °C)	9 (50g/L, 20 °C)
İyonlaşma potansiyeli,eV	7.29	7.26	6.52
UV soğurum (nm)	237, 293 (alkolde)	230, 293 (alkolde)	244, 322 (alkolde)

Fenilendiaminlerin en göze çarpan kimyasal karakterleri, boyalar ve saç boyalarında kullanılma nedenleri olan kolaylıkla yükseltgenerek renkli bileşiklere dönüşebilme özellikleridir. Yapılarındaki amino gruplarının bulunduğu yere bağlı olarak kimyasal tepkimelere girme özellikleri farklıdır. Örneğin *o*-fenilendiamin bazı tepkimelere girerek heterosikilik bileşikler oluştururken, *m*- ve *p*-izomerleri oluşturamaz [150]. Öte yandan *p*-fenilendiamin, radikal katyonunun yüksek rezonans kararlılık derecesinden kaynaklan yüksek reaktiviteye sahip olması ve daha hızlı yükseltgenebilme özelliği gösterdiğinden, diğerlerinin etkisiz kaldığı durumlarda kullanılabilir.

Anilin gibi fenilendiaminler de vücuda alındıklarında deri ve gözde tahriş, solunum problemleri ve astım gibi sağlık sorunlarına yol açarak toksik etki gösterirler. Bu nedenle, bu maddelerin vücut ile hiç temas etmemesi sağlanmalıdır. *o*-fenilendiaminin deride yarattığı tahriş dışında, bakteri ve memeli hücre kültürlerinde sonraki kuşaklara geçmeyen genetik hasarlara yol açtığı gözlenmiştir [151]. *m*-fenilendiamin de *o*-fenilendiaminde olduğu gibi hayvan deneylerinde karsinojenik aktivite göstermemiştir. Ancak bakteri kültürlerinde mutajeniktir ve embriyotoksik aktiviteye sahip olabileceği düşünülmektedir [152]. *p*-fenilendiamin de hayvanlar üzerinde karsinojenik etkide bulunmamıştır. Ancak bu maddelerin sucül toksitesi üzerine yapılan çalışmalar, *p*-fenilendiaminin sucül yaşam için çok toksik olduğunu göstermiştir [150,153].

### 2.3.4. Anilin, Aminofenol ve Fenilendiaminlerin Analizi

Anilin ve türevlerinin değişik atıksu veya çözelti ortamlarından tayinleri için çok sayıda analitik çalışma yapılmıştır. Ancak ulaşılabilen literatür tarandığında, bu bileşiklerin adsorpsiyonla uzaklaştırma sonunda sulu çözeltide yan yana tayinlerinin yapıldığı herhangi bir spektrofotometrik çalışmaya rastlanılmamıştır. Anilin ve türevlerinin aynı ortamdan eş zamanlı analizleri ile ilgili yapılan birkaç çalışmada ise, bileşenler çözelti ortamından uzaklaştırılmadan geliştirilen yöntemle doğrudan tayin edilmişlerdir. Baranowska ve ark., [154] tarafından yapılan bir çalışmada; *o*-,*m*-,*p*-fenilendiaminler, *o*-,*m*-,*p*-toludin izomerleri ve *p,p'*-diaminodifenilmetan bileşiklerinin metanolde 2 ila 25 µg/mL derişim aralığında çözeltileri hazırlanmış ve bazı ikili karışımlarının türev spektroskopisi ile analizi yapılmıştır. Başka bir çalışmada, kısmi en küçük kareler kalibrasyonu kullanılarak *o*-, *m*- ve *p*-aminofenolün ikili ve üçlü karışımlarından eş zamanlı kinetik spektrofotometrik tayinleri yapılmıştır [155]. Penner ve ark., [156] saç boyalarındaki dihidroksibenzen, aminofenol ve fenilendiamin polar organik moleküllerinin 5 µm çaplı hiperçapraz-bağlı polistiren molekülleri ile doldurulmuş kolondaki tutunmalarını çalışmışlardır.

Anilin ilaç fabrikası atıksuyundan ve kirlenmiş nehir yüzey suyundan spektrofotometrik olarak [157], 2-kloroanilinle birlikte polimer endüstrisi atıksuyundan ise on-line-mikrodiyaliz-HPLC tekniği ile [158] doğrudan tayin edilmiştir. Xiao ve ark., [159] çevre su örneklerinde anilin tayini için bir AC-osilografik titrasyon yöntemi geliştirmişlerdir. Okumura ve ark., [160] ise nehir suyu, sediment ve balık örneklerinde eser düzeydeki anilin miktarlarını sıvı-sıvı özütlemesi ve su buharı damıtmasından sonra GC-MS tekniğini ile tayin etmişlerdir.

Aminofenoller, atıksularda, 220, 254 ve 275 nm lerdeki UV soğurumların incelenmesiyle, ppt düzeyinde iki fazlı bir kloroform-su ortamında potansiyometrik titrasyonla ve potasiyo-arjantometrik titrasyonlarla belirlenmiştir [161]. Daha spesifik örnekler verilecek olursa; 2-aminofenol, demir (II) sülfat-hidrojen peroksit reaktifi kullanılarak analizlenmiştir [162]. 3-Aminofenolün kolorometrik [163], 4-aminofenolün ise kolorimetrik [164] ve voltametrik [165] olarak tayin edildiği çalışmalara rastlanmaktadır. Aminofenollerin ayrılması ve analizinde kromatografik ve hibrit yöntemlerin de kullanıldığı bilinmektedir [135].

McGovern ve Brewer [166] elektrokimyasal dedektör kullanarak, proses atıksularında fenilendiaminlerin yüksek performanslı sıvı kromatografik (HPLC)

tayinini gerçekleştirmişlerdir. Riggin ve Howard [167] da benzer şekilde, fenilendiaminleri, sulu çevresel örneklerden HPLC tekniği ile farklı dedektörler kullanarak analizini çalışmışlar ve elektrokimyasal dedektörle UV dedektöre göre daha iyi sonuçlar aldıklarını belirtmişlerdir. McCoy [168], o-fenilendiamini polarografik olarak tayin etmiş ve destek elektrolit olarak kullandığı lityum iyodürün analiz duyarlılığı arttırdığını belirtmiştir. Hashmi ve ark., [169-170] *orto*, *meta* ve *para* fenilendiamini spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Gioia ve ark., [171] saç boyalarındaki *p*-fenilendiamini benzaldehitte muamele ederek bir imin türevine dönüştürüp GC-MS tekniği ile analizlemişlerdir. Wang ve ark. [172] ise, sulu çözeltilerindeki fenilendiaminler ve anilin analizi için basit bir kolorimetrik yöntem geliştirmişlerdir.

#### 2.4. UV-VIS Spektroskopisi

Spektroskopik yöntemlerin temeli, incelenecek madde ile elektromagnetik ışımının etkileşmesi sonucunda ışımının dalga boyu ve/veya şiddetinin değişmesi veya maddeye özgü ışımaların ortaya çıkmasından yararlanılarak nitel veya nicel analizlerde kullanılabilmesine dayanır. Elektromanyetik spektrumda ultraviyole (UV) ve görünür (VIS) bölgeye denk gelen 200-800 nm dalga boylarındaki ışınlar çok yüksek enerjili ışınlar olmadığı için maddenin atomik yapısındaki değerlik veya bağ elektronlarının uyarılmasına neden olmaktadır. Yakın IR bölgenin de dahil edilerek yaklaşık 1000 nm ye kadar genişletilebilecek olan dalga boylarındaki bu ışınlar kullanılarak maddenin moleküler yapısındaki değerlik bağ elektronları ya da geçiş grubu elementler için d ve f orbitallerindeki elektronları uyarmak, böylece maddenin yapısına özgü dalga boylarında kullanılan uyarıcı ışımının soğurum derecesinin ölçülmesi mümkün olabilmektedir. Kısaca UV-VIS Spektroskopisi olarak isimlendirilen bu teknik; kolay, hızlı ve ekonomik olma gibi üstünlükleri nedeniyle çok sayıda anorganik, organik ve biyolojik türün yapısal analizinde, ayrıca çeşitli çevresel ve endüstriyel proseslerde izleme amaçlı olarak çok kullanılabilir [36,57,173].

Bir bileşiğin  $\lambda$  dalga boyunda yapacağı soğurum için Lambert-Beer yasası gereği yazılan soğurum ifadesi,  $A = \epsilon^\lambda \cdot b \cdot C$  şeklindedir. Bu eşitlikte b; cm cinsinden ışın yolu, yani uyarıcı ışımın örnek içerisinde almış olduğu yol, C soğurum yapan türün molar derişimidir,  $\epsilon^\lambda$  ise molar soğurganlık katsayısıdır. Molar derişim yerine g/L gibi diğer

derişim birimlerinin kullanılması durumunda  $\epsilon$  yerine  $a$  soğurganlık katsayısı kullanılır. Soğurumu yapan türe ve ışının dalga boyuna bağılı olan bu değerin yüksek olması, analizin daha duyarlı ve daha küçük tayin sınırlarında da yapılabilmesine olanak sağlar.

Çok sayıda molekülün yeterince spesifik bir dalga boyunda yeterince şiddetli bir soğurum yapmaması ve farklı yapıdaki bir çok molekülün aynı dalga boyunda soğurum yapıyor olması, bu tekniğin nitel amaçlarla kullanılmasını sınırlamaktadır [174]. Ancak, nicel amaçlarla kullanımı oldukça yaygındır. Bunun temel nedenleri şunlardır:

- *Yaygın Uygulanabilirlik:* Çok sayıda anorganik, organik ve biyokimyasal madde ultraviyole ve görünür ışınları soğurur, kendisi bu bölgede soğurum yapmasa da kimyasal işlemlerle soğurum yapabilen türevleri kolaylıkla hazırlanabilir.
- *Yüksek Duyarlık:* Soğurum spektroskopisinin tipik tayin sınırı  $10^{-4} - 10^{-5}$  M arasındadır. Bazı durumlarda bu sınırı  $10^{-6}$  M'a, hatta  $10^{-7}$  M'a kadar indirmek mümkündür.
- *Yüksek Doğruluk:* Yapılacak spektroskopik çalışma ile belirlenecek olan derişim değerlerinin bağılı hatası genellikle % 1'in altındadır. Alınacak bazı özel önlemlerle bu hata binde birkaç düzeyine indirilebilir.
- *Seçimlilik:* Analitin tek başına soğurum yaptığı karakteristik bir dalga boyunun bulunması ya da örnek matrisinin referans hücrede çok iyi modellenemediği durumlarda ön ayırmalara gerek kalmadan çok spesifik analiz sonuçları elde edilebilir.
- *Kolaylık ve Uygunluk:* Modern cihazlarla çok sayıda örneğin spektrofotometrik ölçümleri kolay ve hızlı bir şekilde yapılabilmektedir. Ölçüm ve analiz sonucunun yorumu basittir ve özel bir birikim ya da beceri gerektirmez. Ayrıca otomasyona da uygun olan bu teknik optik sensör tasarımı ve endüstriyel süreçlerin sürekli izlenmesi (monitoring) gibi amaçlarla kullanıma da olanak sağlamaktadır. Ölçüm süresi kısa olduğu için, diğer analitik tekniklerin yanı sıra titrasyon amaçlı olarak da kullanılabilir [45,175].

Beer yasası, bulanıklığa yol açacak partiküllerin bulunmadığı ve lüminesans özelliklerin olmadığı yeterince seyreltik ( $C < 10^{-2}$  M) ölçüm ortamlarında, monokromatik bir ışın demeti ile çalışılması durumunda geçerlidir. Ölçüm dalga boyunda birden fazla soğurum yapan tür olması halinde soğurum değerlerinin toplamı ölçülür [57,176].

$$A_{Top} = \varepsilon_i^\lambda . b . C_i + \varepsilon_j^\lambda . b . C_j + \dots$$

Beer yasasının geçerli olduğu koşulları uygulamada tam anlamıyla sağlamak mümkün olmadığından, yapılan soğurum ölçümlerinin derişimle ilişkisi kalibrasyon grafikleri yardımıyla belirlenir. Ölçümlerde soğurganlık katsayısının örnek matriksine bağılı olarak değışebilmesi nedeniyle bu katsayı için literatür bilgisini kullanmak yerine örnek matriksi için kalibrasyon grafiğı hazırlama yoluna gidilir, örnek matriksi ile benzer içeriğıe sahip referans hücrelerle ve tercihen çift ışın yollu spektrofotometrelerle çalışılır [177].

UV-VIS bölgedeki soğurumların üç farklı nedeni olabilmektedir. Bunlar;

1°  $\sigma$  veya  $\pi$  bağı elektronlarının ya da bağı yapmamış n elektronlarının antibağı orbitalerine geçişleri, ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

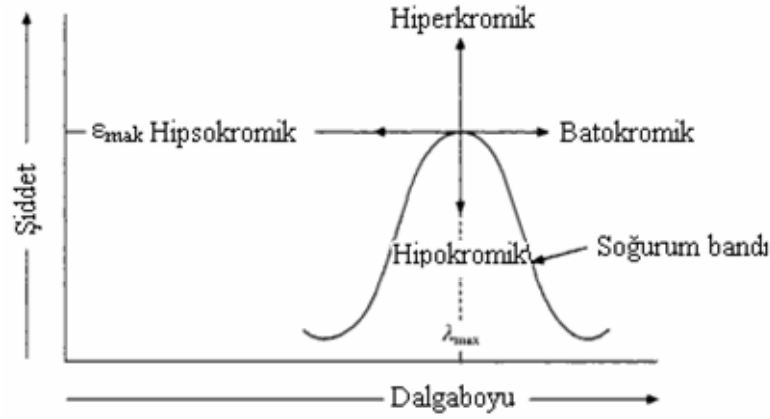
2° Geçiş grubu elementlerin elektronik yapılarında bulunan yarı dolu d ve f enerjii düzeylerindeki elektronların uyarılması,

3° Özellikle geçiş grubu elementlerin organometalik bileşiklerinin yapısında elektron verici ve alıcı gruplar arasında elektron geçisi olarak tanımlanan yük aktarım soğurumları, molar soğurganlık katsayıları çok büyük olduğundan ( $\varepsilon > 10^4$ ) çok yüksek duyarlılıkta analizlere olanak sağlamaktadır [57,178].

Aromatik bileşiklerin ultraviyole alandaki soğurum spektrumları çoğunlukla  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron geçişlerinden kaynaklanır ve karakteristik üç soğurum bandı gösterirler. Örneğın benzen buharının ultraviyole spektrumu incelendiğinde 184 nm de şiddetli ( $\varepsilon_{maks} = 47000$ ), 204 nm de orta şiddette ( $\varepsilon_{maks} = 7400$ ) iki *primer* bandı ve 255 nm de ise zayıf bir *sekonder* soğurum bandı ( $\varepsilon_{maks} = 230$ ) olduğu görülür. Aromatik benzen halkasına bağılanan ve *oksokrom* adı verilen bazı substituentler veya -OH ve -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplar, kendileri soğurum yapmadıkları halde halkanın soğurumunu hem uzun dalga boyuna kaydırır hem de şiddetlendirirler. Bu gruplar özellikle aromatik halkanın 255 nm deki soğurumunu çok etkiler [179].

Bir molekülde soğurum maksimumunun bir *oksokrom* veya çözücü etkisi nedeniyle uzun bir dalga boyuna kaymasına *batokromik etki* veya *kırmızıya kayma*; konjugasyon veya çözücü polaritesindeki değışikilik nedeniyle daha kısa bir dalga boyuna kaymasına ise *hipsokromik etki* veya *maviye kayma* denir. Örneğın, anilin 280 nm de soğurum yaparken, anilinyum iyonu (anilinin asidik çözeltisi), benzen gibi 254 nm de soğurum yapar. Bu hipsokromik kayma, anilinin azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin  $n \rightarrow \pi$  konjugasyonunun protonlanma sonucu kaybolması nedeniyle meydana gelmiştir. Protonlanmış anilinin konjugasyon için

ortaklanmamış elektronları bulunmadığından, spektrumu benzenin spektrumu ile neredeyse aynıdır. Bir oksokrom nedeniyle soğurum şiddetinde bir artışa neden olan etki ise *hiperkromik etki* olarak tanımlanmaktadır. Örneğin benzenin 255 nm deki sekonder bandının molar soğurum katsayısının değeri ( $\epsilon_{\text{mak}}=230$ ) iken, anilinin 280 nm deki sekonder bandının molar soğurum katsayısının değeri ( $\epsilon_{\text{mak}}=1430$ ) dur. Benzen ile karşılaştırıldığında anilinin  $\epsilon_{\text{mak}}$  değerindeki 1200 birimlik artışın nedeni, oksokrom olan  $-\text{NH}_2$  nin hiperkromik etkisinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, kromofor grubun yapısını bozan başka bir grubun halkaya girmesi, soğurum şiddetinde ( $\epsilon_{\text{mak}}$ ) azalmaya neden olmakta ve *hipokromik etki* olarak tanımlanmaktadır. Bu etkilerin bir soğurum pikinde oluşturacağı değişimler aşağıdaki şekilde gösterilmektedir [178, 179].



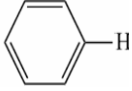
Şekil 2.8. Soğurum pozisyonunda ve şiddetinde kaymalar [179].

Aromatik halkaya bağlı olan substituentler, halkaya elektron veren ya da halkadan elektron çeken gruplar olmalarına bağlı olarak da soğurum maksimumlarının pozisyonlarını etkiler. Elektron çeken ya da sağlayan tüm substituentler, benzen halkasının primer bandını uzun dalga boylarına kaydırır.

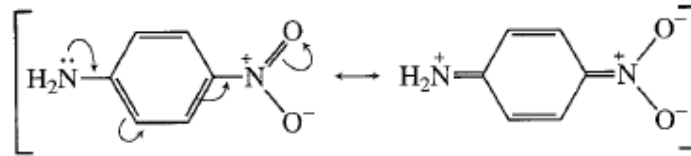
Elektron çeken grupların, sekonder soğurum bantları üzerinde genellikle bir etkisi yoktur ancak bu grupların kromofor olarak davranabilme olasılıkları vardır. Buna karşın elektron sağlayan gruplar, sekonder soğurum bandının hem dalga boyunu hem de şiddetini artırır. Bu grupların gösterdiği etkiler Çizelge 2.4 de özetlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı iki substituent grubun bulunması halinde, her bir substituentin etkisi ayrıca değerlendirilir. *para*-disubstitue benzenlerde iki olasılık vardır. Her iki grup elektron sağlıyorsa veya her ikisi de elektron çekiyorsa, monosubstitue

benzelerdekilerle benzer etki gösterirler. Kuvvetli etkiye sahip olan grup, primer banttaki kaymanın miktarı üzerinde belirleyici olur [178].

**Çizelge 2.4.** Farklı aromatik bileşiklerin soğurum maksimumlarına etkileri [178].

Substituent	Primer Soğurum Bandı		Sekonder Soğurum Bandı	
	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks}}$	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks}}$
	203.5	7.400	254	204
Elektron sağlayan gruplar	-CH <sub>3</sub>	206.5	7.000	261
	-Cl	209.5	7.400	263.5
	-Br	210	7.900	261
	-OH	210.5	6.200	270
	-OCH <sub>3</sub>	217	6.400	269
	-NH <sub>2</sub>	230	8.600	280
Elektron çeken gruplar	-CN	224	11.600	271
	-COOH	230	11.600	273
	-COCH <sub>3</sub>	245.5	9.800	
	-CHO	249.5	11.400	
	-NO <sub>2</sub>	268.5	7.800	

Gruplardan biri elektron sağlarken diğeri çekiyorsa, primer banttaki kaymanın büyüklüğü her birinin etkisi nedeniyle meydana gelen kaymaların toplamından büyüktür. Artan kayma, aşağıdaki gibi rezonans etkileşmeler nedeniyledir.



Disubstitue bir benzen türevinin iki grubu, birbirine karşı *orto* veya *meta* pozisyonunda yer alıyorsa, gözlenen kaymanın büyüklüğü yaklaşık olarak her birinin neden olduğu kaymaların toplamına eşittir. Bu tip substitüsyonlarla, *para* substituentlerde gruplar arasında gözlenen doğrudan rezonans etkileşim mümkün değildir. *orto*-substituentler durumunda, her iki grubun aynı düzlemde gerçekleşmelerindeki sterik yetersizliği rezonansı inhibe eder [178].

### 2.4.1. Türev Spektroskopisi

UV-VIS spektroskopide dalga boyu seçimi ile yüksek seçicilik sağlanmadığı durumlarda başvuru türev spektroskopisinin kısa tarihsel gelişimi ile bilgiler tezin giriş kısmında verildiği için, burada yöntemin kuramsal temelleri ve uygulamaları üzerinde durulacaktır.

Yakın spektral özelliklere sahip bileşenlerin karışımlarının analizlenmesinde çok kullanılan türev spektroskopisi yönteminde, gaz halinde veya çözelti içerisindeki bir örneğe ait geçirgenlik veya daha uygunu soğurum ( $A$ ) değerlerinin dalga boyuna ( $\lambda$ ) göre türevleri alınarak birinci, ikinci veya daha yüksek dereceli türev eğrileri elde edilir. Böylece, normal spektrumda farkedilmeyen küçük değişimler görünür hale gelir [180]. Ancak, bunun karşılığında pik şekillerinde bozulma, dönüm noktası kaymaları ve yüksek türev derecelerinde sinyal/gürültü oranının kötüleşmesi gibi yeni sorunlar ortaya çıkabildiğinden uygulanacak türev derecesinin ve  $\Delta\lambda$  ve ölçekleme faktörü (scaling factor) gibi türev almada kullanılan parametrelerin iyi seçilmesi gerekir. Ayrıca spektrum almada kullanılacak cihazın üreteceği gürültü düzeyi ve dalga boyu tekrarlanırlığı, alınacak türev spektrumlarının kalitesini etkiler. Türev spektrumlarının sağladığı ayırıcılık (rezolüsyon) artışı, spektrofotometrenin dalga boyu tekrarlanırlığının yüksek olmasını gerektirmektedir [181].

Türev spektrumları optik, elektronik veya matematiksel yollarla alınabilir. Ancak farklı parametreler kullanılarak türev spektrumlarının tekrar elde edilmesine olanak sağlamaları ve düzleştirme teknikleri ile sinyal/gürültü oranını arttırmadaki üstünlükleri nedeniyle matematiksel teknikler, optik ve elektronik tekniklerin yerini almıştır [181]. Matematiksel olarak  $y=f(x)$  şeklindeki bir fonksiyonun herhangi bir noktasındaki türevi  $dy/dx$  dir. UV-VIS spektrumları, örnek üzerine gönderilen ışınların dalga boylarına karşı soğurum değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edildiğinden  $A=f(\lambda)$  yazılabilir ve bu fonksiyonun ard arda türevinin alınmasıyla ( $dA/d\lambda$ ,  $d^2A/d\lambda^2$ ,  $d^3A/d\lambda^3$ , ...,  $d^nA/d\lambda^n$ ) birinci, ikinci, üçüncü ve  $n$ 'e kadar türev spektrumları elde edilebilir.

$A = \epsilon \cdot b \cdot C$  denkleminin  $n$ . dereceden türevi;  $\frac{d^n A}{d\lambda^n} = b \cdot C \cdot \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n}$  olduğundan, türev değerinin de  $C$  (derişim) ile doğru orantılı olduğu açıktır.

Türev spektrumlarının matematiksel olarak eldesi, genellikle "Savitzky-Golay" algoritmasına dayalı bilgisayar yazılım programları aracılığıyla gerçekleştirilmektedir

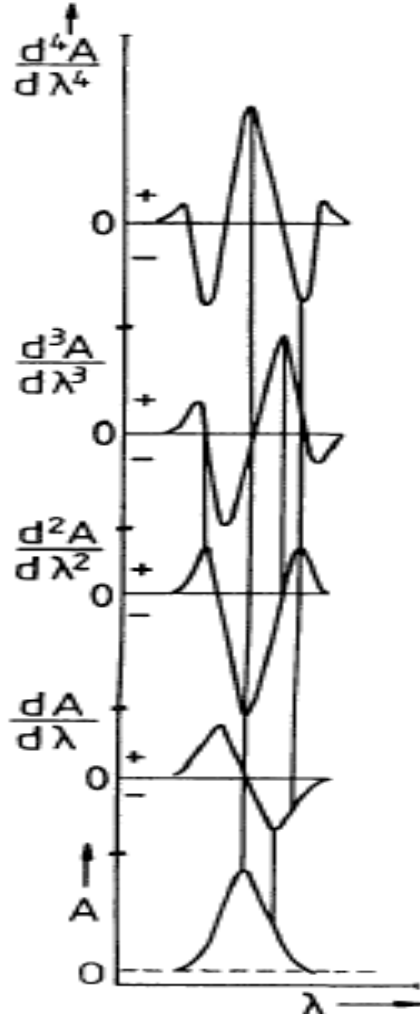
[177]. Bu algoritmanın kullanılması ile yüksek türev derecelerinde meydana gelen gürültü düzeyindeki istenmeyen artışlar ve spektral bilginin kısmen kaybolması sorunu Antonov ve ark. [182, 183] tarafından geliştirilen ve adım adım filtreleme “Step by Step Fitler (SBSF)” adı verilen bir mikrobilgisayar programı ile giderilmeye çalışılmıştır. Bu programın kullanılmasıyla, spektrumun dar bir aralığa sıkışmasından ve özellikle uzun dalga boylarındaki kısalmalardan kaçınılmış olur.

UV-VIS bölgedeki soğurum ya da analitik bantları, en iyi Gauss dağılım fonksiyonu ile tanımlanırken, IR ve Raman spektrumlarını tanımlamak için Lorentz dağılım fonksiyonu daha iyi sonuç vermektedir. NIR (yakın infrared) bölgedeki analitik bantlar için ise Gauss ve Lorentz fonksiyonlarının bir karışımının kullanılması önerilmektedir [24].

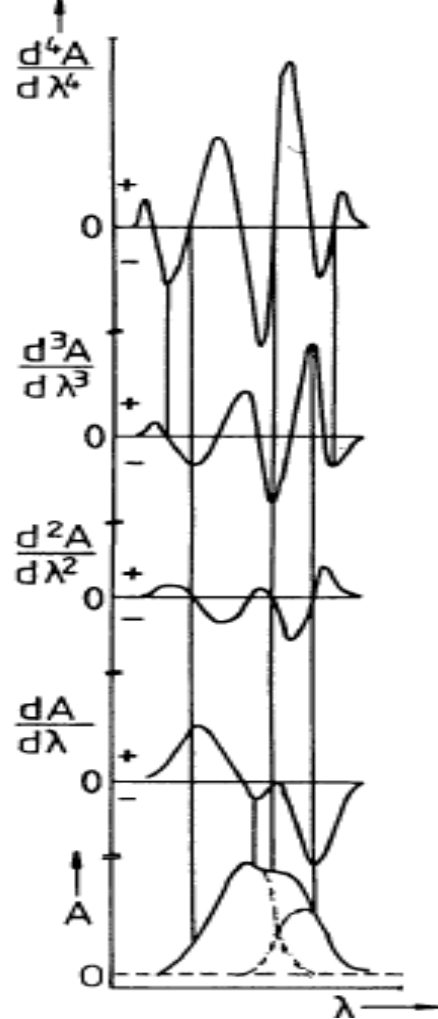
Şekil 2.9 da basit bir analitik bandın 1., 2., 3. ve 4. türev spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi birinci türev alındığında; orijinal spektrumun maksimum noktası kaybolmakta, buna karşılık orijinal spektrumda soğurumun yükseldiği bölgeler için pozitif, azaldığı bölgeler için negatif pikler ortaya çıkmaktadır. Orijinal spektrumdaki gauss eğrisi üzerinde eğimin en büyük olduğu noktalara yani eğrinin yarı yüksekliğine karşılık bir maksimum ve bir minimum oluşmakta, eğimin en küçük olduğu tepe noktasında ise türev eğrisi sıfırdan geçmektedir. İkinci türev eğrisinde ise aynı işlemler sonucunda orijinal spektrumdaki maksimum noktasına karşılık gelen bir minimum görülmektedir. Üçüncü türev eğrisi de, orijinal spektrumdaki maksimum noktasına karşılık, aynen birinci türev eğrisinde olduğu gibi sıfırdan geçmektedir. Dördüncü türevde ise orijinal spektrumdaki maksimum noktaya yine bir maksimum nokta karşılık gelmektedir [24,181].

Bu değişim incelendiğinde, orijinal spektrumdaki bir pike karşılık, n. türev spektrumunda n+1 tane maksimum ve minimum olduğu, türevin derecesi arttıkça piklerin keskinleşmekte ve daralmakta olduğu ve bunun sonucunda daha yüksek ayırıcılık (rezolüsyon) elde edildiği görülmektedir. Pik genişliğindeki bu daralma ikinci türevde % 53, üçüncü türevde % 41 ve altıncı türevde % 34 oranında gerçekleşmektedir. Türev spektrumlarının bu özelliği,  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri birbirine çok yakın olan fakat orijinal spektrumda farkedilemeyen iki pikin birbirinden ayrılmasına ve bu soğurum piklerini veren maddelerin birbiri yanında analizine olanak vermektedir [184]. Ancak verilen % daralma değerlerinden de görülebileceği gibi türev derecesi arttıkça pik genişliği daralması giderek yavaşlamakta, ayrıca temel pikin yanında oluşabilen uydu piklerin sayısı artmakta ve dolayısıyla iki piki birbirinden ayırmak giderek

zorlaşmaktadır. Bu nedenle uygulamada dördüncü türevden daha ileri türev dereceleri pek kullanılmamaktadır.



Şekil 2.9. Basit bir Gauss pikinin 1-4. türev spektrumları [24].



Şekil 2.10. Örtüşen iki Gauss pikinin 1-4. türev spektrumları [24].

Maksimumları aynı olmayan ve maksimumları arasındaki uzaklık pik yarı genişliklerinden büyük olan pikler üst üste geldiğinde, orijinal spektrumdaki küçük pik omuz şeklinde görülür (Şekil 2.10). Bu piklerin analizlerinde, oluşan omuzun tek sayılı türevlerde ekstremumlara dönüşmesinden yararlanılır. Tek dereceli türev spektrumlarında oluşan ekstremumlar, her iki maddenin diğerinin etkisi olmaksızın nicel analizine olanak verir [24,185].

Türev almanın sağladığı en önemli yararlarından biri de türev derecesi arttıkça geniş ve yayvan piklerin keskin piklere göre daha fazla baskılanmasıdır. Bu ise, n. türevdeki

genliğin ( ${}^nD$ ) büyüklüğünün, orijinal spektrumun band-genişliğinin  $n$ . üssü ile ( $W^n$ ) ters orantılı olmasından kaynaklanmaktadır:

$${}^nD \propto \frac{1}{W^n} \quad (2.24)$$

Bu nedenle bir arada bulunan ve genlikleri aynı olan iki analitik banttın ( $X$  ve  $Y$ ) dar olanın  $n$ . türevdeki genliği  ${}^nD(X)$ , geniş olan bandın  ${}^nD(Y)$  genliğinden daha büyüktür ve türev derecesi arttıkça genlikler arasındaki bu fark da artar.

$$\frac{{}^nD(X)}{{}^nD(Y)} \propto \left( \frac{W_Y}{W_X} \right)^n \quad (2.25)$$

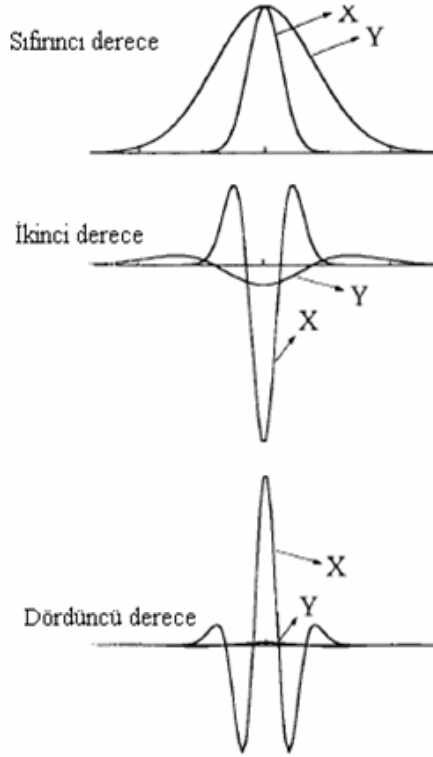
Yüksek derece türevlerde yayvan banda göre keskin bandın genliğinde meydana gelen bu bağıl artış, türev spektroskopisinde, seçicilik ve duyarlıktaki artışın en önemli nedenidir (Şekil 2.11). Ancak uygulamada türev derecesiyle cihaz gürültüsünde meydana gelen artış, bu olumlu özelliklerin üzerinde sınırlayıcı bir etmen olarak rol oynamaktadır [186].

Özellikle küçük soğurumların ölçülmesinin sözkonusu olduğu durumlarda, geniş spektrumlardan doğrudan nitel ve nicel sonuçlar çıkarmak; bulanıklık ve suspansiyon ortamlardan kaynaklanabilen ışın saçılmaları, kontrol edilemeyen zemin kaymaları ve matriks girişimleri gibi etkiler nedeniyle genellikle çok zordur. Tüm bu olumsuz etkiler türev alma ile bir dereceye kadar bertaraf edilebilmektedir (Şekil 2.12). Genel olarak girişimi tanımlayan polinom denkleminin en yüksek derecesi  $n$  olarak belirlenirse, girişimin değeri  $n$ . türevde sabitlenebilir ve  $(n+1)$ . türevde tamamen giderilebilir [186].

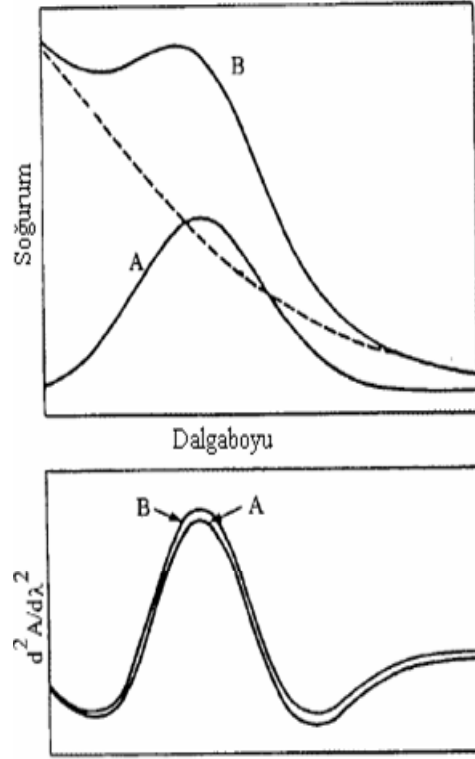
$$P = a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2 + \dots + a_n \lambda^n \quad (2.26)$$

$$d^n P / d\lambda^n = n! a_n \quad (2.27)$$

$$d^{(n+1)} P / d\lambda^{(n+1)} = 0 \quad (2.28)$$



**Şekil 2.11.** Türev derecesinin (sıfıncı, ikinci ve dördüncü) eşit genlik ve 1:3 oranında bant genişliğine sahip çakışan iki Gauss bandının (X ve Y) bağlı genlikleri üzerindeki etkisi



**Şekil 2.12.** Eğri halindeki bir zemin sinyalinin orijinal spektrum üzerindeki etkisinin türev tekniği ile azaltılması. (A) Kromoforun tek başına soğurumu (B) Kromoforun zemin etkisiyle gözlenen artmış soğurumu, (---) zemin spektrumu.

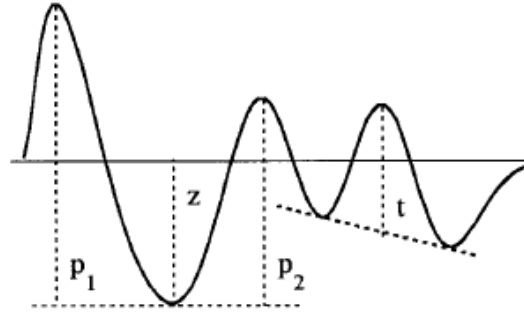
Normal spektroskopide sağlanması gerekli olan Beer yasasının geçerliliği ve soğurumların toplanabilirliği gibi ön koşullar, türev spektroskopisinin nicel analizlerde kullanılabilmesi için de gereklidir. Beer yasasının bir  $\lambda$  dalga boyuna karşı  $n$ . türevi alınacak olursa,

$${}^n D = \frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} cb \quad (2.29)$$

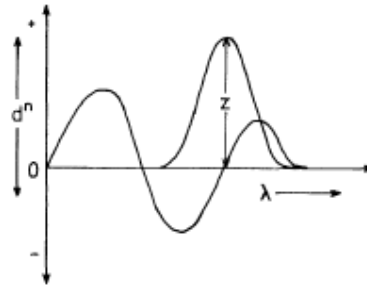
$${}^n D(T) = {}^n D(X) + {}^n D(Y) + \dots \quad (2.30)$$

elde edilir.  ${}^n D(T)$  toplam türev genliğini göstermektedir ve soğurum yapan her bileşenin (X, Y, ...vs) cebirsel toplamlarına eşittir. Bu yasaların uygulanabilmesi; en uygun analitik bantların, türev derecesinin ve ölçüm yönteminin seçilmesine ve tüm önemli enstrümental parametrelerin optimizasyonu gibi optimum şartların sağlanmış olmasına bağlıdır.

Normal spektroskopide derişim ile soğurum değerleri arasında oluşturulan kalibrasyon grafikleri, türev spektroskopisinde türev soğurum değerleri ( $d^n A/d\lambda^n$ ) ile derişim ( $C$ ) arasında oluşturulur. Türev soğurum değerlerinin ölçülmesinde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılanları: pik-pik, pik-zemin, pik-tanjant ve sıfırdan kesme teknik veya yöntemleridir (Şekil 2.13 ve Şekil 2.14) [187, 188].



**Şekil 2.13.** Türev spektroskopisinde genliklerin grafiksel ölçümünde kullanılan yöntemler: (p) pik-pik yöntemi; (t) pik-tanjant yöntemi; (z) pik-zemin yöntemi [186].



**Şekil 2.14.** Türev almada sıfırdan kesme (zero-crossing) yöntemi [24].

Bazen, “oran spektrumlarının” türevinin alınması gibi nümerik yöntemler de kullanılmaktadır [189]. Pratikte ise; analit derişimine doğrusal olarak en iyi bağlı olan, kesim noktası orjinden ve orjine yakın bir noktadan geçen ve diğer bileşen ya da bileşenlerin derişiminden en az etkilenen yöntem tercih edilir.

Türev spektroskopisi anorganik ve organik analizlerde, toksikolojide, kliniksel analizlerde, farmasötik ürünler ve gıdaların analizinde ve çevre kimyasında geniş çapta uygulanmaktadır. Genel olarak belirtmek gerekirse türev spektroskopisinin uygulanması özel bir durum ya da alanla sınırlı değildir. Ancak, yayvan spektrumların nitel veya nicel değerlendirilmesinin zor olduğu ve çok bileşenli örneklerdeki bileşenlerin tayininin gerektiği her durumda kullanılabilir bir yöntemdir [186].

## 2.5. Bilgisayar Canlandırmalarının (Animasyonlarının) Kimya Eğitimindeki Yeri

Animasyon latince bir sözcük olup canlandırmak anlamına gelmektedir. Eliot ve Miller [190] animasyonu, “bir nesneyi hareket halinde gösteren birçok durağan görüntü oluşturmak ve bu görüntüleri hızla arka arkaya oynatarak nesnenin gerçekten hareket ettiğini düşünmemizi sağlamak” şeklinde tanımlamışlardır. Bu anlamda animasyon, görsel etkileri olan bütün dönüşümleri ve hareketlilikleri içine alan bir kavram olarak değerlendirilmektedir [191].

Bilgisayarla yapılan canlandırma ya da bilgisayar animasyonu ise, grafik araçlar kullanılarak görsel etkilerin yanında işitsel etkilerin de oluşturulmasıdır [192]. Bilgisayar animasyonları, öğretime yardımcı bir öğe olarak, bilgisayarda tek başına veya QuickTime veya Windows Media Player gibi programlar aracılığıyla kullanılacakları gibi CD veya DVD gibi elektronik kayıt ortamlarında veya internet ortamında da kullanılabilirler [193].

Johnstone [194] 'a göre kimyacılar, kimyasal olayları *makro* (gözlem), *sub-mikro* (moleküler) ve *betimsel* (sembolik) olmak üzere üç aşamada ele alır. Gözlem aşamasında gerçekleşen kimyasal olay çıplak gözle gözlenir. Moleküler aşamada, yapılan gözlemlerin kimyasal temeline ilişkin zihinsel imgeler oluşturulur. Sembolik aşamada ise gözlenen kimyasal olay ve moleküler aşama süreçleri matematiğin ve kimyasal sembollerin yardımıyla ifade edilmeye çalışılır. Şekil 2.15 de gümüş nitrat çözeltisine bakır metali atıldığında, gerçekleşen kimyasal tepkimenin üç aşaması görülmektedir [195]. Bakır yüzeyi üzerinde dendrik gümüş kristallerinin oluşumunun izlenmesi gözlem aşaması olarak düşünülmekte, moleküler aşamada ise bir animasyon, gümüş atomlarının dinamik fakat görülmeyen oluşumunu ve giderek büyüyen gümüş atomları kümesine yapışmasını canlandırmaktadır. Denklem ise gerçekleşen tepkimeyi sembolik düzeyde özetlemektedir.

Moleküler düzeyde gerçekleşen olayları görselleştirmenin zorluğu nedeniyle kimya öğretiminde daha çok soyut nitelikteki sembolik düzey üzerine yoğunlaşıldığı, öğretmenlerin bu üç aşamanın farkında olmadan öğretim yaptıkları ve bu nedenle öğrencilerin çok sayıda kavram yanılgısına sahip oldukları belirtilmektedir [196, 197].



**Şekil 2.15.** Kimyasal bir tepkimeyi açıklamada kullanılan üç düzey [195].

Anlamalı öğrenmenin gerçekleşmediğini gösteren birçok araştırma, çoğu öğrencinin, matematiksel hesaplamalara dayalı kimya sorularını geride yatan moleküler süreçleri anlamadan çözdüklerini göstermiştir [198-200]. Öte yandan yapılan birçok çalışma da, moleküler süreçleri görselleştiren öğretimsel bilgisayar animasyonlarının kavram yanlışlarının oluşumunun engellenmesinde ve anlamalı öğrenmenin sağlanmasında etkili olduğunu göstermektedir [201-203]. Bu canlandırmaların özellikle ders sırasında demonstrasyonlarla birlikte gösterilmesinin çok etkili olduğu ifade edilmiştir [204]. Bilgisayar animasyonları demonstrasyonlarla birlikte kullanıldığında görsel, moleküler ve sembolik aşamaların üçü de sunulmuş olur. Ancak canlandırmalar hazırlanırken her birinin bir kavramı vermek üzere tasarlanması, kısa süreli olması (20-60 saniye), aşırı karmaşık görsel öğlerden ve kavram yanlışlarından arınmış olmaları etkili olmaları açısından önem taşımaktadır [205].

Bir heterojen denge sürecini içeren adsorpsiyonun, fizikokimyasal işleyişinin, bu konuya ayrılan dar ders süreçlerinde anlaşılabilmesi için konunun canlı ve hareketli görsel öğelerle aktarılmasının önemi büyüktür.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Adsorban Materyal ve Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon çalışmalarında biyolojik veya diğer doğal adsorbanlarla analitik tekrarlanırlıkta sonuçlar elde edilebilmesinin zor olacağı ve çalışmanın amacının yeni adsorban materyal geliştirmek olmadığı göz önüne alınarak, organik bileşenler için sağladığı üstünlükleri iyi bilinen aktif karbon kullanılmasına karar verilmiştir. Aktif karbonun hazırlanışı, kökeni (menşei) ve markasına göre farklılıklar gösterebileceği öngörülerek, çalışmanın tamamında kullanılacak aktif karbonun bir seferde ve tek ambalaj halinde temin edilmesinin önemli olacağı düşünülmüştür. Ayrıca, süzme ve ayırma zorlukları göz önüne alınarak aktif karbonun toz değil, granüler yapıda olmasının kullanım kolaylığı sağlayacağı öngörülmüştür. Yapılan bu değerlendirmelerin ışığında adsorban materyal olarak, 1.5 mm çapında granüller yapıda ve “extra pure” saflıkta, 5 kg lık Granüler Aktif Karbon (GAC) temin edilerek, çalışmaların planlanması ve yapılabilirliğinin belirlenmesi için başlarda yapılan ön denemeler dışında bu GAC ile denemelerin tamamı gerçekleştirilmiştir. Temel karşılaştırma bileşiği olarak ele alınan anilin, çalışma öncesi vakum altında damıtılarak saflaştırılmış ve havanın oksijenine karşı duyarlı olduğu bilindiği için inert atmosferli kapalı kaplarda kullanılmaya kadar korunmaya çalışılmıştır. Gerektiği düşünülen durumlarda damıtılarak saflaştırma işlemi tekrarlanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan temel kimyasal maddelerin sudaki çözünürlükleri ve temin edildikleri firma bilgileri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Kimyasalın Adı	Kapalı Formülü	20 °C de Sudaki Çözünürlüğü	Üretici Firma	Firma Katalog No
Aktif Karbon	C	-	Merck	1.02514.5000
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	36g/L	Merck	1.01261.1000
2-Aminofenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	17g/L	Merck	8.00419.0250
3-Aminofenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	17g/L	Merck	8.00420.0250
4-Aminofenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	17g/L	Merck	8.00421.0250
1,2 Fenilendiamin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Çözünür	Merck	8.14538.0250
1,3 Fenilendiamin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Çözünür	Merck	8.20991.0250

Kimyasalın Adı	Kapalı Formülü	20 °C de Sudaki Çözünürlüğü	Üretici Firma	Firma Katalog No
1,4 Fenilendiamin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Çözünür	Merck	8.07246.0250
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Çözünür	Merck	1.00980.2500
Aseton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Çözünür	Merck	1.00022.0500
Sodyum Hidroksit Pelletleri	NaOH	Çözünür	Merck	1.06482.1000
% 37 lik Dumanlı Hidroklorik Asit	HCl	Çözünür	Merck	1.00314.2500

Çalışmalarda kullanılan bazı duyarlı organik bileşiklerin havanın oksitleyici etkisine karşı korunması amacıyla inert atmosfer oluşturmak için spektroskopik saflıkta argon ve azot gazları da kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ise, Milipore Milli-Q sisteminde üretilen ultra saf su kullanılmıştır.

### 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Diğer Donanımlar

- UV-VIS Spektrofotometre, SHIMADZU 1601 PC model
- Labotron marka orbital çalkalayıcı, INFORS HT
- pH metre, NEL 821 model
- Mettler Toledo AB 204-S model analitik terazi
- Magnetik ısıtıcı karıştırıcı, CHILTERN HS31 model
- Kapaklı kuartz küvetler ve küvet standı
- Ependorff marka mikropipetler (500-5000, 100-1000 µL lik)
- Plastik Steril Şiringalar (20 mL lik)
- Mikro-membran filtreler (13mm Ø, 0.45µm Schleicher&Schuell FP)

Bu cihaz ve malzemelerin yanında adsorpsiyon deneylerinde 150 mL lik cam kapaklı erlenler, 125 mL lik miyar kapaklı cam şişeler, parafilm, anilin saflaştırılmasında kullanılan tek parça camdan yapılmış vakumlu damıtma düzeneği ve yüz koruyucu maske ile plastik eldivenler kullanılmıştır. Deneyler sırasında, laboratuarda bulunan etüv, desikatör, pipet gibi cihaz ve donanımlardan yararlanılmıştır. Çalışmada kullanılacak hacimlerin bir seferde pipetlenebilmesi için tek seferde 50 mL lik sıvı hacmi çekebilen puar temin edilerek kullanılmıştır. Çalışmada, eş zamanlı olarak 16 adet erlenin orbital çalkalamasını gerçekleştirebilen cihaz, eş koşullu adsorpsiyon düzeneği olarak kullanılmıştır. Aktif karbon granüllerinin çalkalama sürecinde

parçalanması halinde tekrarlanmayan deneysel sonuçlarından sakınmak amacıyla çift yönlü hareket yapan standart bir çalkalayıcı yerine özellikle orbital hareket yapan bu cihaz tercih edilmiştir. Bu çalkalayıcı üzerinde yapılan çalışmanın görüntüsü aşağıdadır.



**Şekil 3.1.** Kesikli adsorpsiyon düzeneği

### 3.2. Yöntem

Adsorpsiyona etkiyen moleküler ve fonksiyonel grup yapısının belirlenmesi ve UV-VIS Spektroskopik yöntemle benzer yapıların yan yana tayin edilebilirliklerinin gösterilmesi şeklinde özetlenebilecek çalışmanın amacına uygun olarak seçilen bileşiklerde, ideal adsorpsiyon ve analiz koşullarını belirleyecek denemelerde benimsenen yöntemler, buna uygun alt başlıklar halinde ele alınmıştır. Çalışmaların bütününde, özellikle heterojen bir süreç olan adsorpsiyon sürecinde bilimsel nitelikte bilgiye ulaşmak için çok tekrarlı çalışmalar yapılırken, her denenen durum için asıl denemelere paralel olarak kontrol denemelerinin gerçekleştirilmesine özen gösterilmiştir. Denemelerde amaç, adsorpsiyon mekanizmasına etkiyen tüm parametreleri belirlemek ya da adsorbantı karakterize etmek olmadığından, farklı çalışma sıcaklıklarında ve pH değerlerinde çalışmalar tekrarlanmamış, tüm çalışmalar oda sıcaklığında ve yeterli çözünürlüğün elde edildiği pH değerlerinde yapılmıştır. Ayrıca, ele alınan temel bileşen olan anilin ve bazı karışımlarının hangi adsorpsiyon modeline uyduğunun belirlenmesi için de denemeler yapılmıştır. Adsorpsiyon ve analiz koşullarının incelenmesi için yapılan çalışmalarda, fenolik bileşikler için yapılmış

benzer çalışmalardan yararlanılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin ve adsorpsiyonda yarışma koşullarının anlaşılabilirliği ve aktarılabilirliğini sağlayacak bir model ve canlandırma sunumu üzerinde de çalışılmıştır.

### 3.2.1. Adsorpsiyon Öncesi Yapılan Spektroskopik Analizler

Damıtılarak saflaştırılmış olan anilin hacimde kütlece % 1 lik sulu çözeltisi hazırlanarak bu çözeltinin spektrofotometrenin izin verdiği en geniş dalga boyu aralığı olan 190-1100 nm aralığında UV-VIS spektrumu çok tekrarlı olarak alınmış ve nicel çalışmalar için karakteristik dalga boyları belirlenmiştir. Bu dalga boylarında okunan soğurum değerlerinin anilin derişimiyle doğrusal olarak değiştiği saptanmıştır.

Adsorpsiyon işlemleri öncesi yapılan UV-VIS spektroskopik incelemelerinde, ilk olarak anilin ve çalışılan türev bileşiklerinin % 0,3 (g/V) ile % 0,8 (g/V) aralığında hazırlanan çözeltilerinin geniş bir dalga boyu aralığında, slit açıklığı 2 nm olacak şekilde, ayrı ayrı spektrumları alınmıştır. Çalışılan bileşiklerin spektrumlarının alınmasında kullanılan Shimadzu 1601 PC Model spektrofotometrenin dalga boyu tarama hızı olarak "medium" seçilmiş, tüm spektrumlar bu konumda alınmıştır. Belirtilen tarama hızı, çalışılan dalga boyu aralığına göre farklı değerler alabilmekle birlikte, nicel değerlendirmeler için spektrumların çoğunun alındığı 200-350 nm aralığındaki tarama hızı 50 nm/dak (yaklaşık 0,85 nm/s) olarak, çok tekrarlı hassas kronometrik çalışmalarla ölçülmüştür. Bu değer cihazın teknik özelliklerinin yer aldığı kitapçığında belirtilen 0,15 s/nm dalga boyu değişim hızıyla da uyumludur.

Tüm çalışmalarda yüksek soğurganlık katsayıları nedeniyle moleküler soğurumun 2,0 den büyük ölçülmemesi için gerekli oranlarda seyreltmeler yapılmıştır. Örnek çözeltiliye uygulanan seyreltme oranları kontrol denemesine de aynen uygulanmıştır. Çalışılan bileşiklerin genellikle benzer moleküler yapı ve bağ yapılarına sahip olmaları nedeniyle soğurum eğrilerinin büyük ölçüde üst üste çakıştığı, en yüksek soğurum dalga boylarının birbirine çok yakın çıktığı ve görünür bölgede soğurum yapmadıkları görüldüğünden, bazı ikili karışımlarının ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebileceği değerlendirilmiştir. Bu nedenle, alınan spektrumların UV-PC 2.0 programı ile türev eğrileri çizilmiş ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde değişik türev değerlendirme yaklaşımları kullanılarak, karışım içindeki her bileşiğin analizi için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca yöntemin geçerliliğini test etmek amacıyla bileşimi bilinen ikili sentetik karışımları hazırlanmış ve hazırlanan kalibrasyon

grafiklerinden yararlanılarak bileşenlerin geri kazanım oranlarına ilişkin % bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Kalibrasyon grafiklerinin doğrusallıklarını ve yapılan soğurum ölçümlerinin Beer Yasasına uygunluğunu göstermek amacıyla da regresyon katsayıları, kayma değerleri ve standart hata değerleri kullanılmıştır.

### **3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları**

Spektroskopik özellikleri belirlenmiş olan çalışma bileşiklerinin kesikli sistemde granüler aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için adsorplanma süresi ve adsorban oranı açısından en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu koşulların belirlenmesi sırasında, % 1 (g/V) lik sulu anilin çözeltisinin kendi pH'sında çalışılmasının önemli bir olumsuzluk getirmeyeceği görüldüğünden, 2- ve 4-aminofenollerle yapılan çalışmalar hariç sonraki tüm çalışmalar çözeltilerin kendi doğal pH lerinde sürdürülmüştür. Bu bileşiklerin literatürde belirtilenin aksine suda yeterince çözünmediği saptandığı için, planlanan derişimli çözeltiler pH 1 koşullarında hazırlanarak çalışılmıştır. Sistemik çalışmalar sırasında, uzun adsorpsiyon süreçlerinde incelenen organik maddelerin uçucu olabilecekleri göz önüne alınarak, ağız kapaklı erlenlerde ve inert atmosfer koşullarında, kapağının çevresi teflon bantla sarılarak gaz sızdırmazlığı sağlanarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon koşulları incelenerek; içerisinde 1,0 gram GAC bulunan 50 mL örnek hacmi için, doğal pH sinde, orbital çalkalayıcı üzerinde 250 rpm sabit devir hızında 2 saatlik adsorpsiyon süresinin dengeye ulaşmak için yeterli olacağı gösterilmiştir. Diğer tüm tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmaları, belirlenen bu optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, tek bileşenli aromatik amin türevlerinin adsorpsiyon için hazırlanan sulu çözeltilerinin derişimleri, % 0,3 (g/V) ile % 0,8 (g/V) arasında değiştirilmiştir. İki bileşenli adsorpsiyon çalışmalarında ise, bileşenlerden birinin derişimi sabit tutulurken, diğer bileşenin % 0,3 (g/V) ile % 0,8 (g/V) arasında değişen derişimlerini içeren çözeltiler kullanılmıştır.

### **3.2.3. Adsorpsiyon Sonrası Yapılan Spektroskopik Analizler**

Adsorpsiyon sürecinin tamamlanmasından sonra, ucuna 0,45 µm gözenekli mikro-membran filtre takılmış enjektör yardımıyla adsorpsiyon ortamından süzülerek çekilen yaklaşık 3 mL lik örneğin ölçüm için uygun oranda seyreltilmesi sırasında adsorbanla temas süresinin uzamaması ve bu durumun yaratacağı belirsizliklerden

kaçınmak için, uygulanacak işlem basamakları standardize edilmiş, denemelerde bu işlemler dizisine özenle uyulmuştur. Analiz için seyreltilerek hazırlan bu çözeltilerden alınan yaklaşık 3 mL lik kısımlar kuartz küvetlere aktarılarak, genellikle çalışma dalga boyunu kapsayan 200-400 nm dalga boyları aralığında aynı slit açıklığı ve dalga boyu tarama hızında spektrumları alınmıştır. Nicel değerlendirmeler için her bir bileşenin karakteristik dalga boyları belirlenmiş, dengede adsorplanmadan kalan derişimlerin belirlenmesinde duruma göre  $A-\lambda$  eğrisinin ya da  $\delta A/\delta \lambda$  türev eğrisinin derişimle değişiminden yararlanılarak oluşturulan kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır.

#### **3.2.4. Yarışmalı Adsorpsiyon Canlandırma Modeli Hazırlanması**

Bilgisayarda hareketli canlandırma sunusu hazırlamak için kullanılabilir olan Macromedia Flash, Dreamviewer, Adobe After Effects, Animator-9, 3D Studio Max isimli paket programlar incelendi ve hazırlama ve kullanım kolaylığı gibi üstünlükleri nedeniyle Macromedia FlashMX 2004 programı ile çalışılmasına karar verilerek bir sunum hazırlanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Anilin Analizi ve GAC üzerinde Adsorpsiyonu

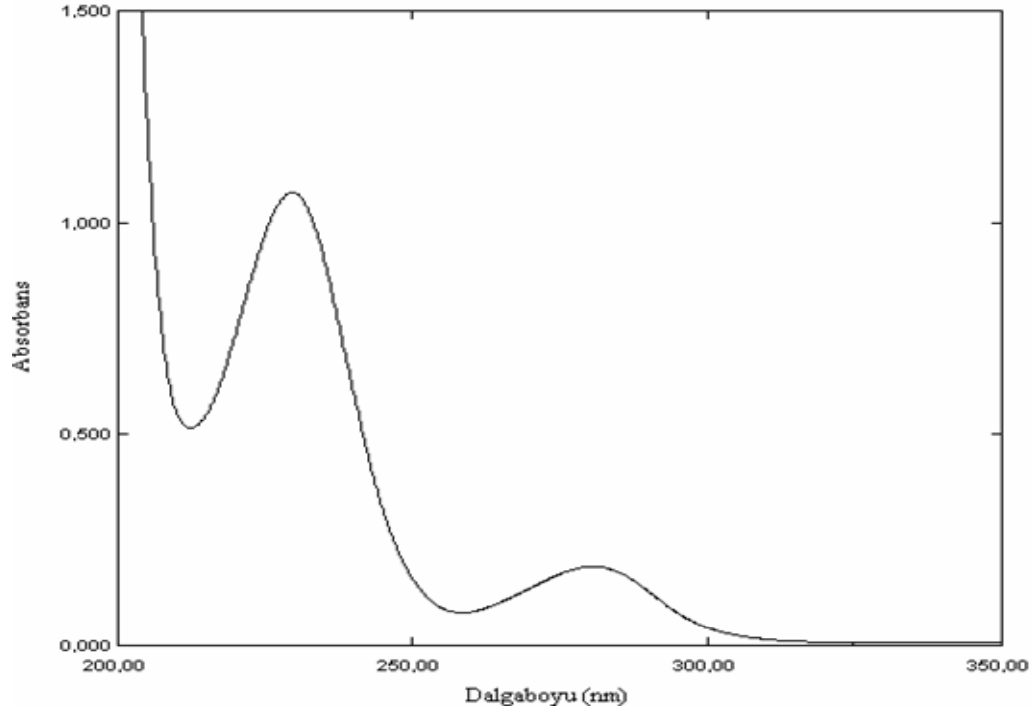
#### 4.1.1. Anilinin UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi

Çalışmanın temel amacı doğrultusunda asıl çıkış ve karşılaştırma maddesi olarak ele alınan anilin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemek için çok sayıda ön deneme yapılmıştır. Ön denemeler sırasında, damıtılarak saflaştırılmış olan anilinden hacimde kütlece % 3 lük sulu çözeltisi hazırlanmış ve oksitlenmeye karşı korumak amacıyla içerisinden spektroskopik saflıkta azot gazı geçirildikten sonra, kullanılan spektrofotometrenin izin verdiği en geniş dalga boyu aralığında (190-1100 nm) spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumlardan % 3 (g/V) lük çözeltinin çok derişik olduğu ve analitik skalada kalabilmek için çok fazla seyreltme gerektireceği görüldüğünden, sistematik denemelerde % 1 (g/V) lik çözelti derişimi ile çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir.

Sistematik denemeler sırasında, etkin bir vakum damıtma sistemi oluşturularak anilinin bu sistemle kolay ve hızlı bir şekilde damıtılması sağlanmıştır. Vakum altında damıtılarak saflaştırılmış olan anilinin, hacimde kütlece % 1 lik sulu çözeltisi hazırlanmış ve yüksek soğurganlık katsayıları nedeniyle moleküler soğurumun 2,0 den büyük ölçülmemesi için gerekli oranlarda seyreltmeler yapıldıktan sonra spektrofotometrenin izin verdiği en geniş dalga boyu aralığı olan 190-1100 nm aralığında UV-VIS spektrumu çok tekrarlı olarak alınmıştır.

Spektrumlar incelendiğinde, literatürde de belirtildiği gibi [128] görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede aniline ait karakteristik iki soğurum piki olduğu görülmüştür. Karakteristik dalga boylarının ve soğurganlık katsayılarının doğru olarak belirlenebilmesi için spektrum alma aralığı daraltılmış ve ölçümler 200-350 nm ler arasında çok tekrarlı olarak yinelenmiştir (Şekil 4.1).

Ölçümler sonucunda, nicel çalışmalar için aniline ait karakteristik dalga boyları ve bu dalga boylarındaki soğurganlık (ekstinksiyon) katsayıları Çizelge 4.1 de verilmektedir.

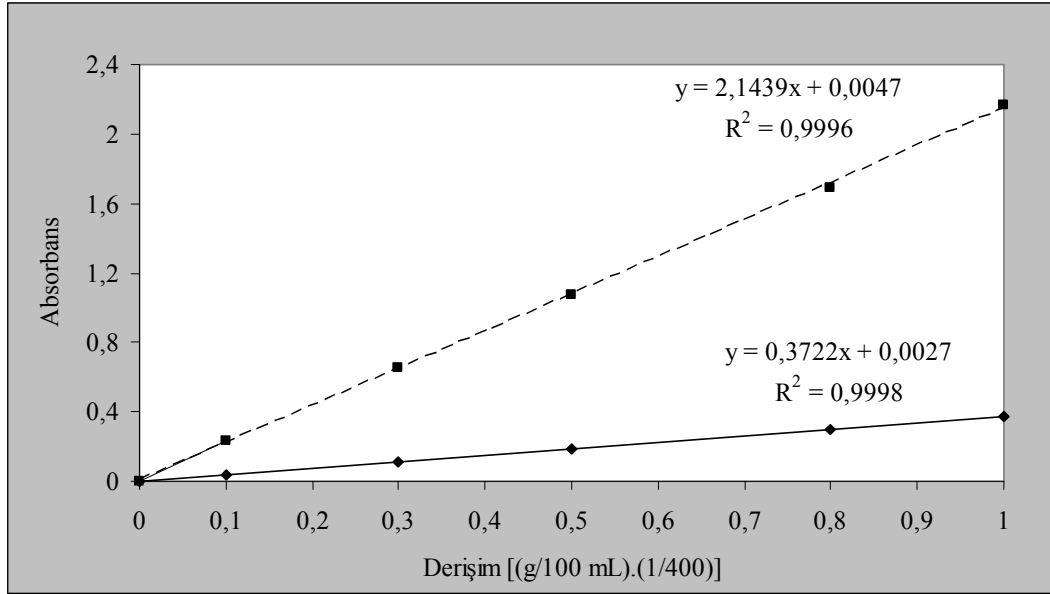


**Şekil 4.1.** Sulu çözeltisinde % 1 (g/V) lik anilinin doğal pH sinde 800 kat seyreltilerek alınan UV spektrumu

**Çizelge 4.1.** Anilinin doğal pH sinde karakteristik dalga boyları ve bu dalga boylarındaki soğurganlık katsayıları

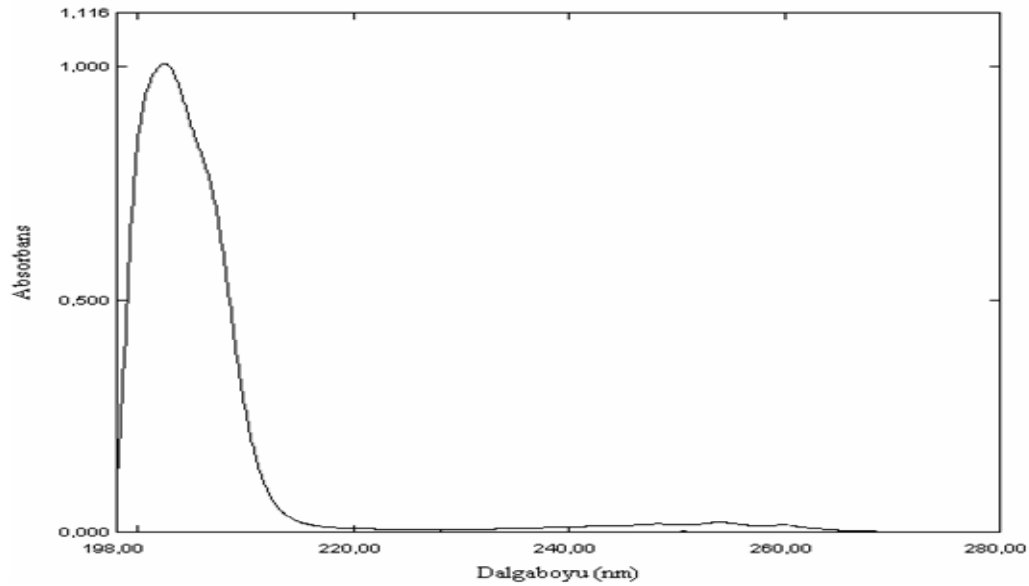
$\lambda$ , Dalga Boyu (nm)	a (L/g anilin.cm)
$280,6 \pm 0,2$	14,80
$229,6 \pm 0,2$	86,60

Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi çeşitli oranlarda seyreltilerek her iki dalga boyunda da kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. (Şekil 4.2). Şekil 4.2 incelendiğinde, her iki dalga boyundaki kalibrasyon doğrularına ilişkin regresyon katsayılarının 1'e çok yakın olması ve doğruların kayma değerlerinin çok küçük olması, Beer yasasına uyumu göstermektedir. Bu uyumun özellikle ilk soğurum pikine karşılık gelen ( $280,6 \pm 0,2$  nm) dalga boyunda çok daha iyi olduğu determinasyon katsayısının ( $R^2$ ) değerinden anlaşılmaktadır. Bu dalga boyunda çalışılması, duyarlılık açısından da üstünlük sağlamaktadır. Anilin bileşiğinin UV-VIS spektrumundan elde edilen bu bulgular, literatürde verilen değerlerle ( $\epsilon^{280,6}=14,30$  ve  $\epsilon^{229,6}=86,00$ ) de çok uyumludur [128].



**Şekil 4.2.** Anilin sulu çözeltilerinin doğal pH'indeki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 229,6 ± 0,2 nm; — 280,6 ± 0,2nm)

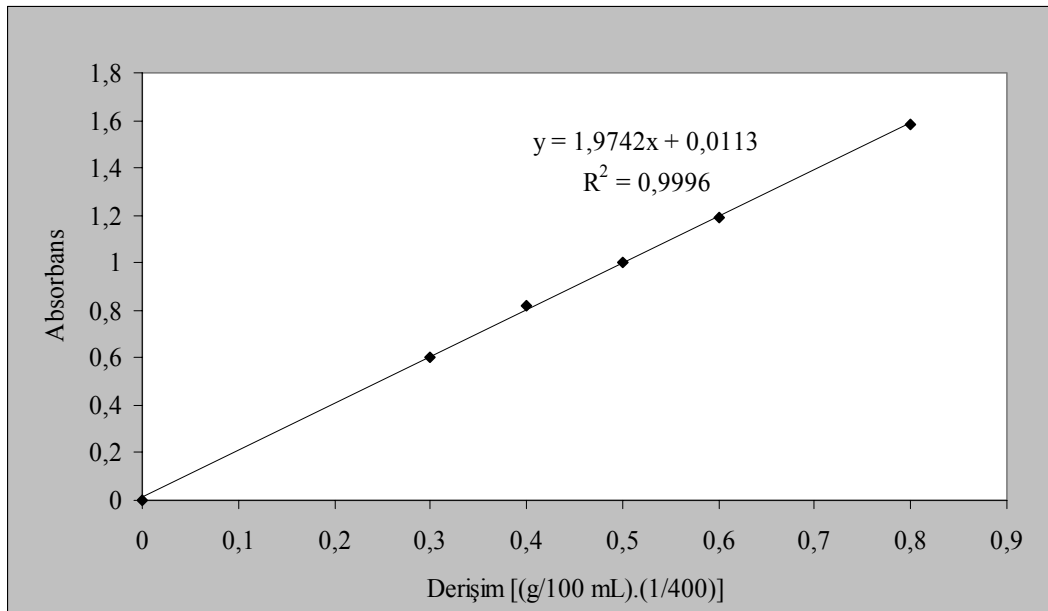
Çalışılması planlanan anilin türevlerinin % 1 (g/V) lik sulu çözeltileri hazırlanmaya çalışılırken 2-aminofenol ve 4-aminofenolün literatür bilgisine aykırı olarak saf suda nötral koşullarda istenen derişimde (hacimde kütlece % 1 oranında) çözünmediği, ancak pH 1 koşullarında çözünebildikleri belirlenmiştir. Aynı ortamda yarışmalı adsorpsiyonları çalışılacağından ve gerekli karşılaştırmaların yapılabilmesi için anilin bu pH koşullarındaki spektral verilerinin belirlenmesi gerektiğinden, % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi HCl ile pH 1 yapıldıktan sonra spektrumu alınmıştır (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3.** Sulu çözeltisinde % 1 (g/V) lik anilin pH 1 de 800 kat seyreltilerek alınan UV spektrumu

Şekil 4.1 ve 4.3 birlikte değerlendirildiğinde, anilin piklerinin pH etkisine bağlı olarak daha kısa dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Aniline ait 280 nm deki pik hem çok küçülüp hem de 254 nm ye kayarken, 230 nm civarındaki ikinci pik ise 202 nm ye kaymıştır. Bu hipsokromik kaymanın, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin  $n \rightarrow \pi$  konjugasyonunun protonlanma sonucu kaybolması nedeniyle meydana gelmiş olabileceği belirtilmektedir [178,179].

Anilinin doğal pH sinde olduğu gibi asidik çözeltilerinde de Beer yasasına uyulduğunu göstermek amacıyla % 1 (g/V) lik asidik çözeltisinin bir seri seyreltilmesi ile hazırlanan çözeltiler için Şekil 4.3 de görülen karakteristik dalga boyunda ( $202,5 \pm 0,2$  nm) ölçülen soğurum değerlerinden kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır (Şekil 4.4). Regresyon katsayısının 1'e çok yakın olması, Beer yasasına uyumu göstermektedir.



**Şekil 4.4.** pH 1 de sulu çözeltisindeki % 1 (g/V) lik anilinin 202,5±0,2 nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi

#### 4.1.2. Adsorban Miktarının Optimizasyonu

Adsorban olarak doğal veya biyolojik materyaller kullanılması halinde planlanan analiz yöntemine ilişkin verilerin tutarsızlığı ortaya çıkabilir endişesi ve sonuçların tekrarlanırlığının analitik çalışmalardaki önemi göz önünde tutularak granüler aktif karbon (GAC) kullanılması öngörülmüştü. GAC nin denemelerde kullanım oranını optimize etmek için bir seri ön deneme gerçekleştirilmiştir. Adsorbsiyon çalışmalarının başlangıçta kesikli sistemde manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmesi

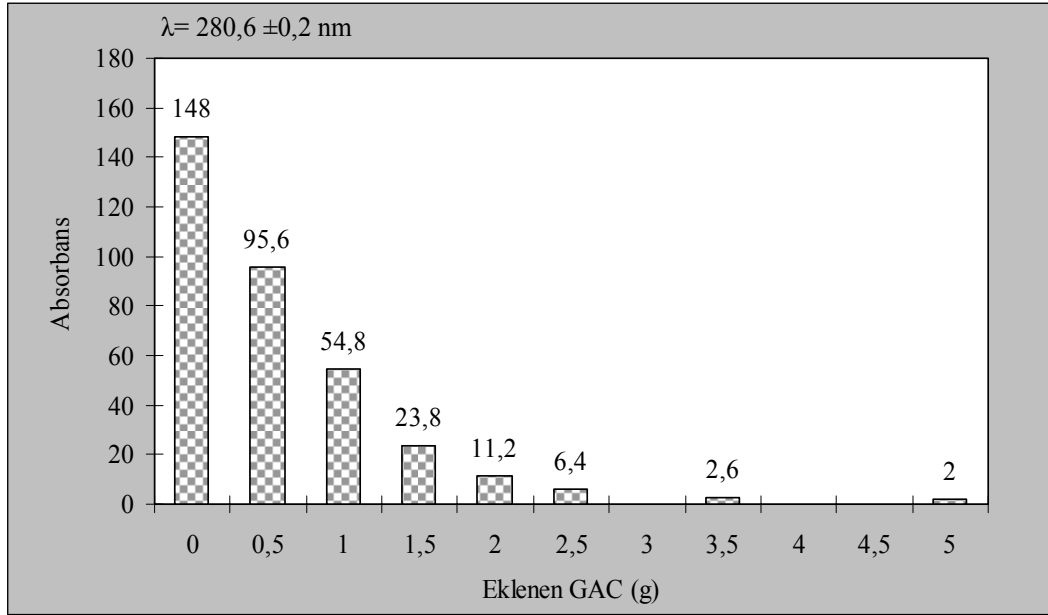
planlanmış iken, karbon granüllerinin karıştırıcı magnetin mekanik darbeleri sonucu ufalanarak yüzey büyüklüğünün değişebileceği düşünülerek çoklu çalkalayıcı kullanılmasının daha yararlı olacağı öngörülmüştü. Bu amaçla, öncelikle mevcut olanaklar değerlendirilmeye çalışılarak iki yönlü bir çalkalayıcı onarılmış, dijital ayar ve kumanda sistemi olmayan çalkalayıcının hızının sabitliğini denetlemek amacıyla bir mekanik sayaç geliştirilerek çalışma hızının doğrusallığı belirlenmiş ve daha sonra bazı ön deneme ve optimizasyon çalışmalarının bir bölümü bu çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmişti. Ancak çift yönlü bu çalkalayıcıda da granüllerin kabın cidarlarıyla sert şekilde çarpışması, ufalanarak yüzey alanlarını değiştirebilecekleri endişesini ortadan kaldırmadığından, doktora projesi kapsamında temin edilen bir orbital çalkalayıcıda yapılmış olan tüm ödenemeler ve optimizasyon çalışmaları aynen tekrarlanmıştır.

Adsorban miktarını optimize etmek için 50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi üzerine 0 - 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 -2,50 - 3,50 - 5,00 g granüler aktif karbon eklenip 2 saat sabit hızda çalkalama yapılmıştır. Deneme süresinin uzamaması ve ölçüm anına kadar geçecek sürenin farklılığından kaynaklanacak belirsizliğin artmaması için yeterli miktarda örnek çözelti, sürenin sonunda hızlı bir şekilde ucuna filtre takılmış enjektörler yardımıyla ortamdaki çekilmiş ve soğurum ölçümleri yapılmıştır. Çalışılan % 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin soğurganlık katsayısı özellikle 229,6 nm de yüksek olduğundan, analitik olarak anlamlı soğurum skalasının dışına taşma olmuş, bunu gidermek için ölçüm öncesi uygun oranda seyreltme yapıldıktan sonra önceden belirlenen her iki dalga boyundaki soğurum değerleri ölçülmüştür. Elde edilen ölçüm değerleri;

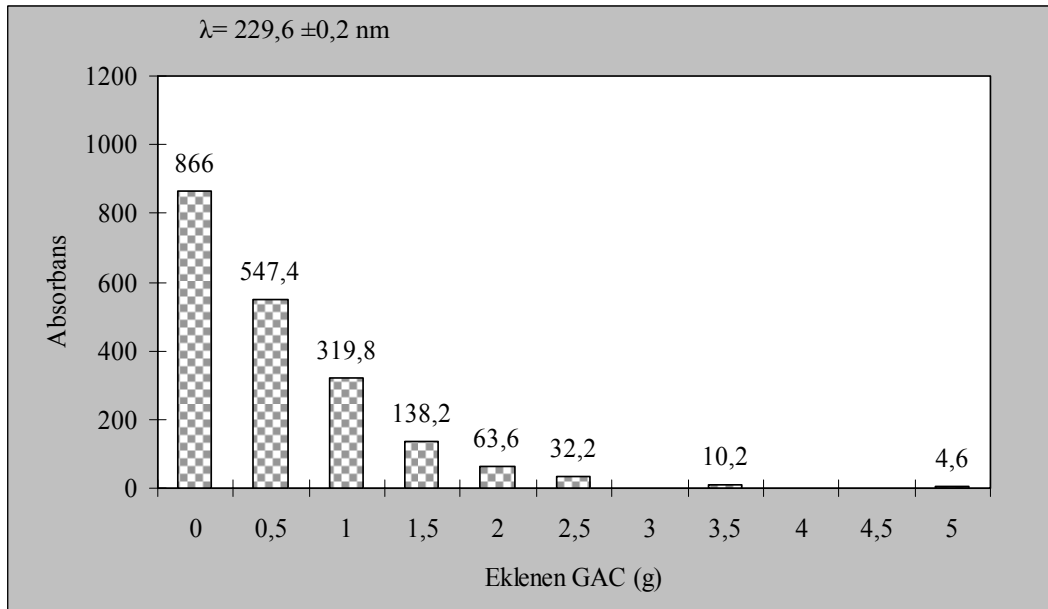
$$A_{\text{düzeltilmiş}} = A_{\text{ölçülen}} \times \text{Seyreltme oranı}$$

işlemi ile düzeltilerek eklenen GAC miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Üç tekrarlı olarak yapılan bu çalışmada, her iki dalga boyundaki soğurum ölçümleri değerlendirilerek 50 mL örnek için 2 g GAC nin yeterli olacağı belirlenmiştir.

Önce iki yönlü çalkalayıcı kullanılarak yapılan bu çalışmalar, temin edilen orbital çalkalayıcıda 250 rpm çalkalama hızında tekrarlanmıştır. Doktora denemeleri sırasında hep aynı anilin kimyasalı ve aynı GAC ambalajı kullanılmıştır. Orbital çalkalayıcının hızı 250 rpm de sabit tutulmuş, eklenen GAC miktarları 0,1 mg duyarlıdaki analitik terazi ile tartılmış ve adsorpsiyon süreleri dijital bir kronometre ile izlenerek sabit tutulmaya çalışılmıştır. Yapılan tüm deneyler, tekrarlanırlık açısından her türlü önlem alınmaya çalışılarak büyük bir titizlikle gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.5.** 50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisine eklenen GAC miktarına karşı 280,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri.



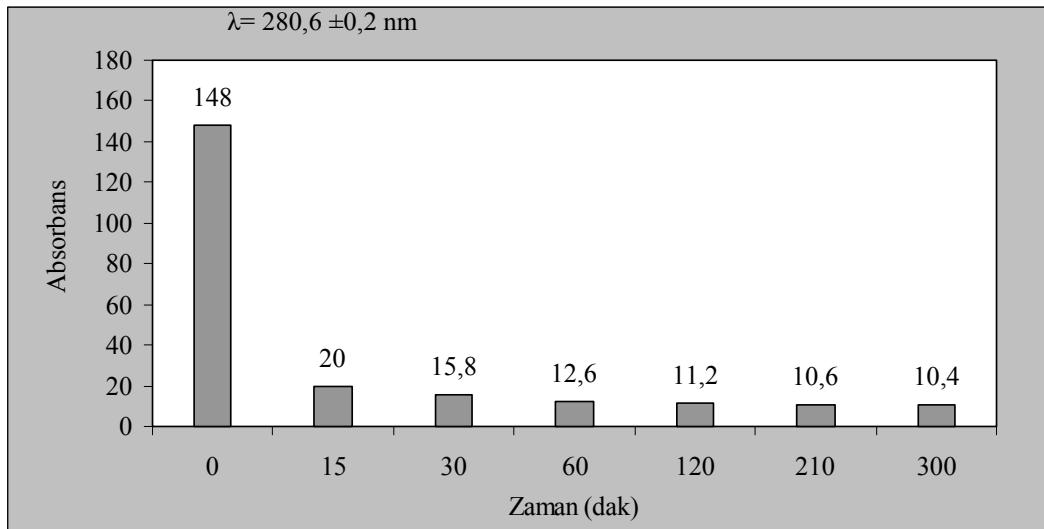
**Şekil 4.6.** 50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisine eklenen GAC miktarına karşı 229,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri.

Şekil 4.5 ve 4.6'den görüleceği gibi anilin; 2 saat içerisinde 2 g GAC/50 mL örnek oranı ile çalışıldığında % 93 oranında, 2,5 gr GAC kullanıldığında ise % 96 oranında adsorplanmaktadır. Bu sonuçlarla birlikte uygulanabilirlik, ekonomiklik ve süzülme kolaylığı gibi etmenler de göz önüne alındığında, 50 mL % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için 2 gram adsorban (GAC) miktarı ile çalışılmasının yeterli olacağı kararlaştırılmıştır.

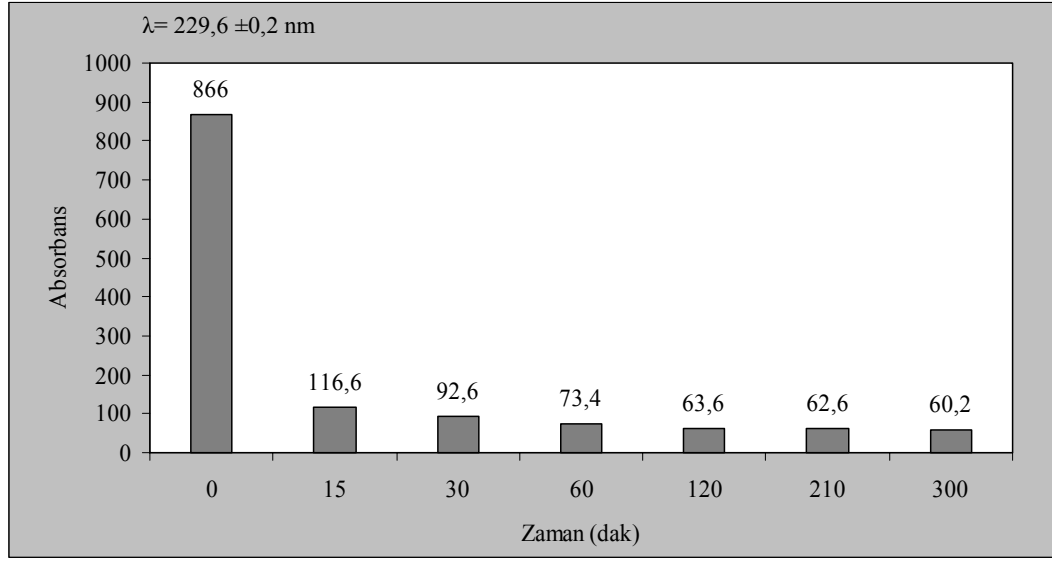
Ancak anilin ve türevlerinden oluşan ikili karışımlarının GAC üzerinde adsorplanmaları sırasında, yarışma koşullarının oluşması düşünülerek 50 mL örnek için 1 gram GAC kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

#### 4.1.3. Adsorpsiyon Süresinin Optimizasyonu

50 ml % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için kullanılacak en uygun adsorban miktarı belirlendikten sonra adsorplanma süresinin optimizasyonu için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde aynı şekilde hazırlanmış % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi kullanılarak aynı hacimdeki çözeltiliye 2,0 g GAC eklenmiş ve 0 - 30 - 60 - 120 - 240 - 480 dakikalık çalkalama süreçlerin sonunda, 0,45 µm gözenekli mikro-membran filtre takılmış enjektör yardımıyla adsorpsiyon ortamından süzülerek çekilen yaklaşık 3 mL lik örnek uygun oranda seyreltilerek soğurum ölçümleri alınmıştır. Yapılan bu ölçümlerin ortalamaları, seyreltme faktörüyle çarpılarak Şekil 4.7 ve 4.8'de zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.7. % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için sabit adsorban oranı (2 g/50 mL örnek) ile zamana karşı 280,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri.

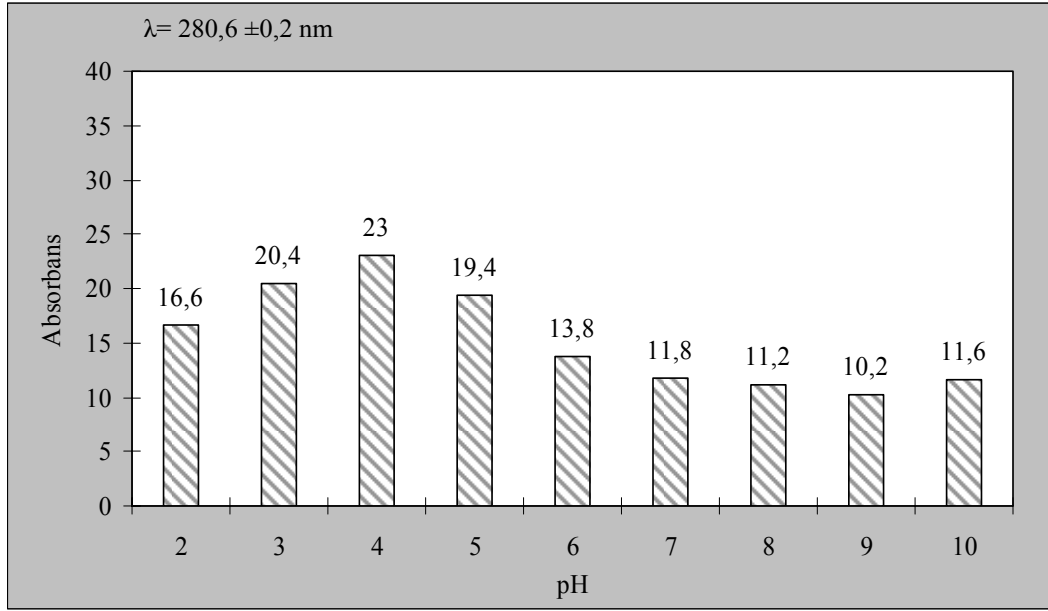


**Şekil 4.8.** % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi için sabit adsorban oranı (2 g/50 mL örnek) ile zamana karşı 229,6±0,2 nm deki düzeltilmiş soğurum değerleri.

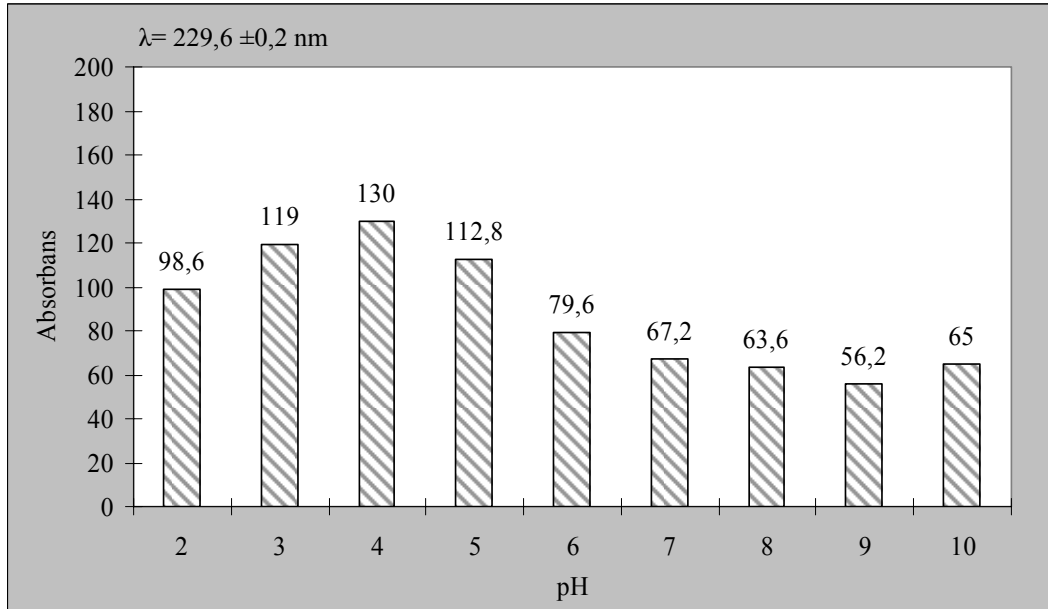
Yukarıdaki şekillerde her iki dalga boyundaki soğurum ölçümleri değerlendirildiğinde; ilk 30 dakikada adsorpsiyon dengesinin % 93 oranında kurulduğu, 120 dakikalık süreç sonunda ise denge kurulma oranının % 97 ye ulaştığı ve adsorpsiyon süresinin daha fazla uzatılmasının adsorplanma oranı üzerinde etkili olmadığı açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre, adsorpsiyon dengesinin kurulması için iki saatlik adsorpsiyon süresinin yeterli olacağı anlaşılmaktadır.

#### 4.1.4. Çözelti pH'sinin Optimizasyonu

% 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin adsorpsiyonunda, en uygun çalışma pH sinin belirlenmesi için öncelikle pH kalibrasyon çözeltileri ve pH ayarlamaları için kullanılan 1N HCl ve 1N NaOH çözeltileri taze olarak hazırlanmış ve pH Metre hassas bir şekilde kalibre edilmiştir. Daha sonra, ilk iki aşamada optimize edilen adsorban oranı ve sürelerle çalışılarak, adsorpsiyona başlamadan hazırlanan % 1 (g/V) lik anilin çözeltisi üzerine yeterince asit veya baz ekleyerek çözeltilerin pH değeri, 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7- 8 - 9 ve 10'a ayarlanmış, bu işlemler sırasında düşük pH lerin ayarlanmasında derişik HCl kullanılarak seyrelme etkisinin % 2 den az olması sağlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Belirlenen dalga boylarında pH ye bağılı olarak adsorpsiyon ve soğurum ölçüm değerlerindeki değışimler Şekil 4.9 ve 4.10'da görülmektedir.



**Şekil 4.9.** % 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin pH'sının değişimine karşı  $280,6 \pm 0,2$  nm de optimum şartlarda (adsorban oranı = 2 g/50 mL örnek ve adsorpsiyon süresi =2 saat) elde edilen düzeltilmiş soğurum değerleri.



**Şekil 4.10.** % 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin pH'sının değişimine karşı  $229,6 \pm 0,2$  nm de optimum şartlarda (adsorban oranı = 2 g/50 mL örnek ve adsorpsiyon süresi =2 saat) elde edilen düzeltilmiş soğurum değerleri.

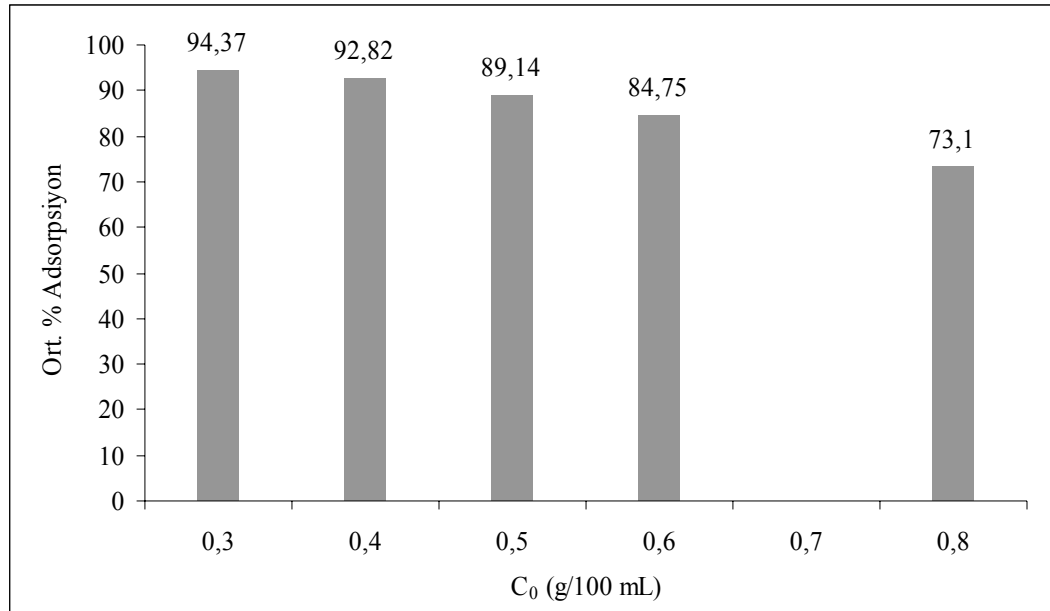
Şekiller incelendiğinde, kullanılan % 1 (g/V) lik anilin çözeltisinin doğal pH sinde ( $\sim 8,0$ ) çalışılmasının önemli bir olumsuzluk getirmeyeceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, çalışmaların bundan sonraki kısmında da doğal pH de çalışmanın sürdürülmesi düşünülmüş, ancak anilin/2-aminofenol ve anilin/4-aminofenol ikili karışım

çalışmalarında aminofenollerin pH 1 de çözünmeleri nedeniyle anilinin de aynı pH deki çözeltisi ile ayrıca çalışılması kararlaştırılmıştır. pH 1 deki anilin/aminofenol karışım çalışmalarının sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla anilin/3-aminofenol karışımı için de pH 1 de çalışılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

#### 4.1.5. Anilin'in GAC üzerinde Adsorpsiyonunun Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

##### 4.1.5.1. Doğal pH de Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi

Anilinin spektroskopik özellikleri ve granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için adsorplanma süresi ve adsorban oranı açısından en uygun çalışma koşulları belirlendikten sonra tek bileşenli sistemler için geçerli olan denge adsorpsiyon modellerine uyum incelenmiştir. Bunun için öncelikle % 1 (g/V) lik sulu anilin çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerin adsorpsiyonu optimum koşullarda gerçekleştirilmiş ve belirlenen en yüksek soğurum dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Anilinin doğal pH sinde ortalama % adsorplanma değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.11’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç anilin derişimine bağı olarak yüksek derişimlere doğru giderek azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 73,1 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Adsorpsiyondaki bu azalma, granüler aktif karbon yüzeyinde kullanılabilen aktif merkezlerin sayıca giderek azalmasından kaynaklanmış olabilir. Ancak gerçekleşen adsorpsiyonu daha iyi tanımlayabilmek için adsorpsiyon modellerine uyumun araştırılması önemlidir. Bu nedenle ortalama % adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerine uyum araştırılmış ve her bir modelin karakteristik parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Literatürde adsorpsiyon model parametrelerinin iki yolla elde edilebileceği belirtilmektedir. Birincisi, doğrusal hale getirilmiş model eşitliklerine lineer regresyon uygulanması, ikincisi ise orijinal hali nonlineer olan bu eşitliklere nonlineer regresyon uygulanması sonucunda adsorpsiyon parametrelerini elde etmektir [123]. Birinci yöntemin sakıncaları [206] nedeniyle ikinci yöntemin kullanılması önerilmektedir. Bu nedenle çalışmamızda Origin Lab ver. 7.5 bilgisayar yazılımı içinde bulunan ve Levenberg-Marquardt algoritmasına dayanan nonlineer regresyon işlemi kullanılarak her bir modelin karakteristik parametreleri,  $R^2$  değeri ve düzeltilmiş hata değerleriyle birlikte (indirgenmiş *Ki Kare* değerleri) elde edilmiştir (Çizelge 4.2).

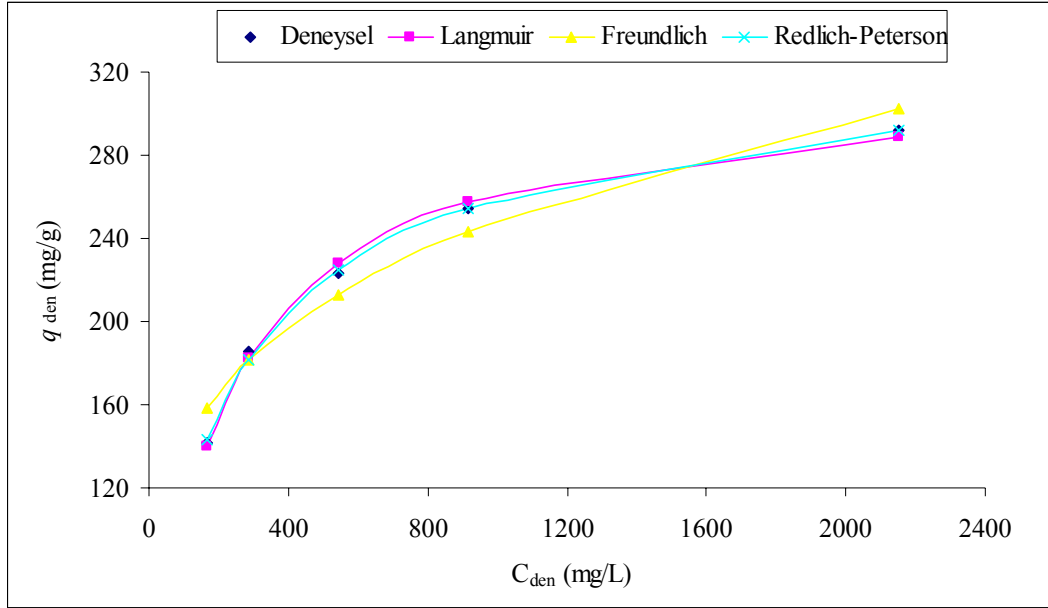
**Çizelge 4.2.** Anilin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)		$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	0,0047		317,103	0,9955	20,757
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>		$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	317,103		3,942	0,9552	205,481
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	1,7858	0,0087	0,9436	0,9985	10,268

*Sd*: Serbestlik derecesi  $\chi^2/Sd$ : İndirgenmiş *Ki-Kare* değeri

Çizelge 4.2’deki  $R^2$  ve indirgenmiş *Ki-Kare* ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir ve Redlich-Peterson modelinin deneysel değerlere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Langmuir modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=10,268$ ) nedeniyle en iyi uyumu Redlich-Peterson modeli göstermiştir. Bu durum, Şekil 4.12’de de açıkça görülmektedir. Ayrıca,  $n$  ve  $q_m$  değerlerinin büyük

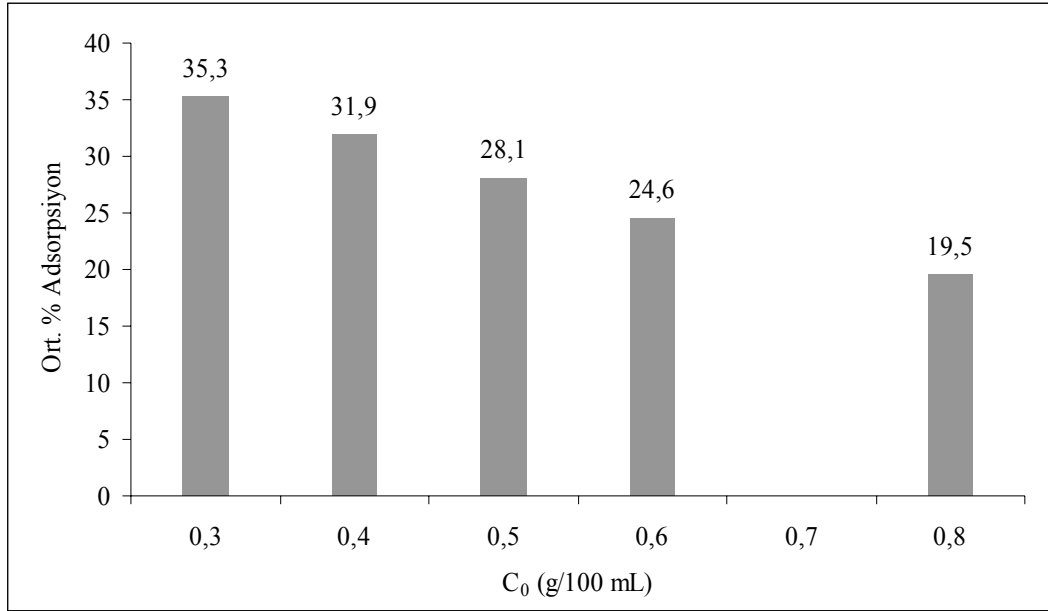
olması, tek tabakalı adsorpsiyona eğilimi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.  $\beta$  değerinin 1'e çok yakın olması ise, Langmuir izotermine yaklaşıldığını göstermektedir (Şekil 4.12). Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, anilinin sulu çözeltisinden granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonun büyük oranda tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorban yüzeyinin kısmen heterojenlik gösterdiği söylenebilir.



**Şekil 4.12.** Anilin adsorpsiyonunda, doğal pH'inde adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermleri

#### 4.1.5.2. pH 1 de Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi

Anilinin doğal pH'inde ve optimum çalışma koşullarında granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun hangi modellere uyum sağladığı belirlendikten sonra pH 1 koşullarındaki adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer ml lik örneklerle optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve belirlenen dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan yararlanılarak hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları grafiğe alınmıştır (Şekil 4.13).

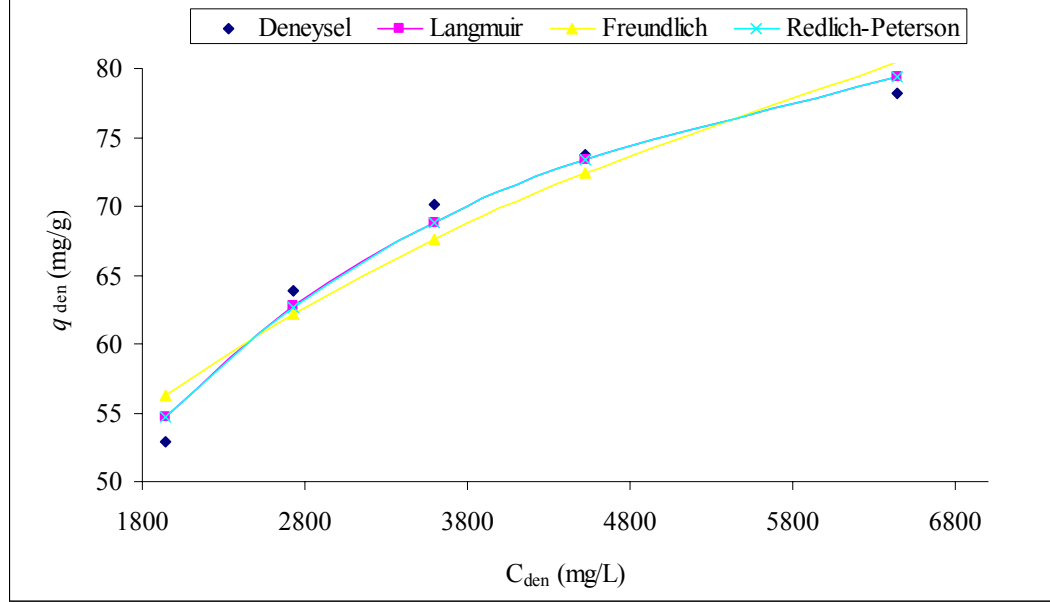


**Şekil 4.13.** Anilin pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.13’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç anilin derişimine bağlı olarak derişim arttıkça azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 19,5 oranında gerçekteştiği görülmektedir. pH 1 deki bu düşük adsorplanma oranları çeşitli nedenlerden kayanaktanabilir. Asidik koşullarda anilin molekülü anilinyum katyonu halinde bulunur ve adsorpsiyon çözeltisi hidronyum iyonu açısından da oldukça zengindir. Çözeltide bulunan hidronyum iyonlarının adsorban yüzeyine adsorbe olması ve yüzeydeki hidronyum iyonları ve adsorbe anilinyum iyonları ile çözeltideki anilinyum iyonları arasında meydana gelebilecek elektrostatik itmeler veya adsorban yüzeyindeki gözeneklerin anilinyum iyonlarının çapından küçük olması gibi çeşitli etmenler nedeniyle anilinin asidik koşullardaki adsorpsiyonunun, doğal pH (8) deki adsorpsiyonu ile karşılaştırıldığında oldukça az olduğu görülmektedir. Anilin molekülünün, çeşitli pH koşullarında farklı adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda da çalışmamıza benzer sonuçlar elde edilmiştir [207,208]. Bu çalışmalarda anilinin düşük pH değerlerinde az adsorplanırken, çözelti pH değerininin artmasına bağlı olarak adsorplanma oranının da arttığı belirtilmektedir.

pH 1 de gerçekteşen anilin adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerinden hangisi ya da hangileri ile daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için elde edilen adsorpsiyon verileri, bir önceki çalışmada olduğu gibi Origin Lab ver.7.5 bilgisayar programı ile nonlineer regresyon işlemine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.3’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3’deki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki-Kare$  ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri incelendiğinde, Langmuir ve Redlich-Peterson modelinin deneysel verilere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Redlich-Peterson modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=2,552$ ) nedeniyle en iyi uyumu Langmuir modeli göstermiştir. Bu durum Şekil 4.14’de de gözlenmektedir.



**Şekil 4.14.** Anilin adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

**Çizelge 4.3.** Anilin adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0,00064	98,733	0.9801	2.552	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	5,820	3,340	0.9308	8.886	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	0,06313	0,00064	1	0.9801	3.828

Çizelge 4.3’deki sonuçlar Çizelge 4.2 sonuçları ile karşılaştırıldığında, daha küçük  $K_L$  ve  $q_m$  değerleri gözlenmektedir.  $K_L$  değerinin büyüklüğü, adsorban yüzeyine bağlanma affinitesini göstermekte,  $q_m$  değerinin büyük olması ise tek tabakalı adsorpsiyona eğilimi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Öte yandan her iki çizelgedeki  $n$  değerlerinin 1 den büyük olması, adsorpsiyon yüzeyinde anilin için heterojen bağlanma merkezlerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, anilinin

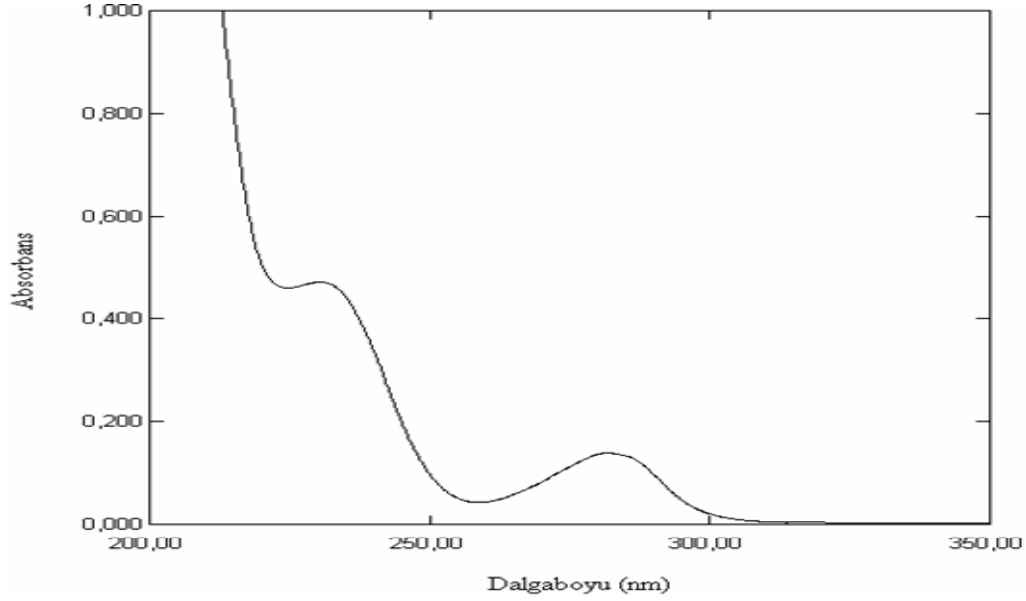
doğal pH de olduğu gibi, asidik çözeltiden granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonun da tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ve adsorpsiyona eğilimin düşük düzeyde kaldığını göstermektedir.

## **4.2. Anilin Türevleri ile Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Adsorpsiyon ve Analiz Çalışmaları**

### **4.2.1. Aminofenollerle Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Çalışmalar**

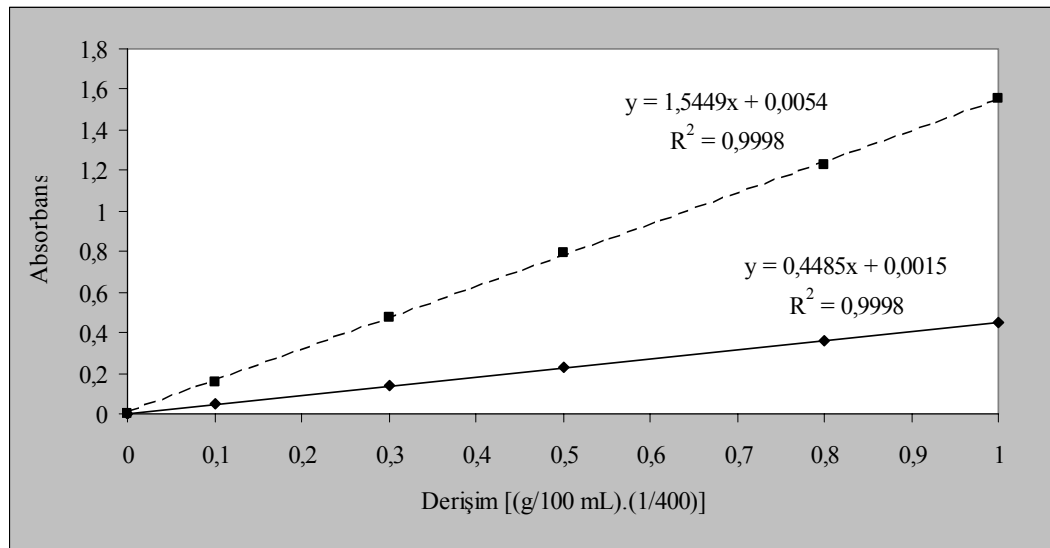
#### **4.2.1.1. 3-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi**

Anilinin sulu çözeltisinde tek başına bulunduğu ortamlarla ilgili çalışmaların tamamlanmasından sonra anilin türevi bileşiklerinin de tek başına bulunurken spektroskopik soğurum karakteristiklerinin incelenmesi ve GAC üzerindeki adsorpsiyon çalışmalarının yapılması planlanmıştır. Bu bileşikler arasında öncelikle benzen halkasına bağlı  $-NH_2$  grubunun yanı sıra  $-OH$  grubunun da yer aldığı aminofenol bileşikleri ele alınmış ve suda yeterince çözünebilen 3-aminofenol bileşiğinin spektroskopik ve GAC üzerinde adsorpsiyon karakteristiğinin belirlenmesi için anilin bileşiği ile yapılan çalışmalara paralel çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, 3-aminofenol bileşiğinin hacimde kütlece % 1 lik sulu çözeltisi hazırlanmış ve yüksek soğurganlık katsayıları nedeniyle moleküler soğurumun 2,0 den büyük ölçülmemesi için gerekli oranlarda seyreltmeler yapıldıktan sonra spektrofotometrenin izin verdiği en geniş dalga boyu aralığı olan 190-1100 nm aralığında UV-VIS spektrumu çok tekrarlı olarak alınmıştır. Karakteristik dalga boylarının daha doğru olarak belirlenebilmesi için spektrum alma aralığı daraltılmış ve ölçümler 200-350 nm'ler arasında çok tekrarlı olarak yinelenmiştir. Alınan spektrumlar incelendiğinde görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede 3-aminofenol'ün biri 230,4 nm diğeri ise 281,6 nm de olmak üzere nicel çalışmalar için kullanılabilir karakteristlik iki soğurum pikine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15). 3-Aminofenolün soğurum karakteristiğini literatür değerleriyle karşılaştırmak amacıyla yapılan araştırmada, sulu çözeltisinden doğrudan UV-VIS spektroskopik yöntemle tayin edildiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamış, ancak sülfürik asit varlığında potasyum iyodürle verdiği tepkime üzerinden kolorometrik [163] olarak ve bazı maddelerle karışım halindeki tayinlerine rastlanmıştır [155,156].



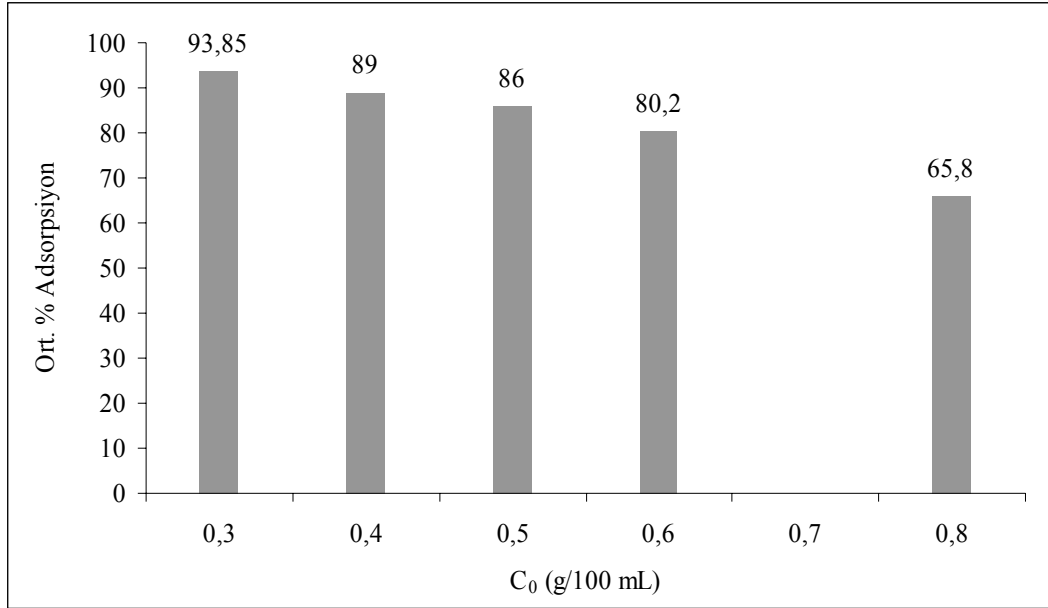
**Şekil 4.15.** 3-Aminofenolün sulu çözeltisinin doğal pH sinde alınan UV spektrumu

3-Aminofenolün spektroskopik tayininde Beer yasasına uyumluluğu göstermek amacıyla % 1 (g/V) lik çözeltisinin bir seri seyreltilmesiyle hazırlanan çözeltiler yardımıyla her iki dalga boyunda ölçülen soğurum değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.16). Hazırlanan bu grafikler incelendiğinde, her iki dalga boyundaki kalibrasyon doğrularına ilişkin regresyon katsayılarının 1'e çok yakın olması ve doğrunun kaymasının küçük olması Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir. Bu uyumun özellikle (281,6±0,2nm) dalga boyunda daha iyi olduğu, kayma değerinin (0,0015) küçük olmasından anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.16.** 3-Aminofenol sulu çözeltilerinin doğal pH deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 230,4 ± 0,2 nm; — 281,6 ± 0,2 nm)

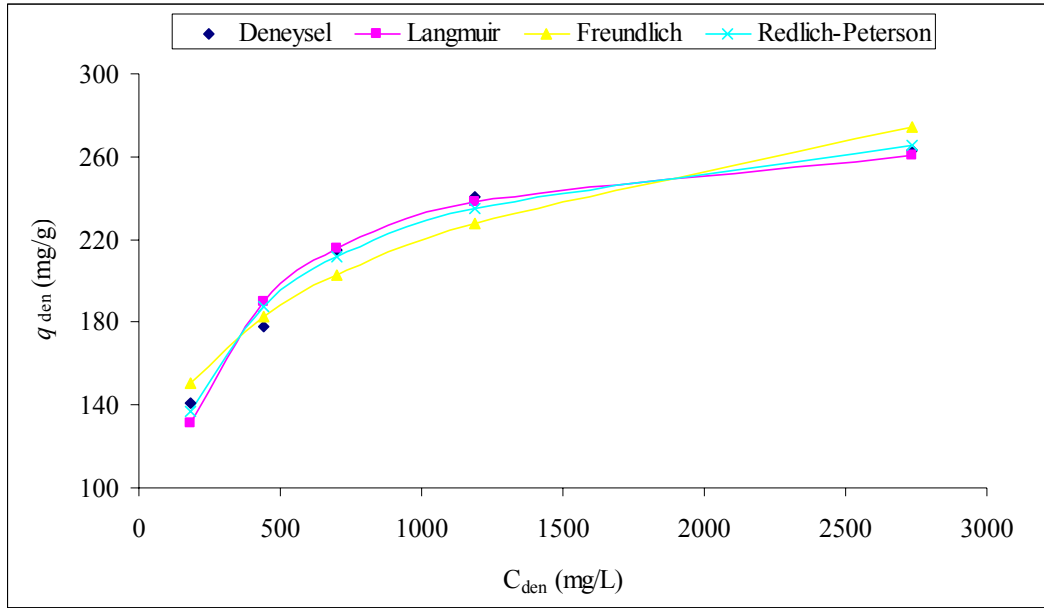
3-Aminofenolün spektroskopik incelenmesinin tamamlanmasından sonra granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer ml lik örneklerle optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve belirlenen dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan yararlanılarak hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları grafiğe alınmıştır (Şekil 4.17).



**Şekil 4.17.** 3-Aminofenolün doğal pH sinde, ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.17’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 3-aminofenol derişimine bağlı olarak yüksek derişimlere doğru giderek azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 65,8 olarak gerçekteştiği görölmektedir. Bu sonuçlar, anilin için aynı koşullarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında (Şekil 4.11), düşük derişimlerde % adsorpsiyon ortalamalarının birbirine oldukça yakın olduğu, ancak yüksek derişimlere doğru 3-aminofenolün giderek daha az adsorplandığı görölmektedir. 3-Aminofenol molekülünün anilin molekülüne göre daha büyük ve dallanmış bir molekül olması ve dolayısıyla adsorban yüzeyindeki büyük gözeneklerden geçip küçük gözeneklerden geçememiş olması bu sonucun bir nedeni olabilir. Ancak gerçekteşen adsorpsiyonu daha iyi tanımlamak için adsorpsiyon modellerine uyumun araştırılması gerekmektedir. Bu nedenle ortalama % adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerine uyum araştırılmış ve her bir modelin karakteristik

parametreleri ve deneysel değerler ile kuramsal değerler arasındaki farkı yansıtan düzeltilmiş hata değerleri nonlineer regresyon yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 4.4).



**Şekil 4.18.** 3-Aminofenolün adsorpsiyonunda, doğal pH’inde adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.4’deki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki-Kare$  ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir ve Redlich-Peterson modellerinin deneysel değerlere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Langmuir modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=79,881$ ) nedeniyle en iyi uyumu Redlich-Peterson modeli göstermiştir. Çizelgedeki  $n$  ve  $qm$  değerlerinin büyük olması, tek tabakalı adsorpsiyona eğilimi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Ayrıca  $\beta$  değerinin 1’e çok yakın olması Langmuir izotermine yaklaşıldığını göstermektedir (Şekil 4.18).

**Çizelge 4.4.** 3-Aminofenol adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri

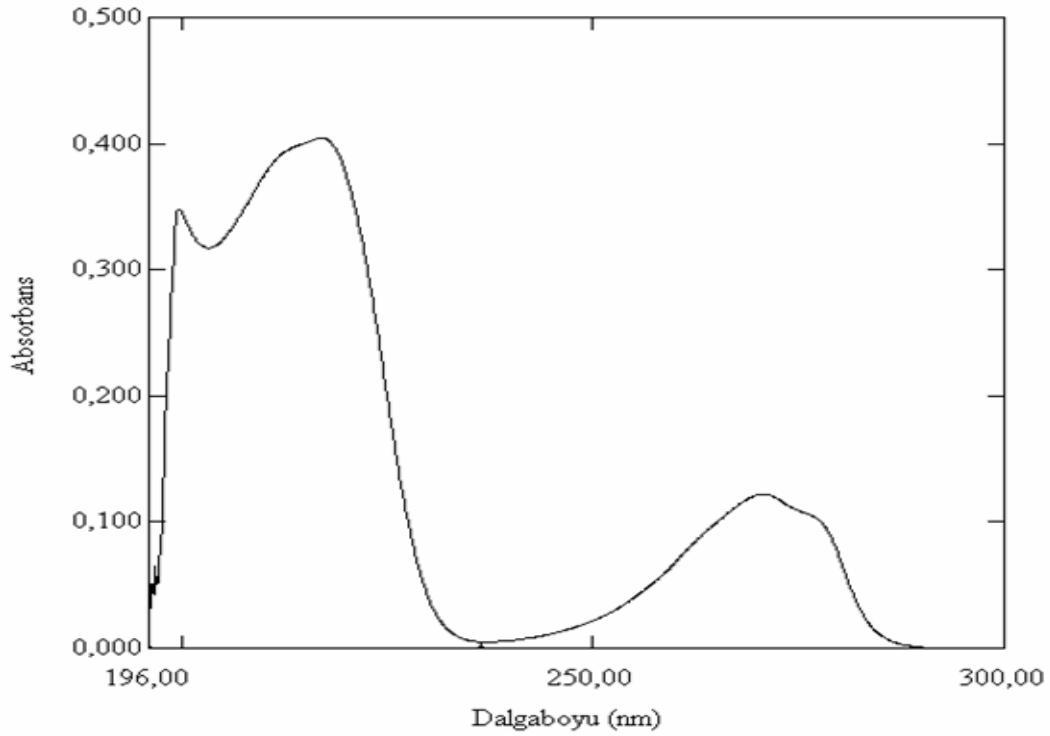
Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$qm$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0,0048	280,286	0,9743	81,924	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	47,677	4,526	0,9417	186,055	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	1,8485	0,012	0,9246	0,9833	79,881

Moreno-Castilla vd. [209], 3-aminofenolle birlikte diğler bazı substitue fenollerin çeşitli aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarını incelemişler ve 3-aminofenol adsorpsiyonunun Langmuir modeline iyi uyum sağladığını göstermişlerdir. Ayrıca kullanılan aktif karbonların adsorplama kapasitelerinin karbonun yüzey alanı ve porozitesine, fenolik bileşiğin çözünürlüğüne ve substituentin hidrofobisitesine bağılı olarak değıştığını belirtmişlerdir.

Sonuçlar aynı koşullarda çalışılan anilin sonuçları ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.2), 3-aminofenol için elde edilen  $q_m$  değerininin daha küçük olduğu (280,286) ve dolayısıyla 3-aminofenolün aniline göre daha az adsorplandığını bir kez daha ortaya koymaktadır. Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, 3-aminofenolün sulu çözeltisinden granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonun büyük oranda tek tabakalı olarak gerçekteştiği ve adsorban yüzeyinin 3-aminofenol için heterojen bölgeler içerdii söylenebilir.

#### **4.2.1.2. pH 1 deki 3-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi**

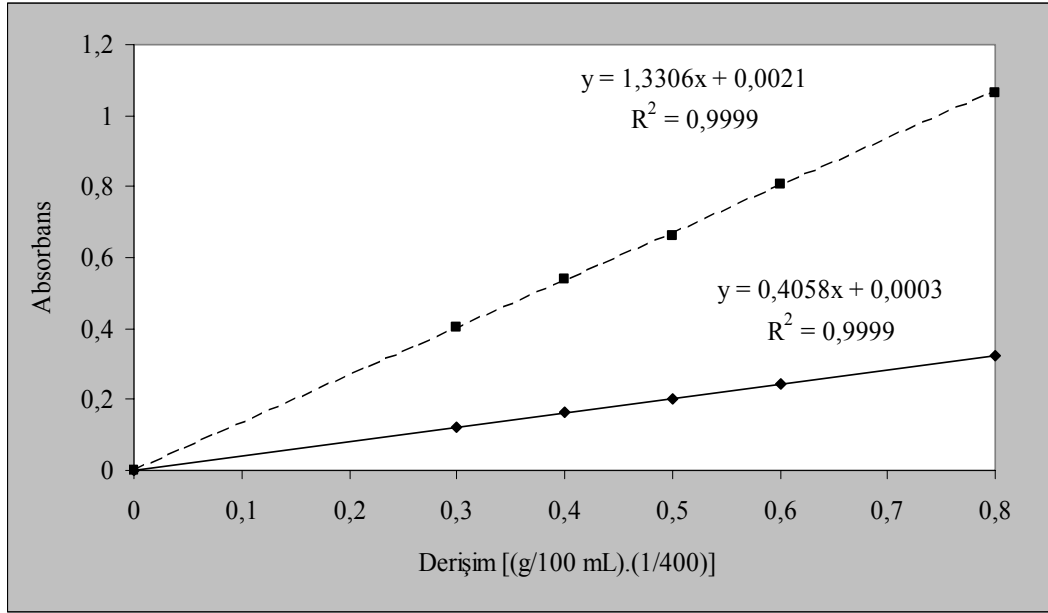
Ön denemeler sırasında 2-aminofenol ve 4-aminofenolün ancak pH 1 koşullarında yeterince çözünebildikleri deneysel olarak belirlendiği için, aminofenollerin soğurum karakteristiklerini karşılaştırabilmek amacıyla 3-aminofenol bileşiğininin de pH 1 deki sulu çözeltisinin aynı koşullarda çalışılması gerekmiştir. Bu amaçla 3-aminofenolün % 1 (g/V) lik sulu asidik çözeltisi hazırlanmış, gerekli seyreltmeler yapılarak önce en geniş dalga boyu aralığında sonra daha dar bir aralıkta çok tekrarlı olarak spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar incelendiğinde görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede 3-aminofenol'e ait biri 217,0 nm diğeri ise 270,5 nm de olmak üzere nicel çalışmalar için kullanılabilir karakteristlik iki soğurum pikine rastlanmıştır (Şekil 4.19).



**Şekil 4.19.** 3-Aminofenolün sulu asidik çözeltisinin UV spektrumu (pH=1)

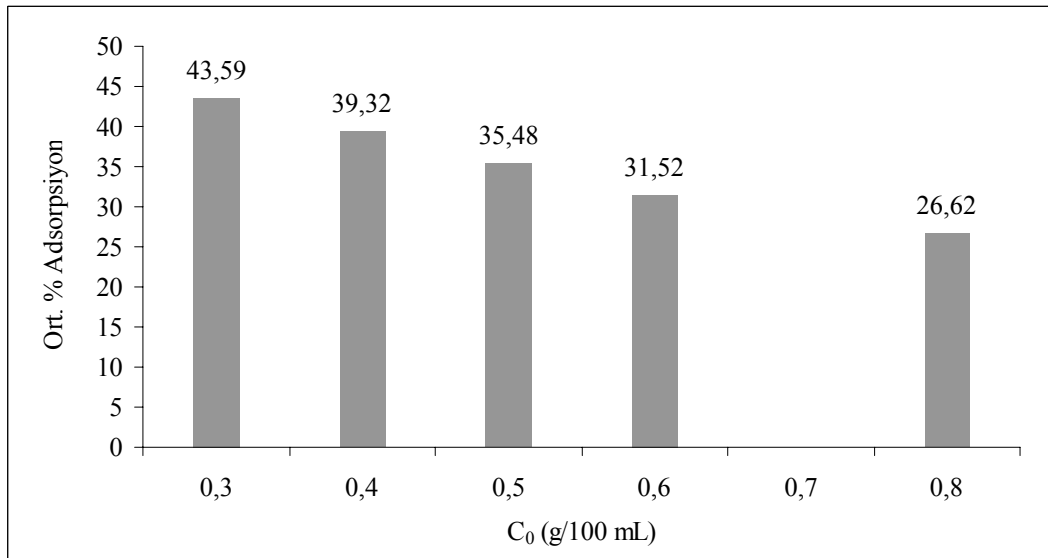
Şekil 4.15 ve 4.19 birlikte değerlendirildiğinde, 3-aminofenol'e ait piklerin, anilinde olduğu gibi pH etkisine bağlı olarak daha kısa dalga boylarına kaydığı görülmektedir. 3-Aminofenol'e ait 281,6 nm deki pik 270,5 nm ye kayarken, 230,4 nm deki ikinci pik ise 217 nm ye kaymıştır. Bu hipsokromik kayma, 3-aminofenolün yapısında bulunan benzen halkasına elektron sağlayan  $-NH_2$  ve  $-OH$  gruplarından [129,136]  $-NH_2$  grubunun protonlanması sonucu meydana gelmiş olabilir.

3-Aminofenolün, doğal pH sinde olduğu gibi asidik çözeltilerinde de Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 1 (g/V) lik asidik çözeltisinden hazırlanan seyreltik çözeltilerinin soğurum değerleri ölçülmüş ve Şekil 4.19'daki spektrumdan belirlenen karakteristik dalga boylarında ölçülen soğurum değerleri, düzeltme işlemine tabi tutulmadan derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.20). Regresyon katsayısının 1'e çok yakın olması ve kaymaların küçük olması, Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir. Bu uyumun özellikle (270,5,6±0,1nm) dalga boyunda daha iyi olduğu kayma değerinin (0,0003) çok küçük olmasından anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.20.** 3-Aminofenol sulu çözeltilerinin pH 1'deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 217,0 ± 0,1 nm; — 270,5 ± 0,1 nm)

3-Aminofenolün doğal pH'sinde ve optimum çalışma koşullarında granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun hangi modellere uyum sağladığı belirlendikten sonra pH 1 koşullarındaki adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerle optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve belirlenen dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan yararlanılarak hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları grafiğe alınmıştır (Şekil 4.2).



**Şekil 4.21.** 3-Aminofenolün pH 1'de ortalama % adsorplanma değerlerinin derişimle değişimi

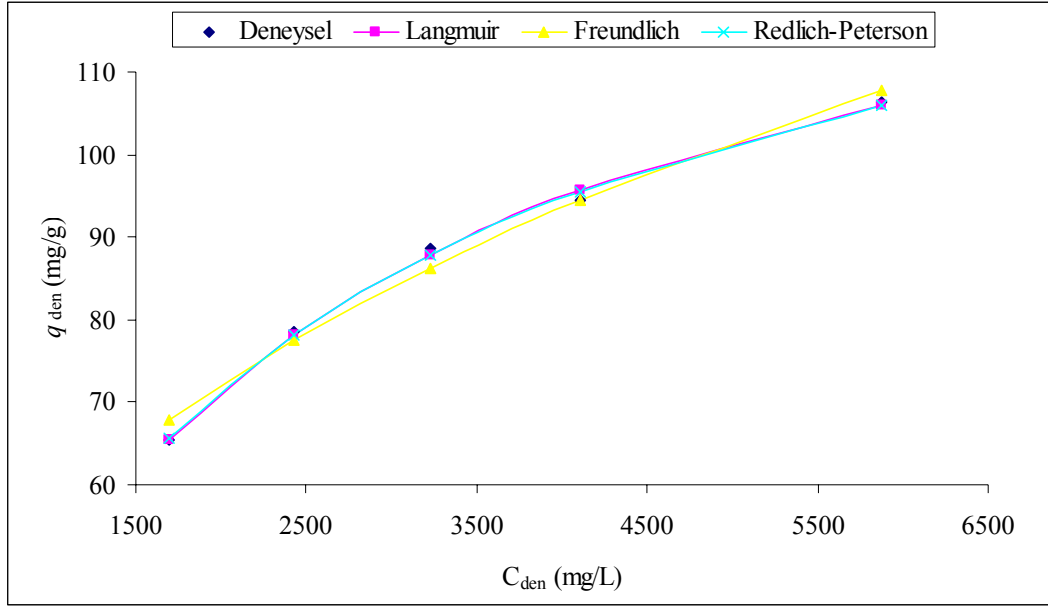
Şekil 4.21 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin, başlangıç 3-aminofenol derişimine bağı olarak derişim arttıkça azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 26,62 oranında gerçekleştiği görülmektedir. 3-Aminofenol için asidik koşullarda adsorpsiyonda meydana gelen bu azalma; adsorban yüzeyi için hidronyum iyonları ile yarışmasından, adsorban yüzeyindeki yük yoğunluğunda meydana gelen değışimlerin olumsuz etkileri ve adsorbat için uygun büyüklük ve geometrideki gözenek sayılarının yeterli olmaması gibi etmenlerden kaynaklanabilir. Ancak bu bulgular, anilinin aynı koşullardaki adsorpsiyonundan elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında (Şekil 4.13), 3-aminofenolün asidik çözeltilerinden GAC üzerine aniline göre daha yüksek oranlarda adsorplandığı ortaya çıkmaktadır. 3-aminofenolün çeşitli pH koşullarında farklı aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada [209], çalışmamıza benzer şekilde asidik koşullarda düşük adsorplanma oranları elde edilmiş, pH 6 ve pH 7 civarında adsorplanma miktarının arttığı, bazik bölgelere gidildikçe ise yeniden azaldığı gözlemlenmiştir.

pH 1 de gerçekleşen 3-aminofenol adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerinden hangisi ya da hangileri ile daha iyi açıklanabileceğini belirlemek amacıyla elde edilen adsorpsiyon verileri, önceki çalışmalarda olduğu gibi nonlinear regresyon işlemine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.5’de sunulmuştur.

**Çizelge 4.5.** 3-Aminofenol adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$qm$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.0005	141.270	0.9976	0.777	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	4.247	2.683	0.9848	4.928	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	0.07512	0.00065	0.9785	0.9976	1.144

Çizelge 4.5’deki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki$ -Kare ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri incelendiğinde, her üç modelin de deneysel verileri açıklamada kullanılabileceği görülmektedir. Ancak Langmuir modeli diğer modellere göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=0.777$ ) nedeniyle deneysel değerlere en iyi uyumu gösteren model olmuştur. Bu durum Şekil 4.22’de de gözlenmektedir.

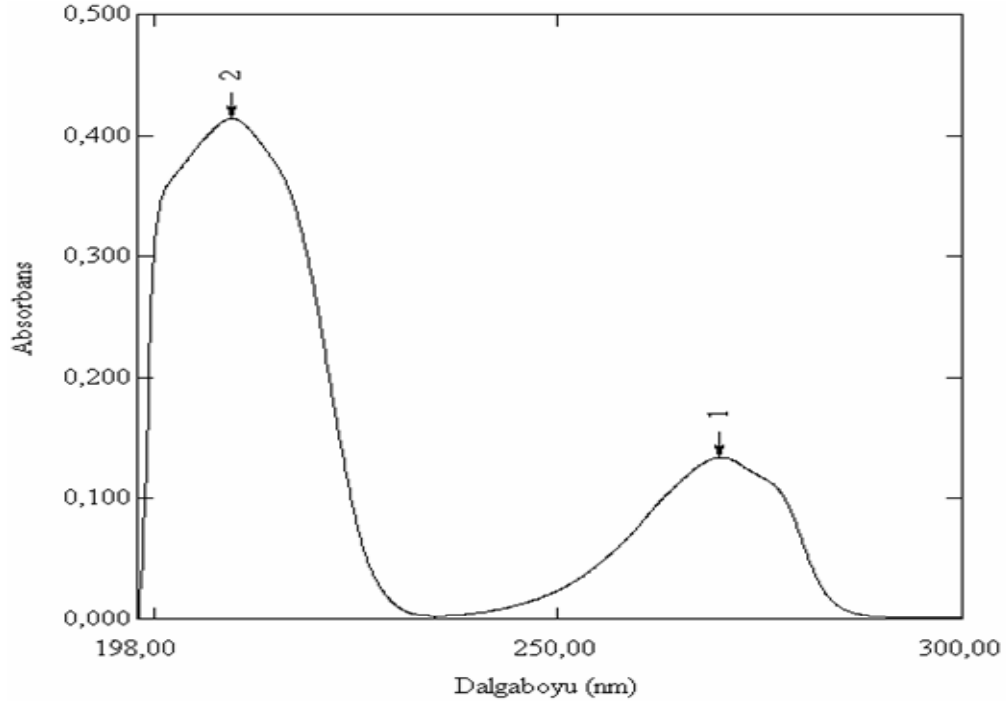


**Şekil 4.22.** 3-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.5'deki sonuçlar Çizelge 4.4 sonuçları ile karşılaştırıldığında, daha küçük  $K_L$  ve  $q_m$  değerleri gözlenmektedir. Bu değerler, 3-aminofenolün pH 1 koşullarında adsorban yüzeyine bağlanma affinitesinin düşük ve tek tabakalı adsorpsiyona eğilimli olduğunu göstermektedir.

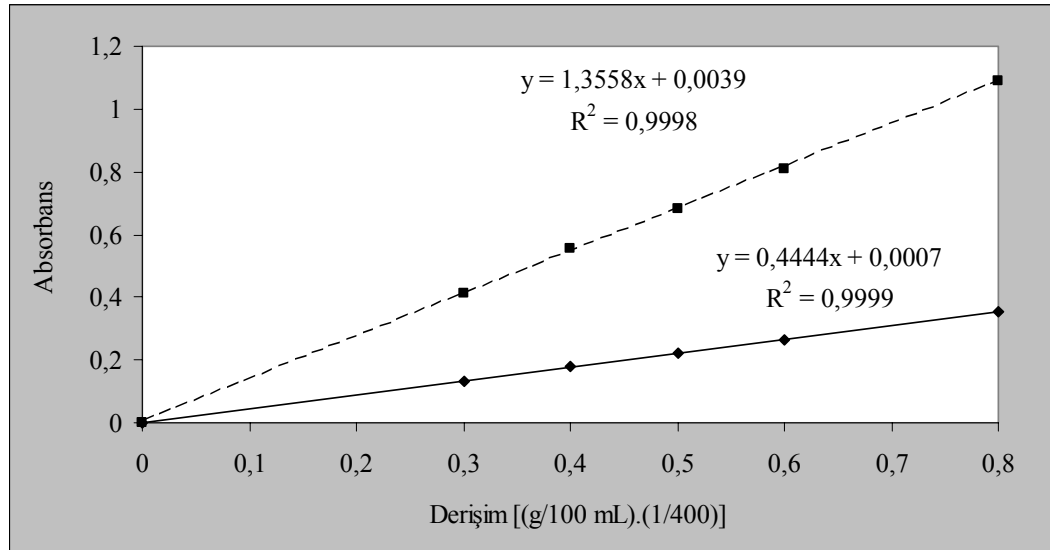
#### 4.2.1.3. pH 1 deki 2-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi

Ön denemeler sırasında ancak pH 1 koşullarında yeterince çözünebildiği belirlenen 2-aminofenolün soğurum karakteristiğini incelemek amacıyla pH 1 deki % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisi hazırlanmış, gerekli seyreltmeler yapılarak geniş bir dalga boyu aralığında (190-1100 nm) ve sonra daha dar bir aralıkta (195-350) UV-VIS spektrumları çok tekrarlı olarak alınmıştır. Alınan spektrumlar incelendiğinde, görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede biri 209,5 nm diğeri ise 270,1 nm de olmak üzere nicel çalışmalar için kullanılabilir karakteristlik iki soğurum pikine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23). Şekil 4.19 ve 4.23 birlikte değerlendirildiğinde, 3-aminofenol ve 2-aminofenol'e ait 270 nm civarındaki piklerin çok büyük oranda örtüşmekte olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.23.** 2-Aminofenolün sulu asidik çözeltisinin UV spektrumu (pH=1)

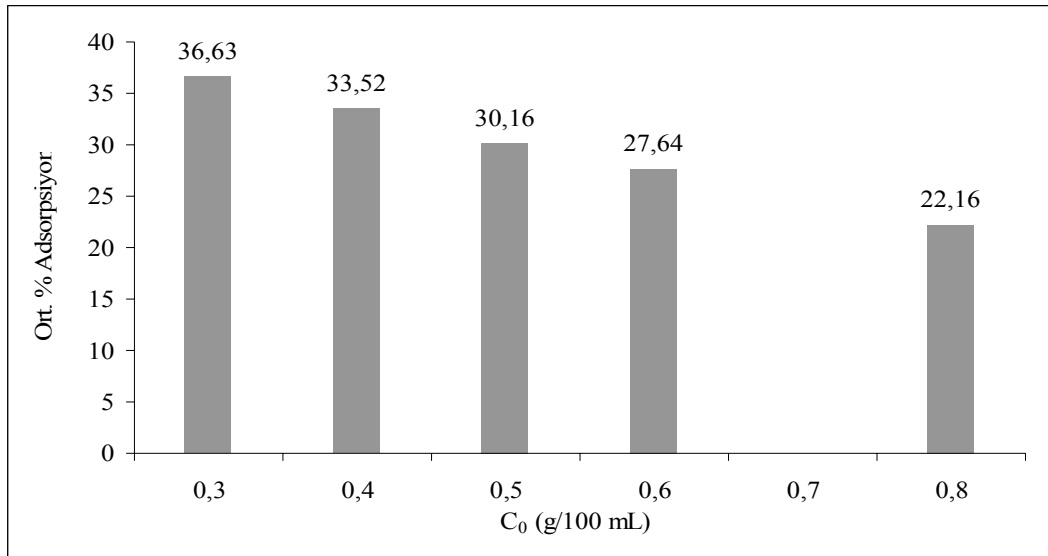
2-Aminofenol'ün, asidik çözeltilerinde Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 0,8 (g/V) lik asidik çözeltisinin bir seri seyreltilmesi ile hazırlanan çözeltilerinin soğurum ölçümleri alınmış ve Şekil 4.23'da görülen karakteristik dalga boylarında ölçülen soğurum değerleri, düzeltme işlemine tabi tutulmadan derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.24).



**Şekil 4.24.** 2-Aminofenol sulu çözeltilerinin pH 1'deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 209,5 ± 0,2 nm; — 270,1 ± 0,1 nm)

Şekil 4.24’de regresyon katsayısının 1’e çok yakın olması ve doğrunun kaymasının küçük olması, Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir. Bu uyumun özellikle (270,1±0,1nm) dalga boyunda daha iyi olduğu,  $R^2$  ve kayma değerleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.

3-Aminofenolle ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra –OH fonksiyonel grubunun pozisyonunun etkisini görebilmek amacıyla 2-aminofenolün de aynı koşullarındaki adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerle optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve belirlenen dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan yararlanılarak hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları grafiğe alınmıştır (Şekil 4.25).



**Şekil 4.25.** 2-Aminofenolün pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

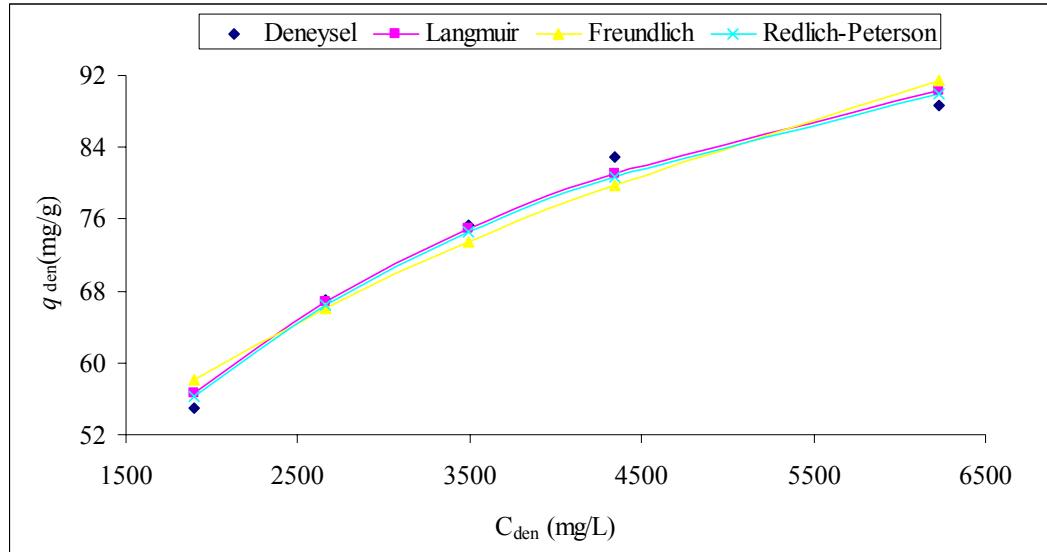
Şekil 4.25’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 2-aminofenol derişimine bağlı olarak derişim arttıkça azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 22,16 oranında gerçekteştiği görülmektedir. Bu bulgular, 3-aminofenolün aynı koşullardaki adsorpsiyonundan elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında (Şekil 4.21), 2-aminofenolün daha düşük oranlarda adsorplandığını, ancak aynı koşullardaki anilin bulguları (Şekil 4.13) ile kıyaslandığında ise daha yüksek oranlarda adsorplandığını göstermektedir. 2-Aminofenolün granüler aktif karbon yüzeyinde 3-aminofenole göre daha düşük oranlarda adsorplanması, halkaya elektron sağlayan –OH grubunun *orto* pozisyonunda iken adsorban yüzeyi ile meydana gelen

etkileşmelerin daha zayıf olmasından kaynaklanmış olabilir.  $K_L$  değeri, adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma affinitesini gösterir. Çizelge 4.6'daki  $K_L$  değerinin Çizelge 4.5'da görülen  $K_L$  değerinden küçük olması, bu değerlendirmeyi destekler niteliktedir.

**Çizelge 4.6.** 2-Aminofenol adsorpsiyonunda, pH 1 de hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.00045	122.686	0.9873	2.995	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	3.253	2.618	0.9524	11.221	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	0.0549	0.00045	1	0.9873	4.493

Çizelge 4.6'daki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki$ -Kare ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri incelendiğinde, deneysel verilere en iyi uyumu Langmuir modelinin gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç, Şekil 4.14'deki adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesinden de anlaşılmaktadır.  $n$  değerlerinin 1 den büyük olması ise 2-aminofenol için adsorpsiyon yüzeyinde heterojen bağlanma merkezlerinin bulunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; 2-aminofenolün granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonun asidik çözeltisinde de tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyona eğilimin düşük düzeyde kaldığı söylenebilir.



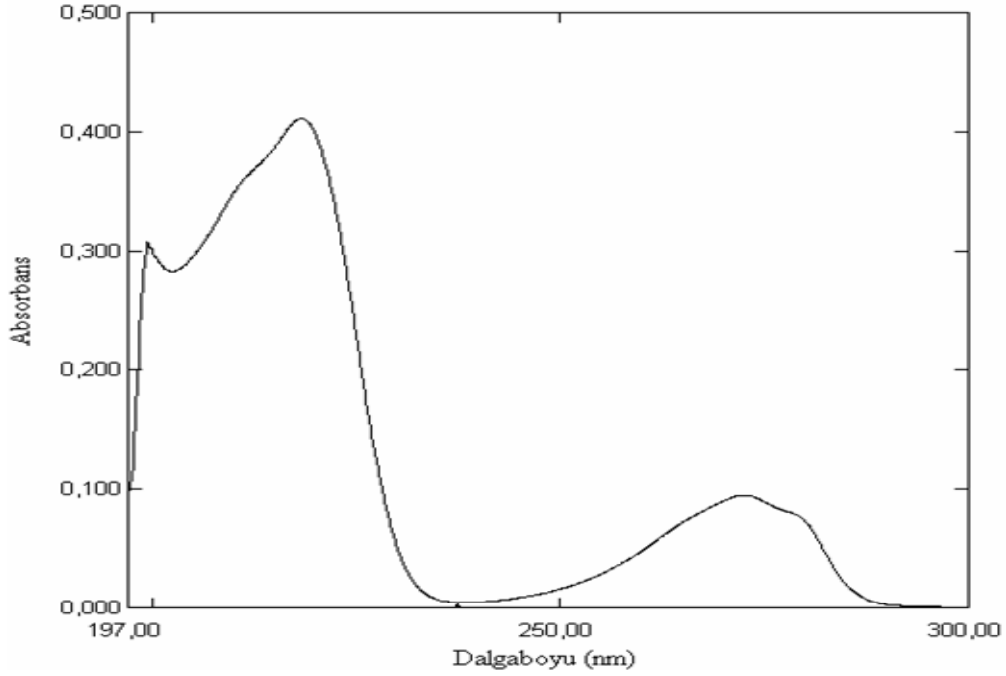
**Şekil 4.26.** 2-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

Literatürde 2-aminofenolün asidik koşullarda karbon yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonunun incelendiği sadece bir çalışmaya rastlanılmıştır. Bu çalışmada, 2-aminofenolün sulu çözeltilerinden ve geniş bir pH aralığında (2-10) farklı materyaller üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiş, pH 9'a kadar aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon oranının sabit kaldığı, bu değerden sonra ise azalmaya başladığı belirlenmiştir [210]. Bu durum ise, düşük pH değerlerinde protonlanan 2-aminofenol molekülünün negatif yüklü aktif karbon yüzeyine daha çok tutunması ile açıklanmıştır.

#### **4.2.1.4. pH 1 deki 4-Aminofenol'ün Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi**

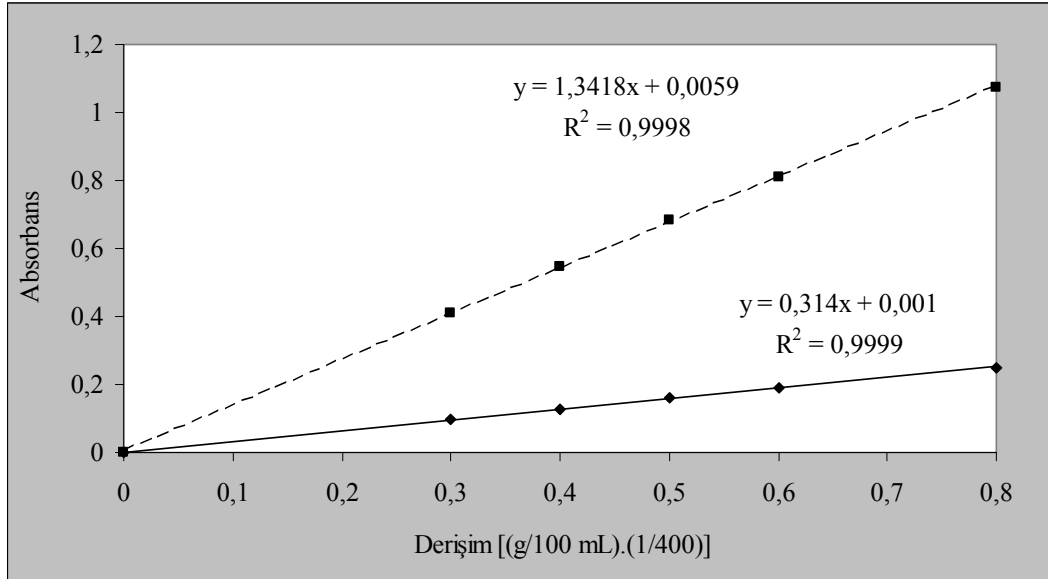
4-Aminofenol bileşiminin de 2-aminofenol gibi suda istenen derişimde çözünmemesi nedeniyle değişik pH koşullarındaki çözünürlüğü denenmiş ve 2-aminofenol ile benzer pH koşullarında çözünebildiği görüldüğünden, soğurum karakteristiğini belirlemek amacıyla pH 1 deki % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak geniş bir dalga boyu aralığında (190-1100 nm) ve ardından daha dar bir aralıkta (195-350) çok tekrarlı olarak UV-VIS spektrumları alınmıştır.

Alınan spektrumlar incelendiğinde görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede 4-aminofenol'e ait biri 218,1 nm diğeri ise 272,3 nm de olmak üzere nicel çalışmalar için kullanılabilir karakteristlik iki soğurum pikine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23). Şekil 4.19, 4.23 ve 4.27 birlikte incelendiğinde, her üç aminofenol bileşiminin asidik çözeltilerinde 270 nm civarında soğurum yaptıkları, 3-aminofenol (217,0 nm ile 270,5 nm) ve 4-aminofenolün (218,1 nm ile 272,3 nm) soğurum karakteristliklerinin her iki dalga boyunda da birbirine çok yakın olduğu, 2-aminofenol'ün ise ikinci pikinin (--- 209,5 nm) protonlanma etkisiyle daha kısa dalga boyuna kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.27. 4-Aminofenolün sulu asidik çözeltisinin UV spektrumu (pH=1)

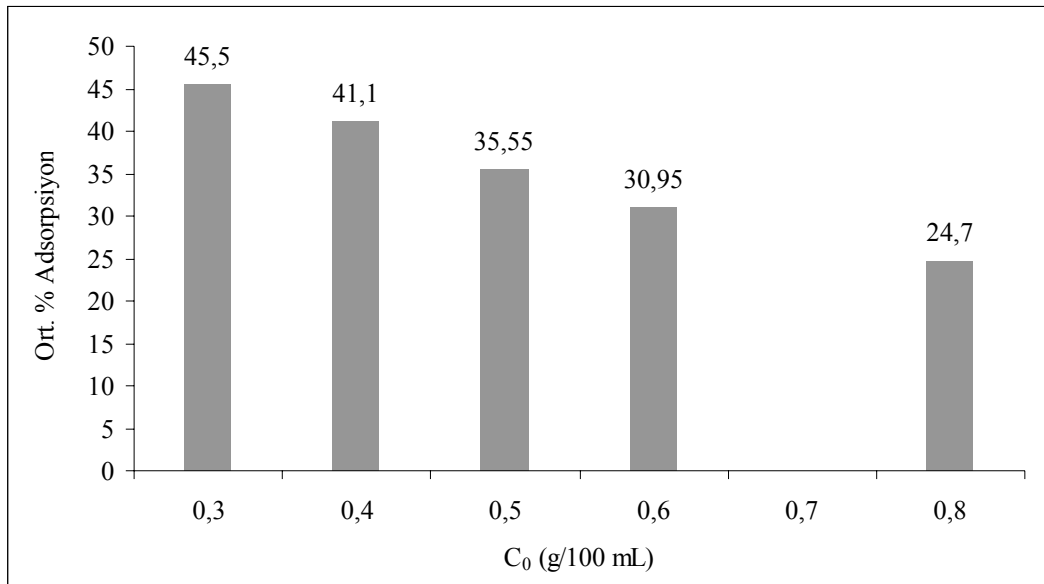
Çalışılan diğer bileşiklerde olduğu gibi 4-aminofenolün de asidik çözeltilerinde Beer yasasına uyumunu göstermek amacıyla % 0,8 (g/V) lik asidik çözeltisinden hazırlanan seyreltik çözeltilerinin soğurum ölçümleri alınmış ve Şekil 4.17'deki spektrumundan belirlenen karakteristik dalga boylarında ölçülen soğurum değerleri, düzeltme işlemine tabi tutulmadan derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. 4-Aminofenol çözeltilerinin pH 1'deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 218,1 ± 0,1 nm; — 272,3 ± 0,1 nm)

Şekil 4.28’de regresyon katsayısının 1’e çok yakın olması ve doğruların kaymasının küçük olması Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir. Bu uyumun özellikle (272,3±0,1nm) dalga boyunda daha iyi olduğu  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında belirgin bir biçimde görülmektedir.

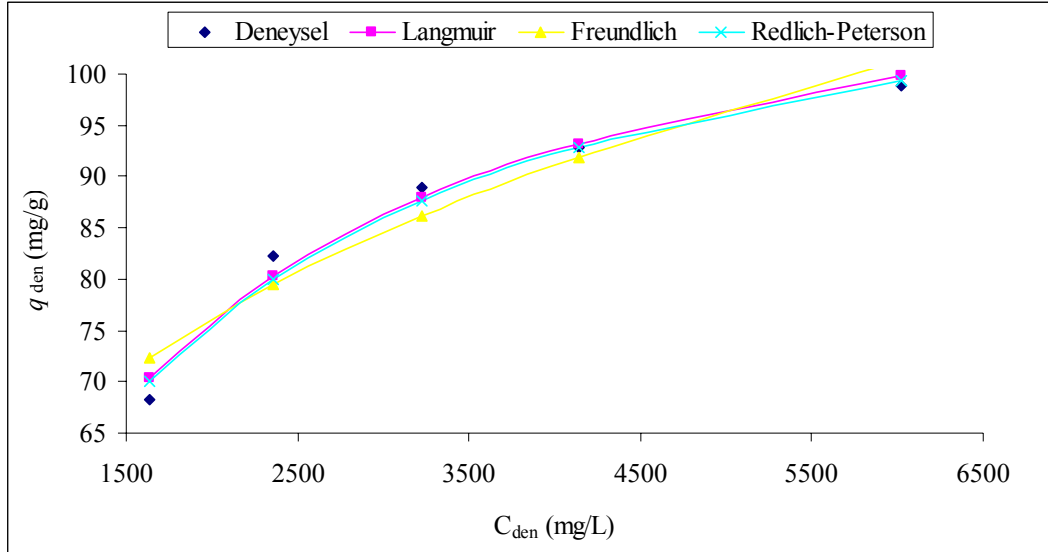
3-Aminofenol ve 2-aminofenol ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra –OH fonksiyonel grubunun *para* pozisyonunda olmasının adsorpsiyon üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla 4-aminofenolün de aynı koşullarda adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer ml lik örneklerle optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve belirlenen dalga boylarındaki soğurum değerlerindeki azalmadan yararlanılarak hesaplanan % adsorpsiyon değerlerinin ortalamaları grafiğe alınmıştır (Şekil 4.29).



**Şekil 4.29.** 4-Aminofenolün pH 1 de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.29’da ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 4-aminofenol derişimine bağlı olarak derişim arttıkça azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun % 24,70 oranında gerçekteştiği görülmektedir. Bu bulgular; anilin, 3-aminofenol ve 2-aminofenolün aynı koşullardaki adsorpsiyonundan elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında, 4-aminofenolün aniline ve diğer iki izomerine göre genel olarak daha yüksek oranlarda adsorplandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, 4-aminofenoldeki –OH grubunun *para* pozisyonunda bulunmasının, diğer aminofenol bileşiklerine kıyasla adsorban yüzeyi ile daha kuvvetli etkileşmelere girdiğini

göstermektedir. Çizelge 4.7'deki  $K_L$  değerinin Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'daki  $K_L$  değerlerinden büyük olması da bu değerlendirmeyi desteklemektedir.



**Şekil 4.30.** 4-Aminofenolün adsorpsiyonunda, pH 1 de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.7'deki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki$ -Kare ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri incelendiğinde, deneysel verilere en iyi uyumu Langmuir modelinin gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç, Şekil 4.30'daki adsorpsiyon izotermilerinin incelenmesinden de anlaşılmaktadır.  $n$  değerlerinin 1 den büyük olması ise 4-aminofenol için de adsorpsiyon yüzeyinde heterojen bağlanma merkezlerinin bulunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, 4-aminofenolün asidik çözeltiden granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyona eğilimin anilin ve incelenen diğer aminofenollere göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.7.** 4-Aminofenol adsorpsiyonunda pH 1 de hesaplanan model parametreleri

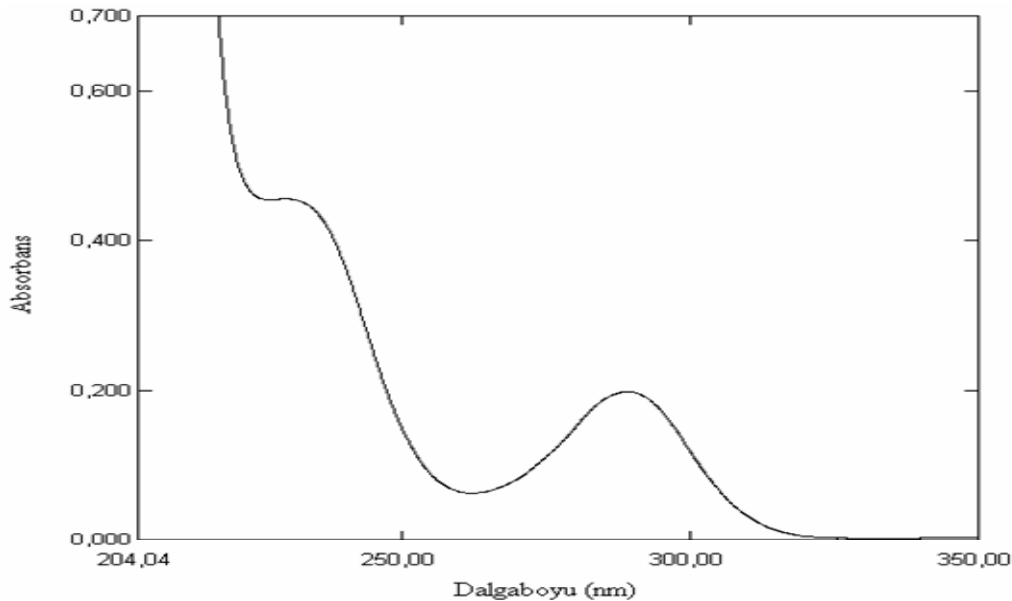
Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.0009	118.187	0.9816	3.369	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	10.745	3.880	0.9301	12.758	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	0.1059	0.0009	1	0.9816	5.054

## 4.2.2. Fenilendiaminlerle Tek Bileşenli Sistemlerde Yapılan Çalışmalar

### 4.2.2.1. 1,2-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi

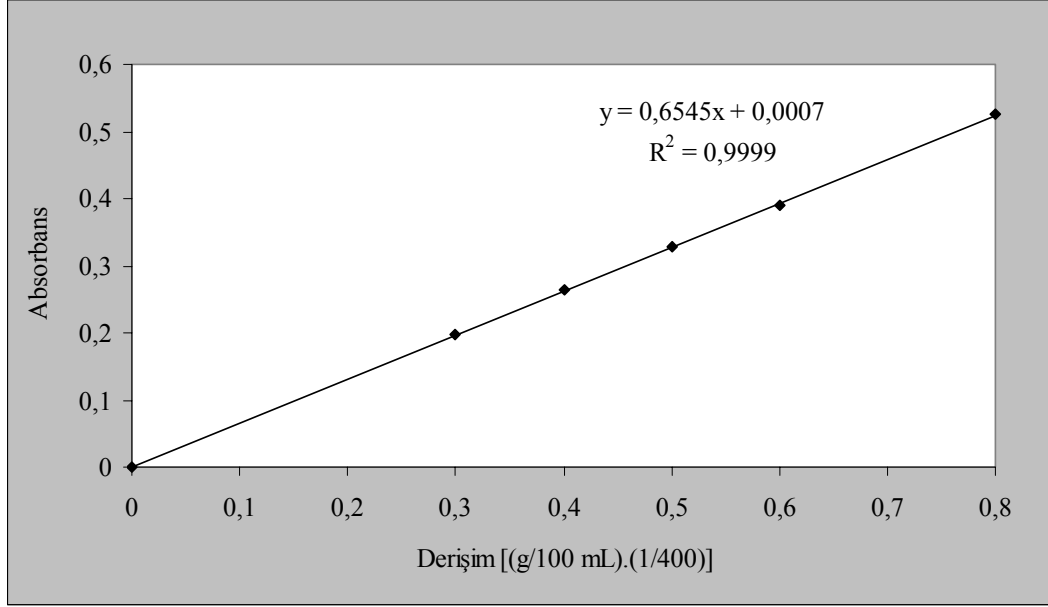
Benzen halkasına bağlı ikinci  $-NH_2$  grubunun ve yerinin adsorplanmaya etkisini göstermek, yapıya giren ikinci amin grubunun alkol grubu ile farkını ortaya koymak için çalışma kapsamına alınan fenilendiaminlerin çözünürlüğü aminofenollere oranla daha yüksek olduğu için sulu çözeltilerinin hazırlanması kolay olmuştur. Ancak bu bileşiklerin havanın oksijenine karşı çok daha duyarlı olmaları nedeniyle inert atmosfer sağlama konusunda büyük titizlik göstermek gerekmiştir.

Bu bileşiklerden öncelikle ele alınan 1,2-fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemek amacıyla aminofenollerle aynı derişimde sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin belli oranlarda seyreltilmelerinden sonra geniş bir dalga boyu aralığında (190-1100 nm) çok tekrarlı olarak UV-VIS spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumlar incelendiğinde, görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bögede 288,9 nm de nicel çalışmalar için kullanılabilecek karakteristik bir soğurum pikine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31). Bu karakteristik dalga boyunun daha duyarlı olarak belirlenebilmesi için spektrum alma aralığı daraltılmış ve ölçümler 200-350 nm'ler arasında çok tekrarlı olarak yinelenmiştir.



Şekil 4.31. 1,2-Fenilendiamin sulu çözeltisinin UV spektrumu

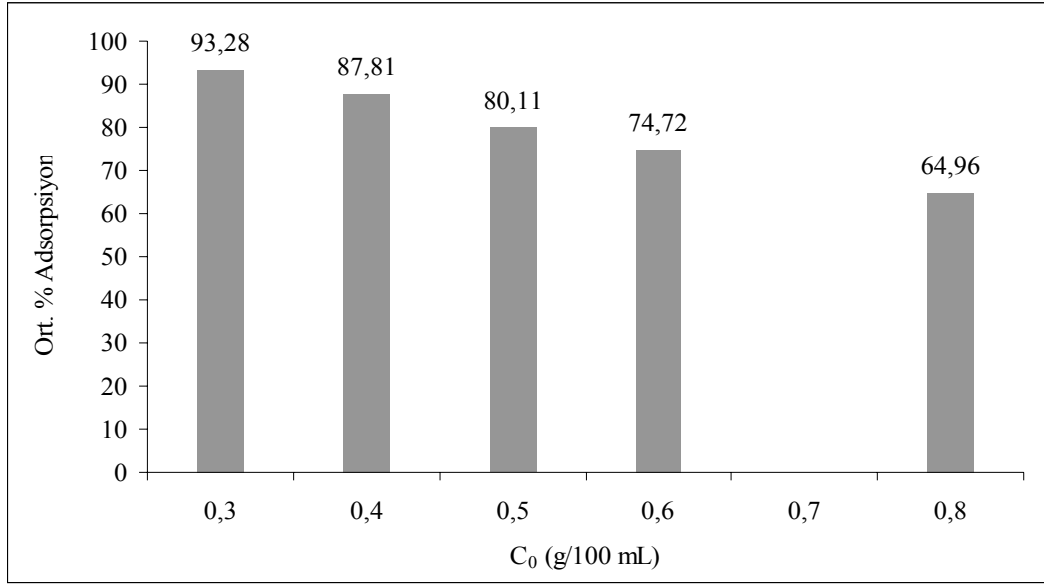
1,2-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemek için yaptığımız bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Isaev ve Ishkov'un [211], fenilendiaminlerin çeşitli çözücü ortamlardaki spektroskopik karakteristiğini belirleme çalışmaları ile benzerlik göstermektedir.



**Şekil 4.32.** 1,2-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin 288,9 ± 0,1 nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi

1,2-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik analizinde, Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 0,8 (g/V) lik çözeltilisinden bir seri seyreltme ile hazırlanan çözeltilerinin belirlenen dalga boyunda ölçülen soğurum değerleri yardımıyla kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır (Şekil 4.32). Hazırlanan bu grafik incelendiğinde, 1,2-fenilendiamin bileşiğine ait karakteristik dalga boyundaki kalibrasyon doğrusuna ilişkin regresyon katsayısının 1'e çok yakın olması ve doğrunun kaymasının çok küçük olması, Beer yasasına uyumu göstermektedir.

1,2-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirleme ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu inceleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltilisinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerin optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonu çalışılmış ve karakteristik dalga boylarındaki soğurum değerlerinde meydana gelen azalmadan yararlanılarak hesaplanan ortalama % adsorpsiyon değerleri, başlangıç derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.33).



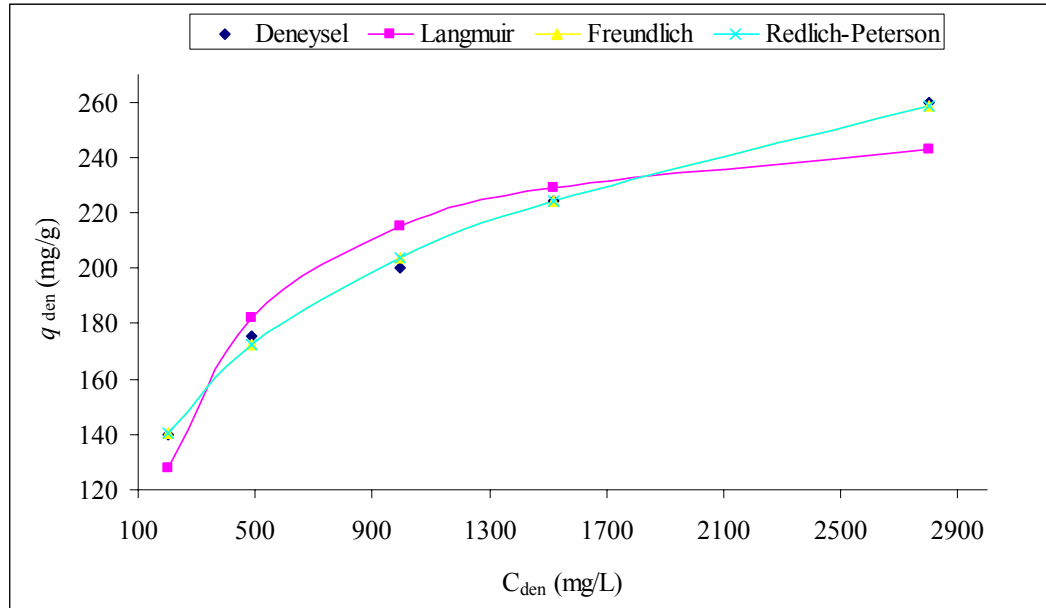
**Şekil 4.33.** 1,2-Fenilendiamin'in doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.33'de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 1,2-fenilendiamin derişimine bağlı olarak yüksek derişimlere doğru giderek azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun ortalama % 64,96 oranında gerçekteştiği görülmektedir. Bu değerler, anilin için aynı koşullarda elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında (Şekil 4.11) daha düşüktür. Yapıya *orto* pozisyonunda giren ikinci  $-NH_2$  grubu, GAC üzerindeki adsorplanma oranının düşmesine neden olmuştur. 1,2-Fenilendiamin molekülünün anilin molekülüne göre daha büyük ve dallanmış bir molekül olması nedeniyle adsorban yüzeyindeki küçük gözeneklerden geçememiş olması, her iki amino grubunun halkaya elektron sağlayarak halkadaki elektron yoğunluğunun artmasına ve bunun sonucunda molekül ile adsorban yüzeyindeki negatif gruplar arasında meydana gelebilecek elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyonun daha düşük düzeylerde gerçekteşmiş olmasının nedenleri arasında olabilir. Ancak gerçekteşen adsorpsiyonu daha iyi tanımlayabilmek için tekli sistemlerde çok kullanılan adsorpsiyon modellerinden Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyum araştırılmış, her modelin karakteristik parametreleri ve deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki farkı yansıtan düzeltilmiş hata değerleri, nonlinear regresyon yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 4.8).

**Çizelge 4.8.** 1,2-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.0047	261.173	0.9116	246.618	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	41.0063	4.309	0.9974	7.236	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	199,98	4.8366	0.769	0.9974	10.923

Çizelge 4.8'deki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki$ -Kare ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri karşılaştırıldığında, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin deneysel değerlere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Redlich-Peterson modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=7.236$ ) nedeniyle en iyi uyumu Freundlich modeli göstermiştir. Bu durum Şekil 4.34'de de açıkça görülmektedir.

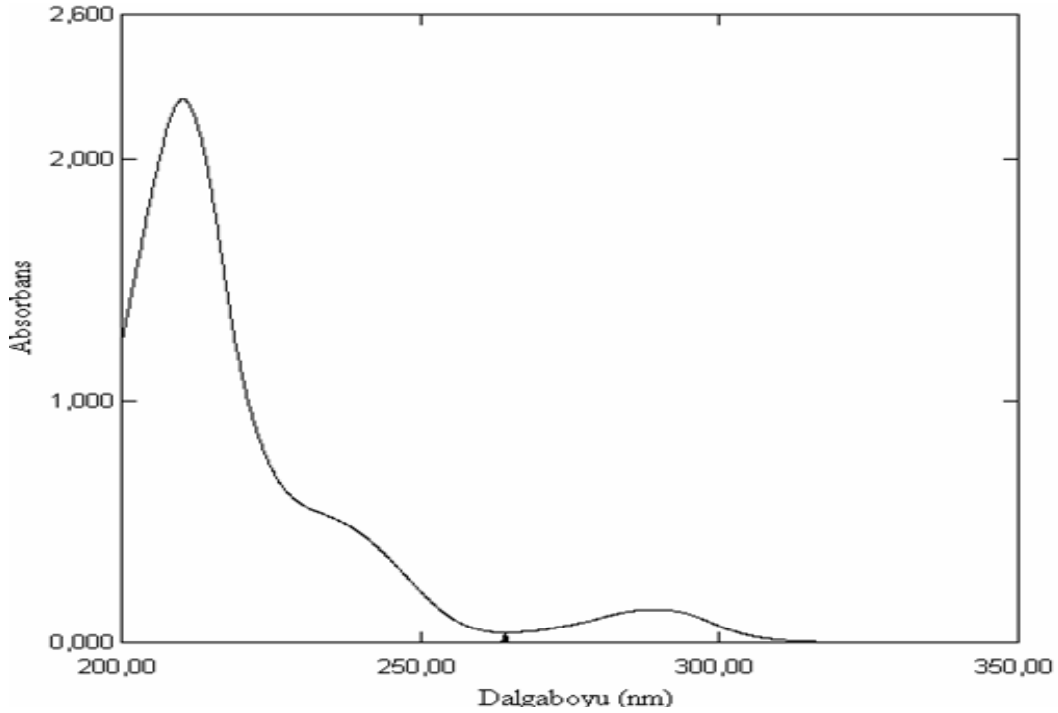


**Şekil 4.34.** 1,2-Fenilendiaminin doğal pH deki adsorpsiyonunda, adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

Freundlich modeli, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde değişik aktif bağlanma merkezlerinde gerçekleştiğini gösteren ampirik bir modeldir. Çizelge 4.8'de  $K_F$  değerinin büyük olması yüksek adsorpsiyon kapasitesini,  $n$  değerinin 1'den büyük olması ise adsorpsiyona eğilimin büyük olduğunu göstermektedir [212].

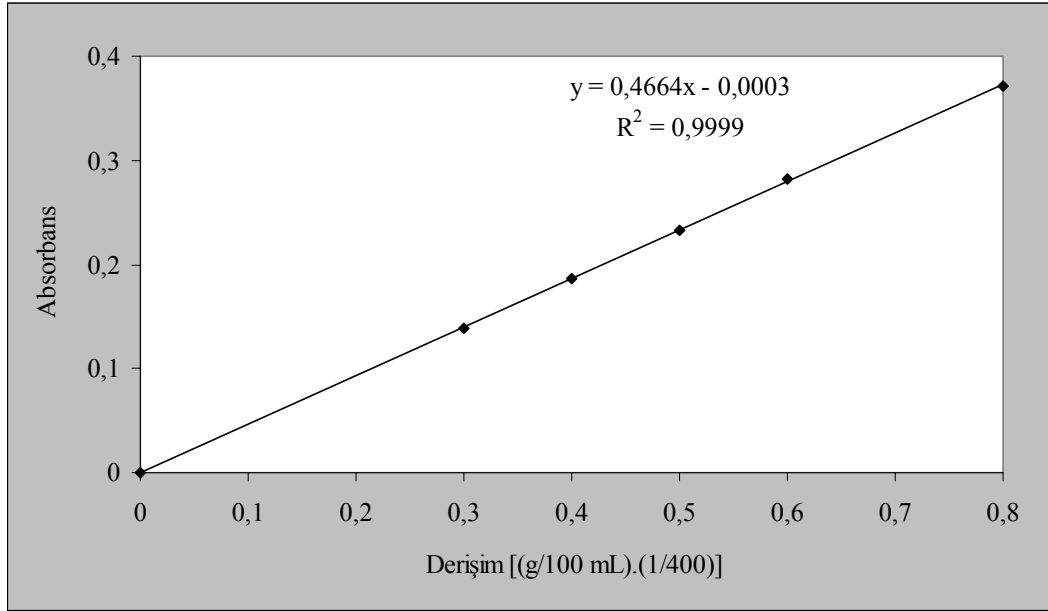
#### 4.2.2.2. 1,3-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi

1,3-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemek ve çalışmalar arasındaki paralelliği sürdürmek amacıyla 1,2-fenilendiamin ile aynı derişimde sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin belli oranlarda seyreltilmelerinden sonra geniş bir dalga boyu aralığında (190-1100 nm) UV-VIS spektrumu çok tekrarlı olarak alınmıştır. Alınan spektrumlar incelendiğinde görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bölgede 288,8 nm de nicel çalışmalar için kullanılabilir karakteristیک bir soğurum pikine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.35). Bu karakteristیک dalga boyunun daha duyarlı olarak belirlenebilmesi için spektrum alma aralığı daraltılmış ve ölçümler 200-350 nm'ler arasında çok tekrarlı olarak yinelenmiştir.



Şekil 4.35. 1,3-Fenilendiamin sulu çözeltilisinin UV spektrumu

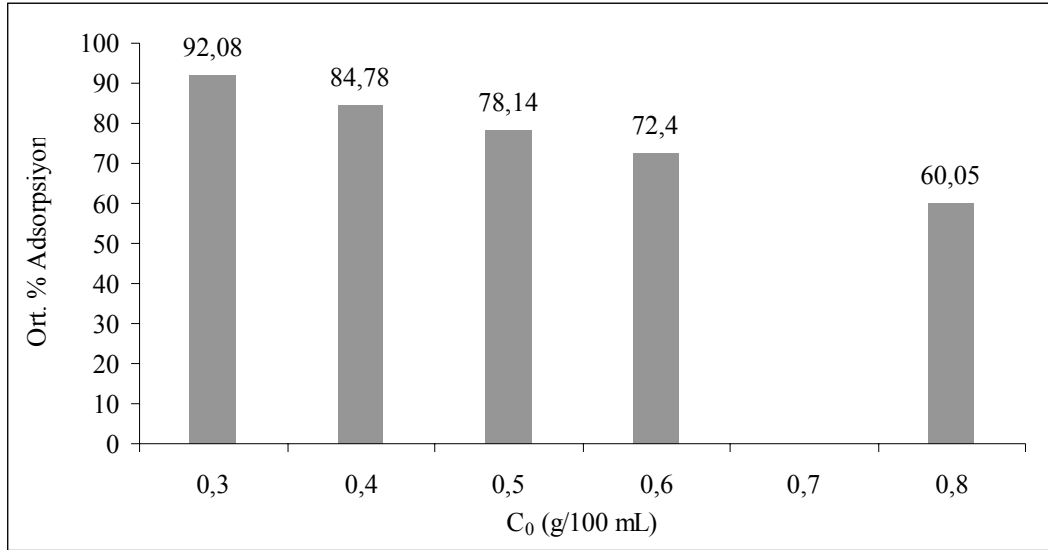
1,3-fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemek için yaptığımız bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Isaev ve Ishkov'un [211], fenilendiaminlerin çeşitli çözücü ortamlardaki spektroskopik karakteristiğini belirleme çalışmalarına yakındır. Literatürde 1,3-fenilendiamin bileşiğinin asetonda kloranil ve bakır-trifenilfosfin kompleksi ile verdiği renge dayanan kolorometrik tayininin yapıldığı başka bir çalışmaya da rastlanmıştır [170].



**Şekil 4.36.** 1,3-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin doğal pH de  $288,8 \pm 0,1$  nm deki soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi.

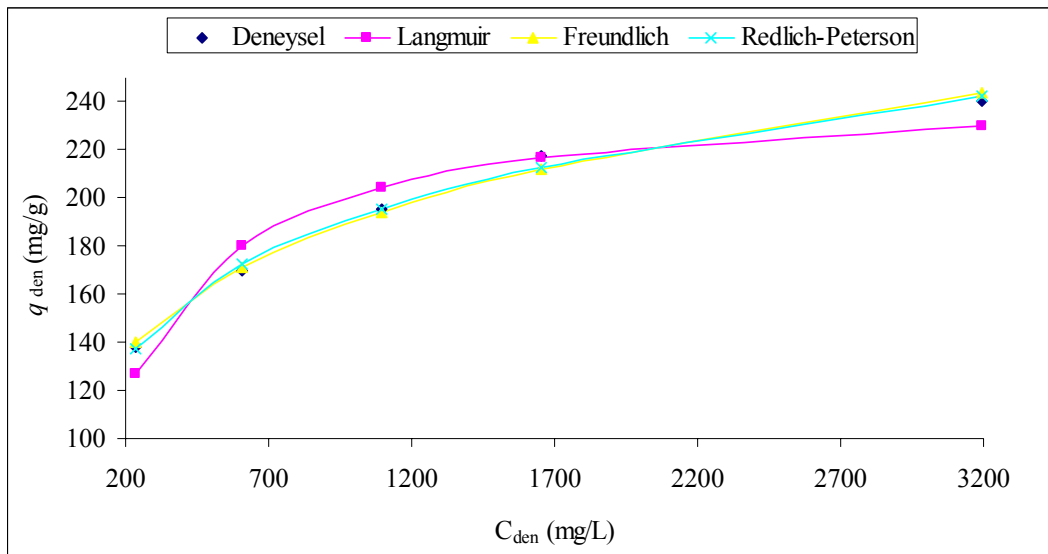
1,3-Fenilendiamin bileşinin spektroskopik tayininde Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 0,8 (g/V) lik çözeltilerinden hazırlanan seyreltik çözeltilerinin belirlenen dalga boyunda ölçülen soğurum değerleri yardımıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.36). Hazırlanan bu grafik incelendiğinde, 1,3-fenilendiamin bileşine ait karakteristik dalga boyundaki kalibrasyon doğrusuna ilişkin regresyon katsayısının 1'e çok yakın olması ve doğrunun kaymasının küçük olması Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir.

1,3-Fenilendiamin bileşinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirleme ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 1,2-fenilendiamin çalışmasında olduğu gibi % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerin optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonu çalışılmış ve karakteristik dalga boylarındaki soğurum değerlerinde meydana gelen azalmadan yararlanılarak hesaplanan ortalama % adsorpsiyon değerleri, başlangıç fenilendiamin derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.37).



**Şekil 4.37.** 1,3-Fenilendiaminin doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

Şekil 4.37’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 1,3-fenilendiamin derişimine bağlı olarak yüksek derişimlere doğru giderek azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun ortalama % 60,05 oranında gerçekteği görülmektedir. Bu değerler, anilin (Şekil 4.11) ve 1,2-fenilendiamin (Şekil 4.33) için aynı koşullarda elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Yapıya giren ikinci  $-NH_2$  grubunun *meta* pozisyonunda bulunması, granüler aktif karbon yüzeyi ile negatif etkileşimleri artırarak 1,2-fenilendiamine göre adsorplanma oranının bir miktar azalmasına neden olmuştur.



**Şekil 4.38.** 1,3-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermieri

1,3-Fenilendiamin molekülünün adsorpsiyonunu daha iyi tanımlayabilmek amacıyla Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyum araştırılmış, her modelin karakteristik parametreleri ve deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki farkı yansıtan düzeltilmiş hata değerleri, önceki çalışmalarda olduğu gibi Origin Lab programı kullanılarak nonlineer regresyon yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 4.9).

**Çizelge 4.9.** 1,3-Fenilendiamin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.0045	245.957	0.9337	140.913	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	43.3543	4.671	0.9923	16.348	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	5.2429	0.0907	0.821	0.9950	15.873

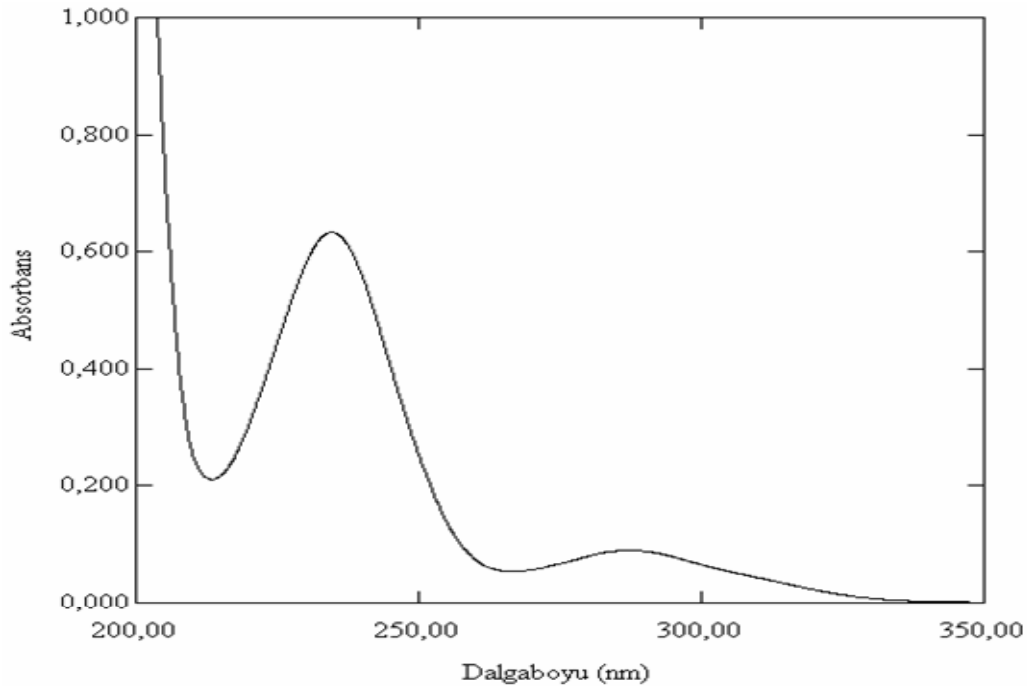
Çizelge 4.9'daki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki$ -Kare ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri karşılaştırıldığında, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin deneysel değerlere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Freundlich modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=15.873$ ) nedeniyle en iyi uyumu Redlich-Peterson modeli göstermiştir. Bu durum Şekil 4.38'de de açıkça görülmektedir. Redlich-Peterson modeli, adsorpsiyon dengesini üç farklı parametre ile tanımlamada kullanılan ve çok yönlü olması nedeniyle homojen ya da heterojen sistemlere uygulanabilen ampirik bir modeldir. Modelde  $K_{RP}$  ve  $a_{RP}$  izoterm sabitlerini,  $\beta$  ise 0 ile 1 arasında değişen bir kuvvet değerini gösterir [213].

#### 4.2.2.3. 1,4-Fenilendiamin'in Adsorpsiyonu ve UV-VIS Spektroskopik İncelenmesi

1,4-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum karakteristiğini belirlemede çalışmalardaki paralelliği sürdürmek için diğer fenilendiaminlerle aynı derişimde sulu çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin belli oranlarda seyreltilmelerinden sonra geniş bir dalga boyu aralığında (190-1100 nm) çok tekrarlı olarak UV-VIS spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumlar incelendiğinde görünür bölgede herhangi bir soğurum pikine rastlanmazken, UV bögede 234,6 nm ve 288 nm dalga boylarında nicel

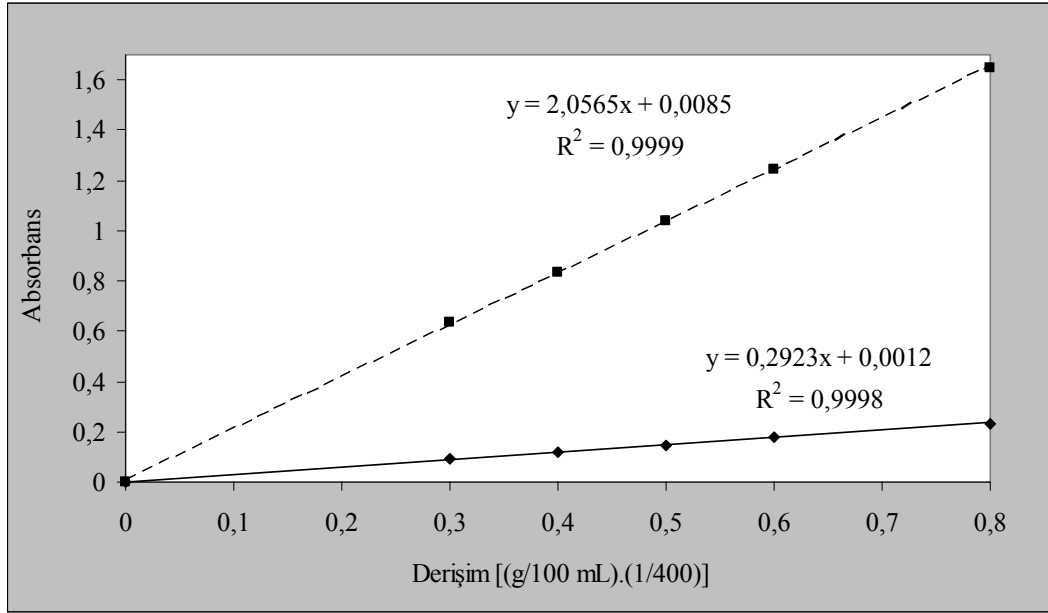
çalışmalar için kullanılabilir karakteristlik iki soğurum pikine rastlanılmıştır (Şekil 4.39). Bu dalga boylarının daha duyarlı olarak belirlenebilmesi için spektrum alma aralığı daraltılmış ve ölçümler 200-350 nm'ler arasında çok tekrarlı olarak yinelenmiştir.

Şekil 4.31, 4.35 ve 4.39 birlikte değerlendirildiğinde, her üç fenilendiamin bileşiminin sulu çözeltilerinde 288 nm civarında soğurum yaptıkları, 1,4-fenilendiamin bileşiminin ise 234,6 nm de nicel tayinlerde kullanılabilir ikinci bir soğurum piki verdiği görülmektedir. Isaev ve Ishkov [211], fenilendiaminlerin çeşitli çözücülerdeki spektroskopik soğurum karakteristiklerini değerlendirdikleri çalışmalarında, çözücü polaritesindeki artışa bağlı olarak hipsokromik (maviye) kayma gözlemlemişler ve negatif bir solvatokromik etkinin fenilendiaminler için karakteristik olduğunu belirtmişlerdir. 1,4-Fenilendiamin bileşiminin 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan (TCNQ) molekülü ile yük transfer kompleksi oluşturularak spektrofotometrik olarak tayin edildiği bilgisi de literatürde yer almaktadır [214].



Şekil 4.39. 1,4-Fenilendiamin sulu çözeltilisinin UV spektrumu

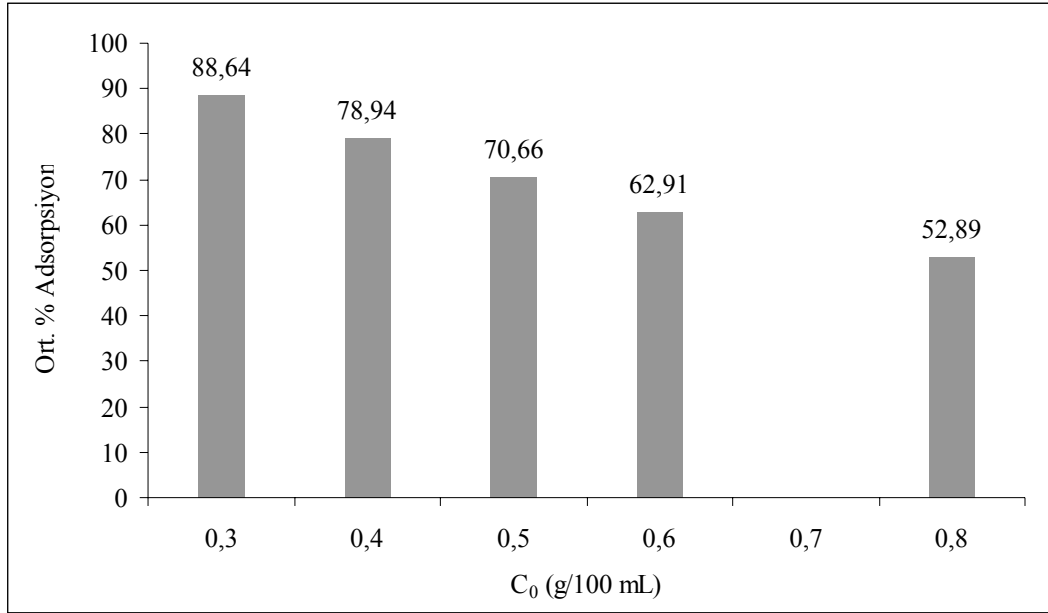
1,4-Fenilendiamin bileşiminin spektroskopik tayininde Beer yasasına uyumu göstermek amacıyla % 0,8 (g/V) lik çözeltilisinin bir seri seyreltilmesi ile hazırlanan çözeltilerin belirlenen dalga boylarında ölçülen soğurum değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.32).



**Şekil 4.40.** 1,4-Fenilendiamin sulu çözeltilerinin doğal pH de soğurum ölçümlerinin derişimle değişimi (---- 234,6 ± 0,2 nm; — 288,0 ± 0,2 nm)

Hazırlanan bu grafikler incelendiğinde, 1,4-fenilendiamin bileşiğine ait karakteristik dalga boylarındaki kalibrasyon doğrularına ilişkin regresyon katsayılarının 1'e çok yakın olması ve doğrunun kayma değerinin küçük olması Beer yasasına uyulduğunu göstermektedir. Bu uyumun, 234,6±0,2nm dalga boyunda daha iyi olduğu  $R^2$  ve kayma değerlerinden anlaşılmaktadır.

1,3-Fenilendiamin bileşiğinin spektroskopik soğurum incelenmesinin tamamlanmasından sonra granüler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bunun için diğer fenilendiaminlerle yapılan çalışmalarda olduğu gibi % 0,8 (g/V) lik sulu çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanan 50 şer mL lik örneklerin optimum koşullarda GAC üzerindeki adsorpsiyonu çalışılmış ve karakteristik dalga boylarındaki soğurum değerlerinde meydana gelen azalmadan yararlanılarak hesaplanan ortalama % adsorpsiyon değerleri, başlangıç fenilendiamin derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.41).



**Şekil 4.41.** 1,4-Fenilendiaminin doğal pH de ortalama % adsorpsiyon değerlerinin derişimle değişimi

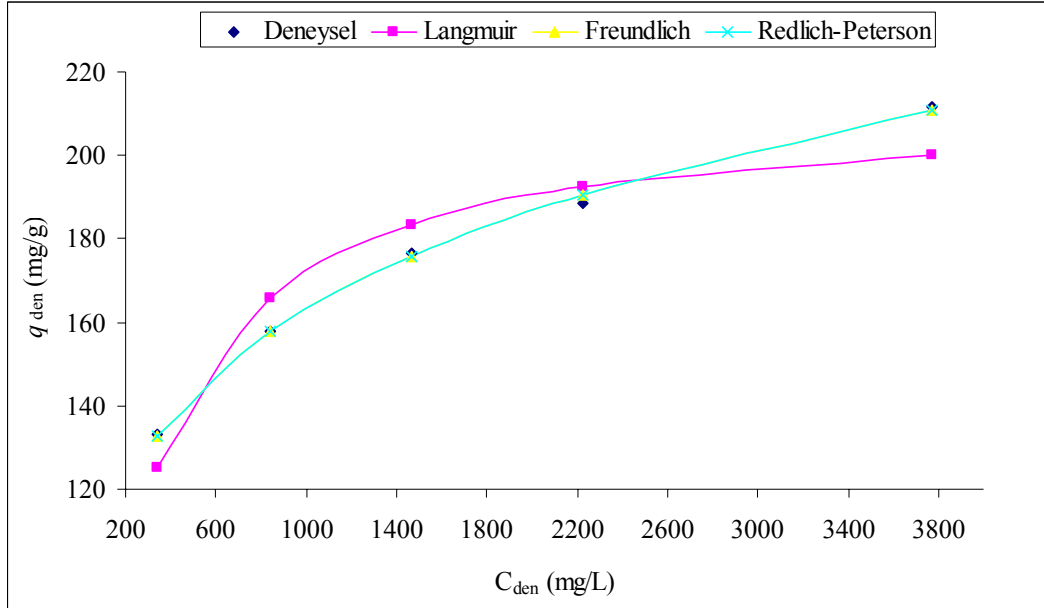
Şekil 4.41’de ortalama yüzde adsorpsiyon değerlerinin başlangıç 1,4-fenilendiamin derişimine bağlı olarak yüksek derişimlere doğru giderek azaldığı, en yüksek derişim olan % 0,8 (g/V) lik derişimde ise adsorpsiyonun ortalama % 52,89 oranında gerçekteştiği görülmektedir. Bu değerler, anilin (Şekil 4.11), 1,2-fenilendiamin (Şekil 4.33) ve 1,3-fenilendiamin (Şekil 4.37) için aynı koşullarda elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Adsorplanma oranlarındaki bu görece daha büyük azalmalar, yapıya giren ikinci  $-NH_2$  grubunun *para* pozisyonunda bulunması nedeniyle granüler aktif karbon yüzeyi ile negatif etkileşmelerin daha da artmış olmasından kaynaklanabilir.

1,4-Fenilendiamin molekülünün adsorpsiyonunu daha iyi tanımlayabilmek amacıyla diğer çalışmalarda olduğu gibi Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyum araştırılmış, her modelin karakteristik parametreleri ve deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki farkı yansıtan düzeltilmiş hata değerleri, nonlineer regresyon yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

**Çizelge 4.10.** 1,4-Fenilendiaminin adsorpsiyonunda, doğal pH sinde hesaplanan model parametreleri

Langmuir sabitleri	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	0.0042	212.897	0.9140	102.562	
Freundlich sabitleri	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	$n$	$R^2$	$\chi^2/Sd$	
	43.2639	5.201	0.9987	1.491	
R-P sabitleri	$K_{RP}$ (L/g)	$a_{RP}$ (L/mg) <sup><math>\beta</math></sup>	$\beta$	$R^2$	$\chi^2/Sd$
	300,02	6.909	0.808	0.9987	2.256

Çizelge 4.10'daki  $R^2$  ve indirgenmiş  $Ki-Kare$  ( $\chi^2/Sd$ ) değerleri karşılaştırıldığında, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerinin deneysel değerlere iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak Redlich-Peterson modeline göre daha düşük hata değeri vermesi ( $\chi^2/Sd=1.491$ ) nedeniyle Freundlich modeli en iyi uyumu göstermiştir. Bu durum Şekil 4.42'de görülmektedir. Adsorpsiyon dengesinin en iyi Freundlich modeli ile tanımlanması, adsorpsiyonun daha çok heterojen merkezlerde meydana geldiğini,  $K_F$  ve  $n$  değerlerinin 1'den büyük olması ise yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve şiddetini göstermektedir.



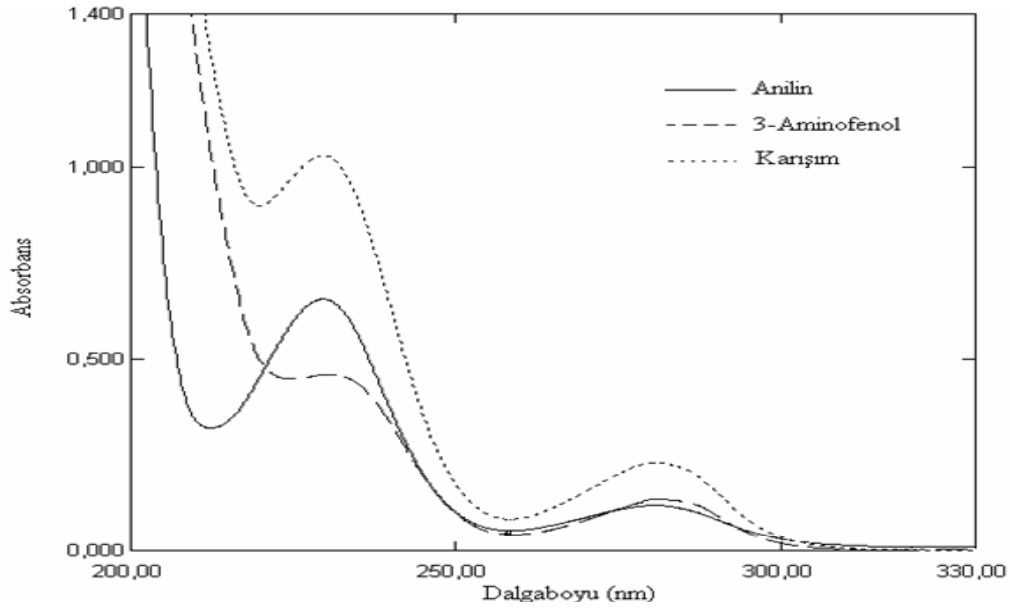
**Şekil 4.42.** 1,4-Fenilendiamin doğal pH de adsorpsiyon modellerine göre elde edilen doğrusallaştırılmamış denge adsorpsiyon izotermi

### 4.3. Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

#### 4.3.1. Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi

Planlanan bileşiklerin tek başına buldukları sulu çözeltilerinde optik soğurum özellikleri ve GAC üzerindeki adsorpsiyonlarına yönelik incelemeler tamamlandıktan sonra, anilin ve türevinin bir arada bulunduğu ikili karışımlarda yarışmalı adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi ve bu bileşiklerin yan yana analizlenebilirliklerinin gösterilmesi için UV-VIS spektroskopik incelemelere başlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak anilin/3-aminofenol karışımları ele alınmıştır.

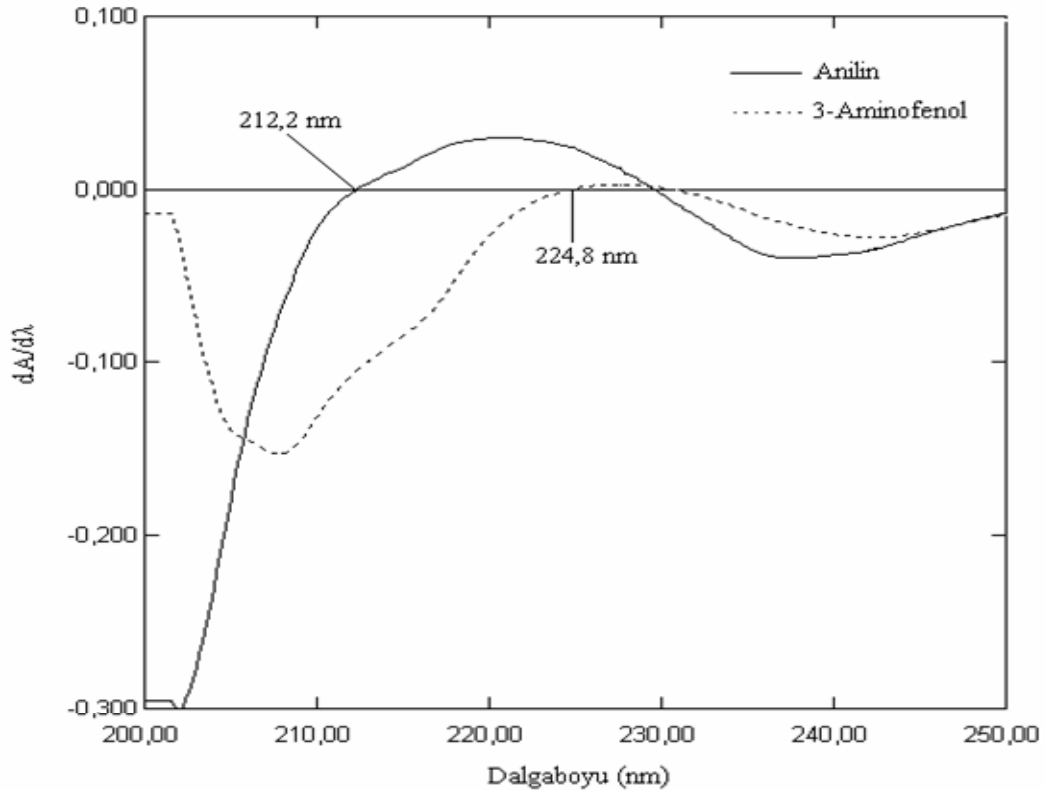
Öncelikle tekli sistem çalışmalarında olduğu gibi anilin ve 3-aminofenolün ayrı ayrı eşit derişimli sulu çözeltileri (% 0,1- % 0,3 - % 0,5 - % 0,8 ve % 1,0 g/V) hazırlanmış ve saf suyla 400 kat seyreltilerek 200-350 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. Ayrıca çeşitli derişimlerde benzer şekilde hazırlanan seyreltik karışımlarının da soğurum spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar üst üste çizildiğinde (Şekil 4.43), benzer moleküler yapı ve bağ yapıları nedeniyle maksimum soğurum yaptıkları dalga boylarının birbirine çok yakın çıktığı ve soğurum eğrilerinin büyük oranda benzeştiği görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak doğrudan analizlenebilmeleri mümkün olmadığından, ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebilecekleri değerlendirilmiştir.



Şekil 4.43. Anilin ve 3-aminofenolün doğal pH de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri

Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla seyreltik çözeltilerinden alınan bu spektrumlarının önce tek tek ve daha sonra ard arda 1., 2., 3. ve 4. türev eğrileri, UVPC 2.0 programı ile çizilmiş ve nicel değerlendirmeler için birinci türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” (zero-crossing) türev spektrofotometrisi [215] yöntemi kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

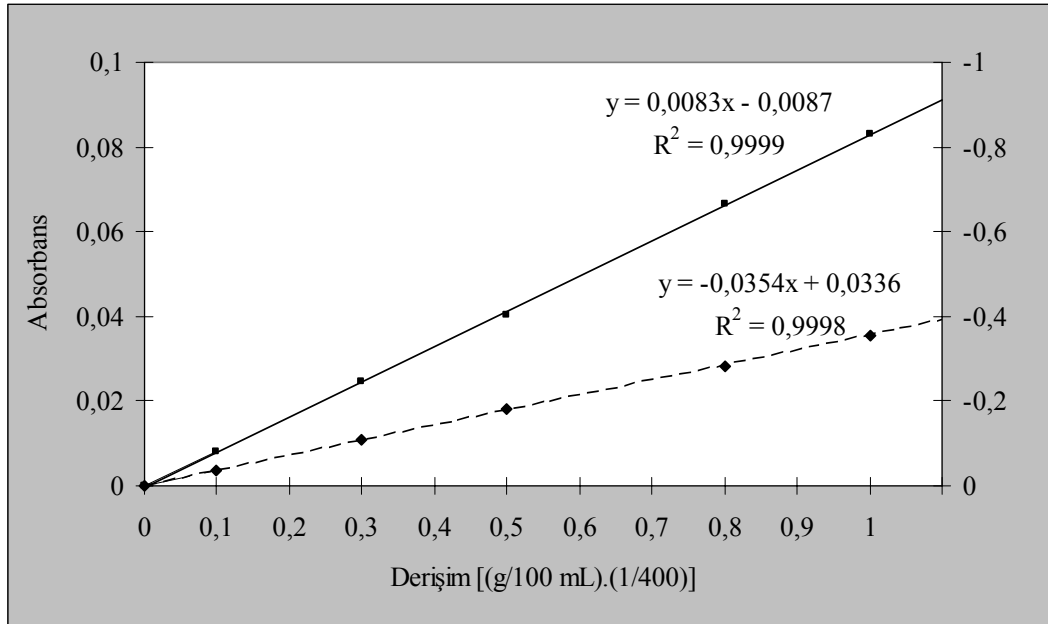
Şekil 4.44’de anilin ve 3-aminofenolün birinci türev eğrileri görülmektedir. Anilinin <sup>1</sup>D spektrumu 212,2 nm de sıfırdan geçerken 3-aminofenol negatif bir soğurum değeri almakta, 3-aminofenolün <sup>1</sup>D spektrumu 224,8 nm de sıfırdan geçerken anilin pozitif bir soğurum değeri almaktadır. Belirlenen bu dalga boyları, anilin ve 3-aminofenolün birbiri varlığında nicel analizlerine olanak vermektedir. Anilin ve 3-aminofenol karışımlarının türev spektroskopisiyle analizi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı için, deneysel bulgular açısından karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılamamıştır.



**Şekil 4.44.** Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme (zero-crossing) yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$  nm ve Scaling factor =1).

Türev spektrumlarının şeklini etkileyen temel enstrumantal parametreler dalga boyu tarama hızı ve dalga boyundaki artma ( $\Delta\lambda$ ) değerleridir. İyi çözünürlükte geniş bir pik elde etmek (analizde iyi bir seçicilik ve duyarlık sağlamak) için bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Genel olarak  $\Delta\lambda$  değerindeki artışla gürültü düzeyi düşer ve türev spektrumundaki dalgalanmalar azalır. Ancak  $\Delta\lambda$  değeri çok büyütülürse spektral çözünürlük kötüleşir. Bu nedenle optimum  $\Delta\lambda$  değerine; gürültü düzeyi, spektrumun çözünürlüğü ve örnek derişimi dikkate alınarak karar verilir [216]. Yaptığımız çeşitli ön denemler sonunda cihazın dalga boyu tarama hızı medium olarak belirlenmiş, bu bileşiklerin ikili karışımlarından analizinde iyi bir sinyal/gürültü oranını elde etmek için  $\Delta\lambda$ 'nın çeşitli değerleri ölçekleme faktörü ile birlikte test edilerek en uygun  $\Delta\lambda$  değeri 2 nm ve ölçekleme faktörü (scaling factor) 1 olarak belirlenmiştir.

Çalışmada doğrusallığı göstermek amacıyla her iki bileşiğin eşit derişimlerdeki çözeltilerinden alınan UV-VIS spektrumları belirlenen bu optimum koşullarda, türev alınarak elde edilen  $dA/d\lambda$  spektrumlarında belirlenen dalga boylarında okunan türev soğurum değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.45'de görülen kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.45.** Anilin ve 3-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (1. türevin sıfırdan kestiği noktalarda okunan türev soğurum değerleri--- 3-Aminofenol, — Anilin)

Hazırlanan bu kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim ve kaymanın standart hatası ve regresyonun standart sapması Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 incelendiğinde, korelasyon katsayılarının 1’e çok yakın ve kayma değerlerinin küçük olduğunun görülmesi, kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığını ve yapılan soğurum ölçümlerinin Beer Yasasına uyumunu göstermektedir.

**Çizelge 4.11.** Anilin ve 3-aminofenol orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	3-Aminofenol
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{224,8} = 0,0832.C - 0,0004$	${}^1D_{212,2} = -0,3538.C - 0,0018$
r	0,9999	-0,9999
SH(a)	2,9334E-4	0,0015
SH(b)	5,0936E-4	0,0026
SS(r)	4,4841E-4	0,0023

r = Regresyon katsayısı

SH(a) = Kaymanın standart hatası

${}^1D = 1.$ Türev (dA/dλ)

SH(b) = Eğimin standart hatası

C = Derişim [(g/100 mL).(1/400)]

SS(r) = Doğrusal regresyonun standart sapması

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği ise en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/3-aminofenol sentetik karışımlarından, belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12’de 224,8 nm de anilin için ortalama yüzde geri kazanım değeri % 100,3 olarak bulunurken, 3-aminofenol için 212,2 nm de bulunan değer % 99 dur. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 1,50, 3-aminofenol için ise % 1,68 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen yöntem için iyi bir kesinlik ve doğruluğa sahip olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak; anilin ve 3-aminofenol ikili karışımlarından analizleri için geliştirilen bu türev spektrofotometrik yöntemin % geri kazanım değerlerinin % 100’e çok yakın olması nedeniyle doğru, % bağıl standart sapma değerlerinin de gösterdiği gibi ölçümlerde iyi bir tekrarlanırlık olması nedeniyle kesin, her bileşenin tek bir dalga boyunda ön ayırmalara gerek kalmadan tayin edilebilmesi nedeniyle hızlı ve ölçümler

için çift ışın yollu bir spektrofotometre ve bir çift eşlenik quartz küvetin yeterli olması nedeniyle ekonomik bir yöntem olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.12.** Anilin ve 3-aminofenolün 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph
1	0,30	0,30	0,30	0,29	101,4	99,6
2	0,30	0,50	0,29	0,48	97,8	97,3
3	0,30	0,80	0,29	0,77	98,8	96,9
4	0,50	0,30	0,50	0,30	101,9	100
5	0,50	0,50	0,50	0,51	100,4	102,6
6	0,50	0,80	0,50	0,78	101,9	97,9
7	0,80	0,30	0,79	0,29	99,8	98,2
8	0,80	0,50	0,79	0,79	99,7	98,5
9	0,80	0,80	0,81	0,79	102,2	98,8
10	0,40	0,40	0,39	0,40	99,2	100,1
$\bar{X}$					100,3	99
SS					1,50	1,67
% BSS					1,50	1,68

#### 4.3.2. Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun Araştırılması

Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda asorplanmaları durumunda yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere dar bir derişim aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.45) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.13 ve 4.14).

Genel olarak bir karışımdaki adsorbatlar arasında üç tip etkileşim sözkonusu olabilir:

1• Sinerjistik etki; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamından daha büyük olması,

2• Antagonistik etki; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamından daha küçük olması,

3• Non-interaksiyon; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamına eşit olması, [76].

Çizelge 4.13 ve 4.14'den görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir. Çizelge 4.13'de 3-aminofenolün başlangıç derişimi 3000 mg/L den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, adsorplanma kapasitesinin tekli sistemde 140,8 den 263,2 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 3-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin 90,4 den 139,5 mg/g'a değiştiği görülmektedir. Diğer 3-aminofenol ve anilin ikili karışımlarına bakıldığında, bu değerlendirmelere paralellik olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu bulgular, 3-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin sözkonusu olduğunu göstermektedir.

Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri de karşılaştırılmıştır. Tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, ortamda 3-aminofenol bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 92,8; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 3-aminofenol bulunduğunda ise % 83,2, 75,4 ve 64,5 olduğu Çizelge 4.14'de görülmektedir.

**Çizelge 4.13.** 3-Aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,3\text{-Amph}}$ (mg/L)	$C_{0,\text{Anilin}}$ (mg/L)	$q_{\text{den},3\text{-Amph}}$ (mg/g)	$q_{\text{den},\text{Anilin}}$ (mg/g)	$\%Ad_{3\text{-Amph}}$	$\%Ad_{\text{Anilin}}$	$\%Ad_{\text{top}}$
3000	0,0	140,8	0,0	93,9	0,0	93,9
4000	0,0	178,0	0,0	89,0	0,0	89,0
5000	0,0	215,0	0,0	86,0	0,0	86,0
6000	0,0	240,6	0,0	80,2	0,0	80,2
8000	0,0	263,2	0,0	65,8	0,0	65,8
3000	3000	108,6	131,1	72,4	87,4	79,9
4000	3000	128,2	125,5	64,1	83,7	72,5
5000	3000	148,3	120,4	59,3	80,3	67,2
6000	3000	162,6	116,3	54,2	77,5	62,0
8000	3000	176,5	103,7	44,1	69,1	50,9
3000	5000	90,4	198,6	60,3	79,5	72,3
4000	5000	104,6	185,3	52,3	74,1	64,4
5000	5000	116,6	179,4	46,7	71,7	59,2
6000	5000	127,6	168,3	42,5	67,3	53,8
8000	5000	139,5	150,1	34,9	60,0	44,6
3000	8000	64,2	265,0	42,8	66,3	59,8
4000	8000	74,7	253,0	37,3	63,2	54,6
5000	8000	85,4	240,6	34,2	60,2	50,2
6000	8000	92,2	231,0	30,7	57,8	46,2
8000	8000	96,3	201,7	24,1	50,4	37,3

Ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam % adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 3-aminofenol'den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon oranının % 87,6 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.13 ve 4.14'de görüldüğü gibi, toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 3-aminofenol) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 59,2 dir. Bu bulgular ikili karışımında her bileşenin adsorpsiyonunun bir miktar inhibe edildiğini (antagonizim) göstermektedir. Sonuç olarak, doğal pH de anilin/3-aminofenol ikili karışımlarındaki bileşenlerin, granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı anlaşılmaktadır.

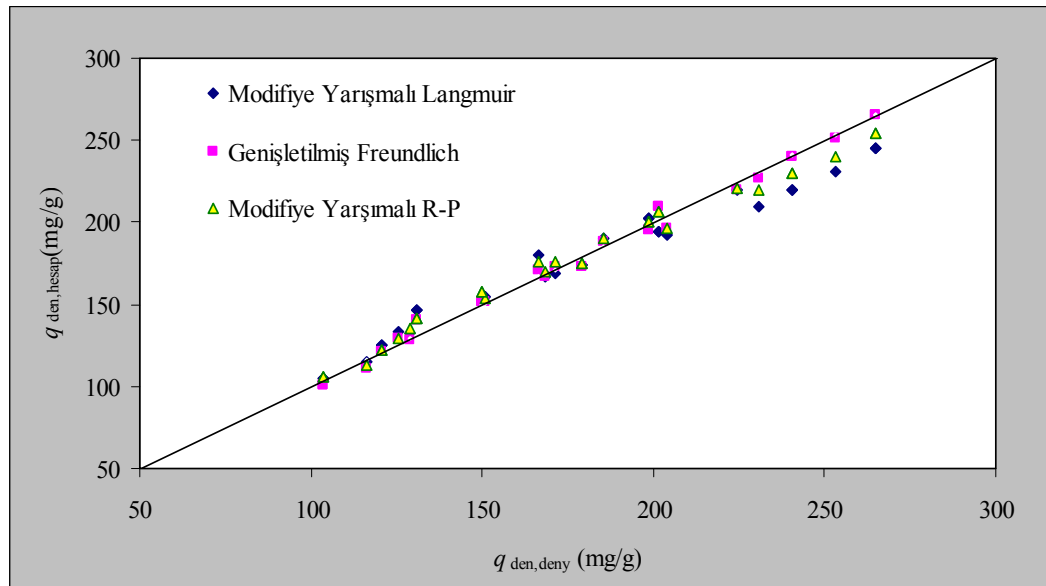
**Çizelge 4.14.** Anilin yanısıra değişen oranlarda 3-aminofenol içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,3-Amph}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den,3-Amph}$ (mg/g)	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>3-Amph</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	141,6	0,0	94,4	0,0	94,4
4000	0,0	185,6	0,0	92,8	0,0	92,8
5000	0,0	222,9	0,0	89,1	0,0	89,1
6000	0,0	254,3	0,0	84,8	0,0	84,8
8000	0,0	292,4	0,0	73,1	0,0	73,1
3000	3000	131,1	108,6	87,4	72,4	79,9
4000	3000	166,5	99,7	83,2	66,4	76,0
5000	3000	198,6	90,4	79,5	60,3	72,3
6000	3000	224,5	78,8	74,8	52,5	67,4
8000	3000	265,0	64,2	66,3	42,8	59,9
3000	5000	120,4	148,3	80,3	59,3	67,2
4000	5000	150,7	133,4	75,4	53,4	63,1
5000	5000	179,4	116,7	71,7	46,7	59,2
6000	5000	204,0	105,6	68,0	42,2	56,2
8000	5000	240,6	85,5	60,2	34,2	50,2
3000	8000	103,7	176,5	69,1	44,1	50,9
4000	8000	128,9	161,5	64,5	40,4	48,4
5000	8000	150,1	139,5	60,0	34,9	44,6
6000	8000	171,2	127,3	57,1	31,8	42,6
8000	8000	201,7	96,3	50,4	24,1	37,3

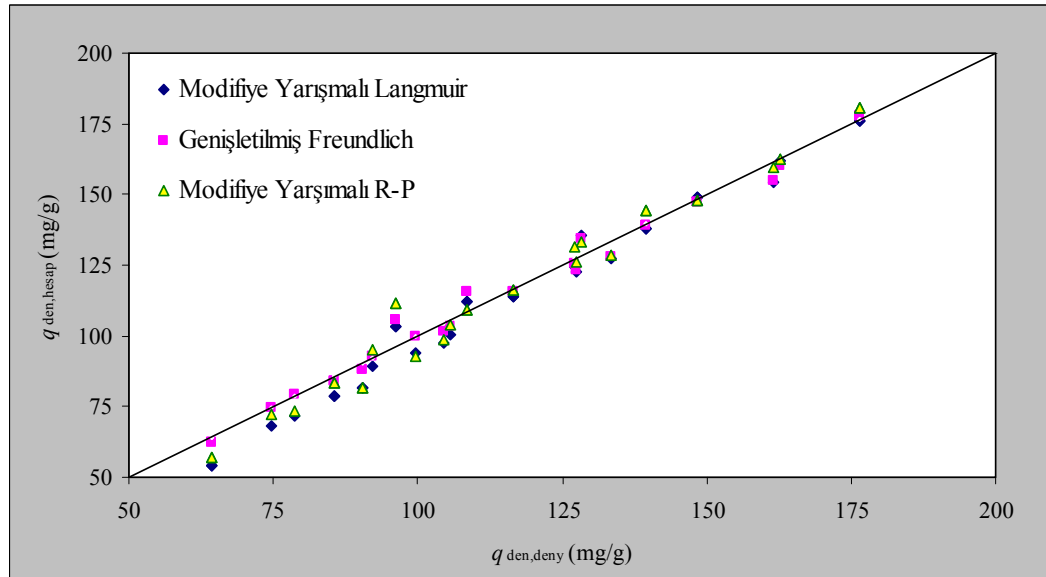
Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının doğal pH'lerinde adsorpsiyon dengesinin çok bileşenli sistem adsorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak amacıyla antagonistik sistemler için türetilmiş olan adsorpsiyon modellerinden yararlanılmış ve bu modellerden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri (Çizelge 4.15) kullanılarak elde edilen hesaplanmış (teorik)  $q_{den}$  değerleri deneysel  $q_{den}$  değerleriyle (Şekil 4.46 ve 4.47) karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekiller incelendiğinde, anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının çalışılan derişim aralığında her üç modele de uyum gösterdiği ancak en küçük düzeltilmiş hata değeri ( $\chi^2/Sd = 19,001$ ) vermesi nedeniyle en çok genişletilmiş Freundlich modeline uyduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.15.** Anilin/3-aminofenol ikili karışımları için doğal pH'lerinde hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model sabitleri

Adsorbat	Modifiye Langmuir Modeli	Genişletilmiş Freundlich Modeli		Modifiye Redlich-Peterson Modeli	
	$\eta_{L,i}$	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$\eta_{RP,i}$
Anilin	0,529	0,277	2,904	0,421	0,452
3-Aminofenol	1,370	0,530	0,189	0,848	1,330
$R^2$	0,9695		0,9934		0,9845
$\chi^2/Sd$	82,178		19,001		41,895



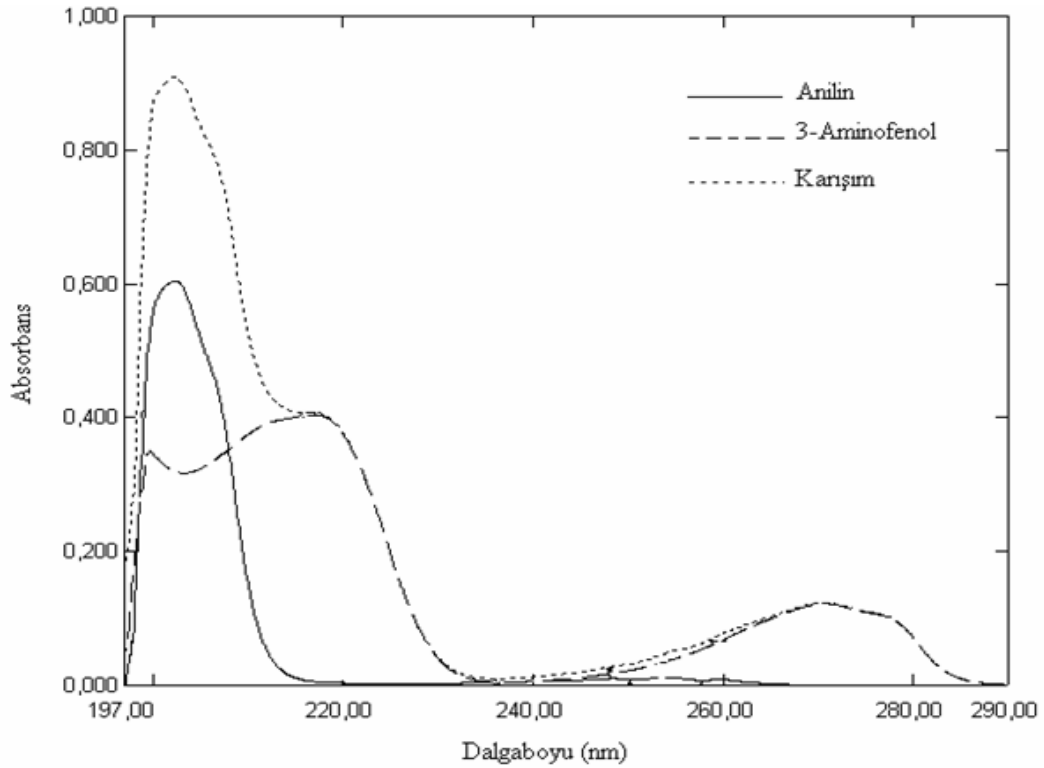
**Şekil 4.46.** Anilin bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması



**Şekil 4.47.** 3-Aminofenol bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

### 4.3.3. pH 1 deki Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi

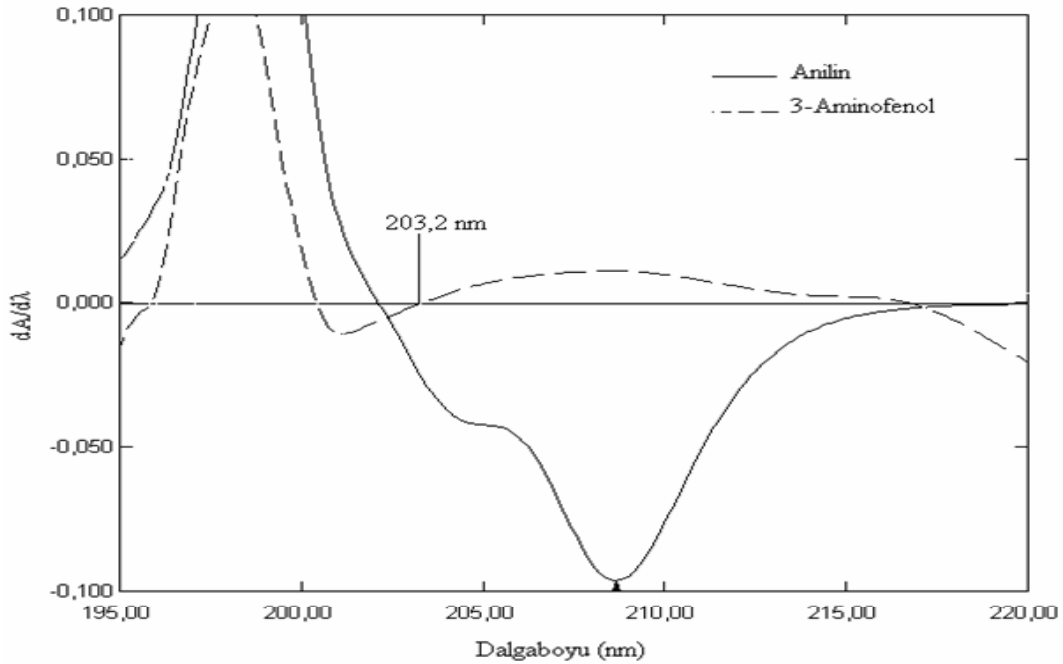
Doğal pH deki anilin/3-aminofenol karışımlarının spektroskopik analizleri yapıldıktan sonra, ikili karışımlarının pH 1 koşullarındaki analizi çalışmalarına geçilmiştir. Bunun için tekli sistem çalışmalarında olduğu gibi anilin ve 3-aminofenolün ayrı ayrı eşit derişimli, pH değeri 1 olan sulu asidik çözeltileri (% 0,30 - % 0,40 - % 0,50, % 0,60 ve % 0,80 g/V) hazırlanmış ve pH sinin değişmemesi için 0,1N HCl çözeltisiyle 400 kat seyreltilerek 195-330 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar üst üste çizildiğinde (Şekil 4.48), 3-aminofenolün 270 nm civarında maksimum soğurum gösterirken, anilinın aynı dalga boyunda şekilde belli olmayacak kadar az soğurum yaptığı, kısa dalga boylarında ise her iki maddenin de soğurum yaptığı görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak doğrudan analizlenebilmeleri mümkün olmadığından ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebilecekleri ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 4.48.** Anilin ve 3-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri

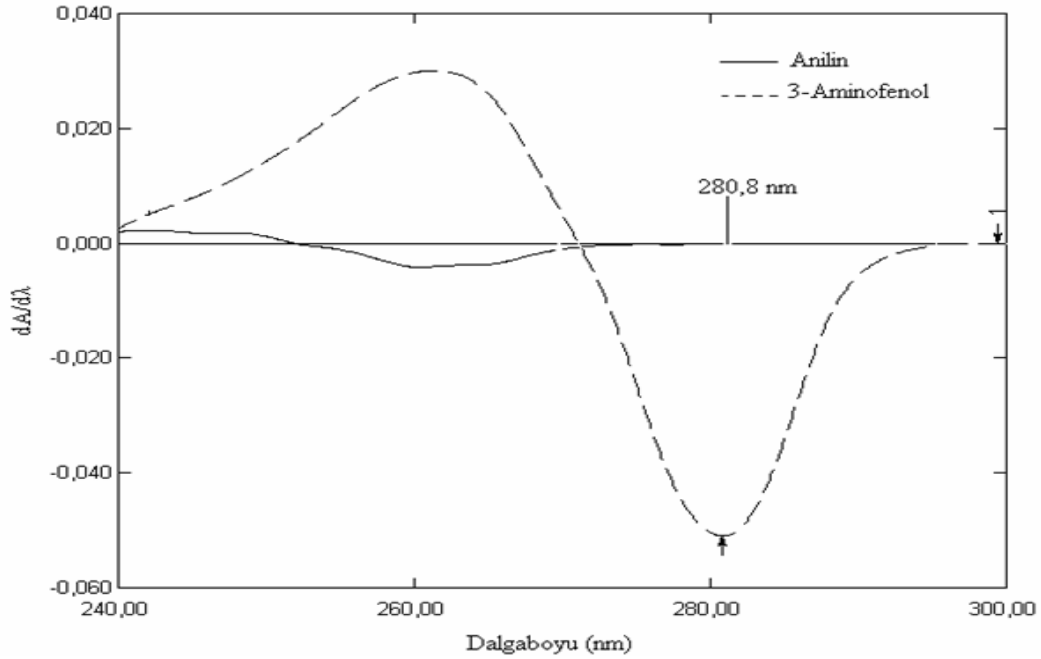
pH 1 deki anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla seyreltik çözeltilerinden alınan spektrumlarının önce tek tek ve daha sonra ardarda 1., 2., 3. ve 4. türev eğrileri, UVPC 2.0 programı ile çizilmiş ve nicel değerlendirmeler için birinci türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” türev spektrofotometrisi yöntemi kullanılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

Şekil 4.49 ve 4.50’ de anilin ve 3-aminofenolün 1. türev eğrileri görülmektedir.

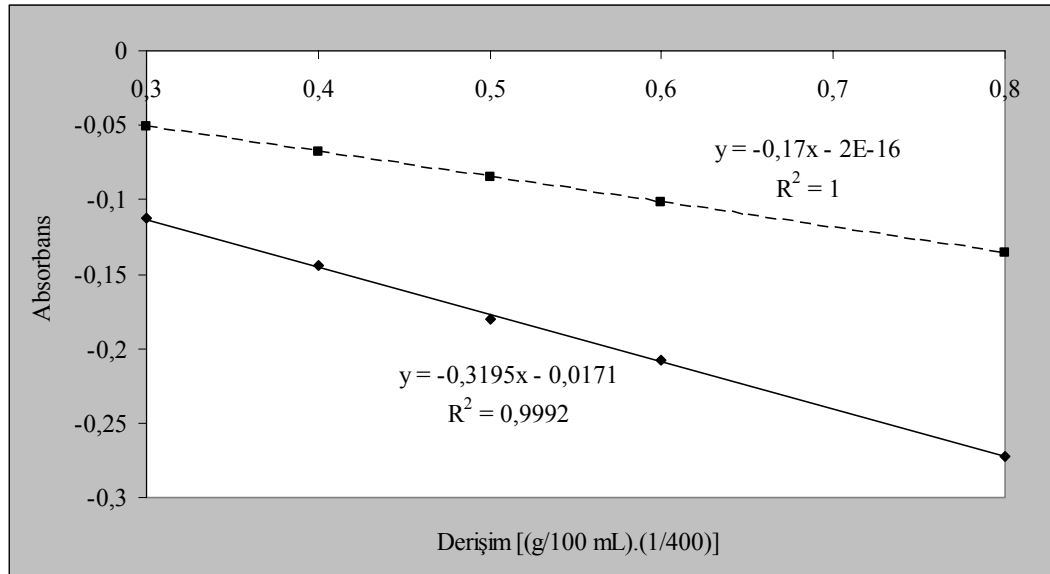


**Şekil 4.49.** pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltildikte sonra elde edilen spektrumları 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$  nm ve Scaling factor =1).

3-Aminofenolün <sup>1</sup>D spektrumu 203,2 nm de sıfırdan geçerken anilin negatif bir soğurum değeri almakta (Şekil 4.49), anilinin <sup>1</sup>D spektrumu 280,8 nm de sıfırdan geçerken 3-aminofenol de negatif ve fakat daha büyük bir soğurum değeri (Şekil 4.50) almaktadır. Bu dalga boylarındaki soğurum değerlerinin çeşitli denemeler sonunda belirlenen optimum enstrümental koşullarda ölçülmesiyle anilin ve 3-aminofenolün nicel analizleri yapılabilmektedir. Çalışılan asidik koşullarda, anilin ve 3-aminofenol karışımlarının türev spektroskopisi yöntemiyle analizi konusunda önceden yapılmış bir çalışmaya rastlanmadığından literatür bilgileriyle karşılaştırma olanağı olmamıştır.



**Şekil 4.50.** pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 3-aminofenolün 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarına ait 1. türev eğrilerinin sıfırdan-kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=8$  nm ve Scaling factor =5).



**Şekil 4.51.** pH 1 de, anilin ve 3-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (1. türevin sıfırdan kestiği noktalarda okunan türev soğurum değerleri. ----3-Aminofenol, — Anilin)

Çalışmada doğrusallığı göstermek amacıyla her iki bileşiğin eşit derişimlerdeki çözeltilerine ait UV-VIS spektrumlarının, belirlenen bu optimum koşullarda çizilen türev eğrilerinden ( $dA/d\lambda - \lambda$ ), belirlenen dalga boylarında okunan değerlerinin

derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle Şekil 4.51’de görülen kalibrasyon grafikleri elde edimiştir. Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim ve kaymanın standart hata ve regresyonun standart sapma değerleri ise izelge 4.16’da görülmektedir.

Çizelge 4.16 incelendiğinde, anilin için korelasyon katsayısının 1’e çok yakın olduğu, 3-aminofenol için ise 1 olduğu görülmektedir. Kayma değerlerine bakıldığında ise 3-aminofenol için çok küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki bileşik için çizilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusal ve Beer yasasına uyumun iyi olduğunu, ancak bu uyum ve doğrusallığın 3-aminofenol için çok daha iyi olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.16.** pH 1 deki anilin ve 3-aminofenolün orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	3-Aminofenol
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{203,2} = -0,3195.C - 0,0171$	${}^1D_{280,8} = -0,1700C$
r	-0,9996	-1,0000
SH(a)	0,0029	3,783E-17
SH(b)	0,0054	6,907E-17
SS(r)	0,0021	2,657E-17

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, önceki çalışmaya benzer Şekilde en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/3-aminofenol sulu sentetik karışımlarından (pH 1) belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (izelge 4.17).

Çizelge 4.17’de anilin tayini için 203,2 nm de yapılan ölçümler sonucunda ortalama yüzde geri kazanım değeri % 98,7 olarak bulunurken, 3-aminofenol için 280,8 nm de bulunan değer % 101 dir. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 2,86, 3-aminofenol için ise % 0,52 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem, elde edilen bu sonuçlara göre 3-aminofenol tayininde anilin tayinine göre çok daha iyi bir kesinlik ve doğruluk sağlamıştır. Bu sonucun, anilin tayininin yapılmasında yararlanılan türev değerlerinin nispeten küçük olmasından ve ölçüm tekrarlanırlığının nispeten daha az olduğu vakum-UV bölgeye yakın dalga boylarında çalışılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.17.** pH 1 deki anilin ve 3-aminofenolün 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph
1	0,30	0,30	0,31	0,30	102,4	100,0
2	0,30	0,50	0,29	0,50	98,7	101,2
3	0,30	0,80	0,29	0,80	97,5	100,7
4	0,50	0,30	0,50	0,30	101,4	100,0
5	0,50	0,50	0,48	0,50	96,6	101,2
6	0,50	0,80	0,49	0,80	98,6	100,6
7	0,80	0,30	0,78	0,30	97,3	101,8
8	0,80	0,50	0,77	0,50	95,9	101,4
9	0,80	0,80	0,77	0,80	95,5	100,7
10	0,40	0,40	0,41	0,40	103,7	101,1
$\bar{X}$					98,7	101
SS					2,82	0,52
% BSS					2,86	0,52

#### 4.3.4. pH 1 deki Anilin/3-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun Araştırılması

pH 1 deki anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda adsorplanmaları durumunda yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere önceki çalışmada belirlenen derişim aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.51) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.18 ve 4.19). Çizelgelerden görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir.

Çizelge 4.18’de başlangıç 3-aminofenol derişimi 3000 den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, tekli sistemdeki adsorplanma kapasitesinin 65,4 dan 106,4 mg/g’a yükseldiği görölmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 3-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin 48,6 dan 85,7 mg/g’a değiştii görölmektedir. Diğer anilin/3-aminofenol ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açısından benzer bir eğilim olduğu görölmektedir. Sonuç olarak bu bulgular, 3-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.18.** pH 1 de 3-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,3-Amph}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den,3-Amph}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	%Ad <sub>3-Amph</sub>	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	65,4	0,0	43,6	0,0	43,6
4000	0,0	78,6	0,0	39,3	0,0	39,3
5000	0,0	90,3	0,0	36,1	0,0	36,1
6000	0,0	94,6	0,0	31,5	0,0	31,5
8000	0,0	106,4	0,0	26,6	0,0	26,6
3000	3000	52,9	33,7	35,3	22,5	28,9
4000	3000	65,8	30,6	32,9	20,4	27,5
5000	3000	77,3	28,1	30,9	18,7	26,3
6000	3000	81,6	26,1	27,2	17,4	23,9
8000	3000	95,6	20,5	23,9	13,7	21,1
3000	5000	48,6	45,6	32,4	18,2	23,5
4000	5000	60,9	43	30,4	17,2	23,1
5000	5000	71,5	41,1	28,6	16,4	22,5
6000	5000	75,8	39,1	25,3	15,7	20,9
8000	5000	85,7	30,3	21,4	12,1	17,9
3000	8000	40,3	59,1	26,9	14,8	18,1
4000	8000	48,2	54,6	24,1	13,7	17,1
5000	8000	56,7	47,4	22,7	11,8	16
6000	8000	60,7	40,7	20,2	10,2	14,5
8000	8000	69,4	34,8	17,4	8,7	13

pH 1 deki anilin/3-aminofenol ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri de karşılaştırılmıştır. Tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, bileşenlerin

ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, ortamda 3-aminofenol bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 31,9; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 3-aminofenol bulunduğunda ise % 20,6, 17,6 ve 13,5 olduğu Çizelge 4.19’da görülmektedir.

**Çizelge 4.19.** pH 1 de anilinin yanı sıra değişen oranlarda 3-aminofenol içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,3-Amph}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den,3-Amph}$ (mg/g)	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>3-Amph</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	52,9	0,0	35,3	0,0	52,9
4000	0,0	63,9	0,0	31,9	0,0	63,9
5000	0,0	70,1	0,0	28,0	0,0	70,1
6000	0,0	73,8	0,0	24,6	0,0	73,8
8000	0,0	78,2	0,0	19,6	0,0	78,2
3000	3000	33,7	52,9	22,5	35,3	28,9
4000	3000	41,3	51,4	20,6	34,3	26,5
5000	3000	45,6	48,6	18,2	32,4	23,5
6000	3000	52,3	45,6	17,4	30,4	21,8
8000	3000	59,1	40,3	14,8	26,9	18,1
3000	5000	28,1	77,3	18,7	30,9	26,3
4000	5000	35,3	74,4	17,6	29,8	24,4
5000	5000	41,1	71,5	16,4	28,6	22,5
6000	5000	46,4	68,7	15,5	27,5	20,9
8000	5000	47,4	56,7	11,8	22,7	16,0
3000	8000	22,0	95,6	14,7	23,9	21,4
4000	8000	27,0	90,8	13,5	22,7	19,6
5000	8000	30,3	85,7	12,1	21,4	17,9
6000	8000	33,7	83,0	11,2	20,7	16,7
8000	8000	34,8	69,4	8,7	17,4	13,0

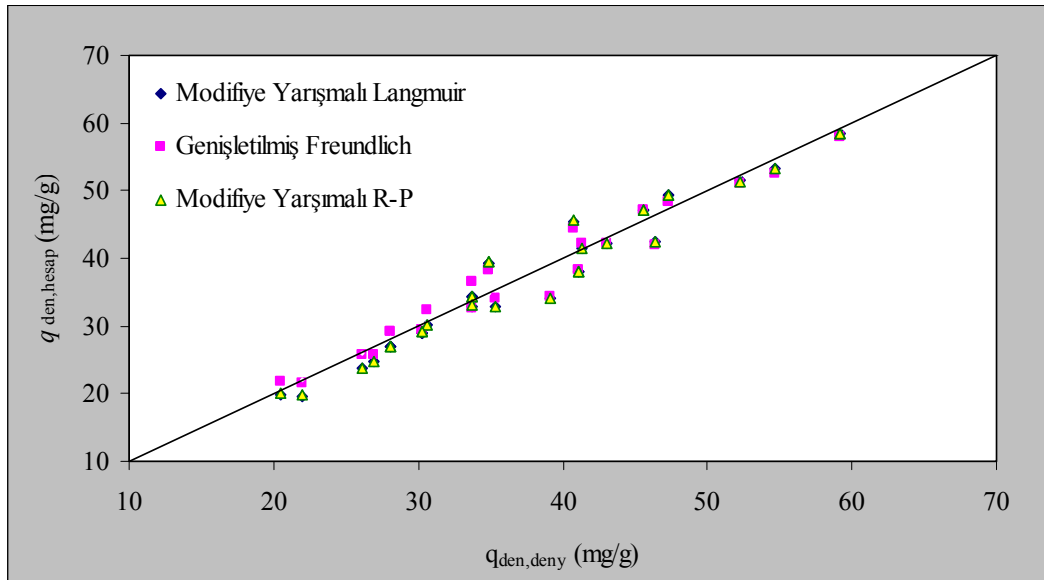
Ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 3-aminofenol’den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 32,1 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.18 ve 4.19’de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 3-aminofenol) karışımı için deneysel olarak bulunan değer % 22,5 dir. Bu

bulgular, ikili karışımda her bileşenin adsorpsiyonunun bir miktar inhibe edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, pH 1’de anilin/3-aminofenol ikili karışımlarındaki bileşenlerin granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir.

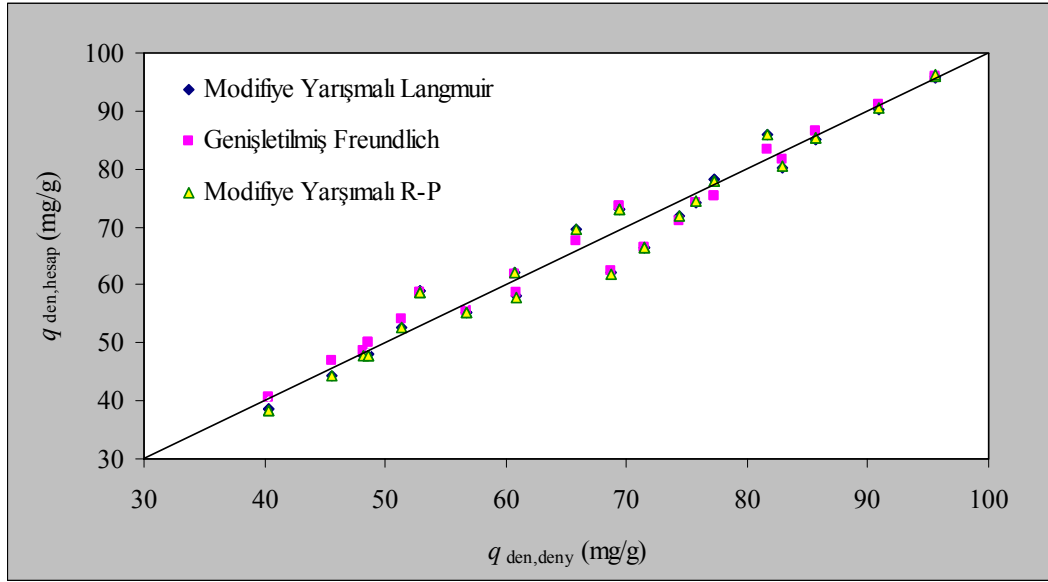
**Çizelge 4.20.** Anilin/3-aminofenol ikili karışımları için pH 1 de hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model parametreleri

Adsorbat	Modifiye Langmuir Modeli	Genişletilmiş Freundlich Modeli		Modifiye Redlich-Peterson Modeli	
	$\eta_{L,i}$	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$\eta_{RP,i}$
Anilin	0.998	0.492	0.016	0.989	0.959
3-Aminofenol	0.556	0.503	0.0003	1.324	0.558
$R^2$	0.9809		0.9831		0.9808
$\chi^2/Sd$	7.4786		7.1234		7.5227

Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının pH 1’de adsorpsiyon dengesinin çok bileşenli sistem adsorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak amacıyla anatgonistik sistemler için türetilmiş olan adsorpsiyon modellerinden yararlanılmış ve bu modellerden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri (Çizelge 4.20) kullanılarak elde edilen hesaplanan (teorik)  $q_{den}$  değerleri, deneysel  $q_{den}$  değerleriyle (Şekil 4.52 ve 4.53) karşılaştırılmıştır.



**Şekil 4.52.** pH 1 de anilin bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması



**Şekil 4.53.** pH 1 de 3-aminofenol bileşiği için anilin/3-aminofenol ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

Çizelge ve şekiller incelendiğinde, anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının çalışılan derişim aralığında her üç modele de uyum gösterdiği ancak en küçük düzeltilmiş hata değeri ( $\chi^2/Sd = 7.1234$ ) vermesi nedeniyle en iyi genişletilmiş Freundlich modeline uyduğu görülmektedir.

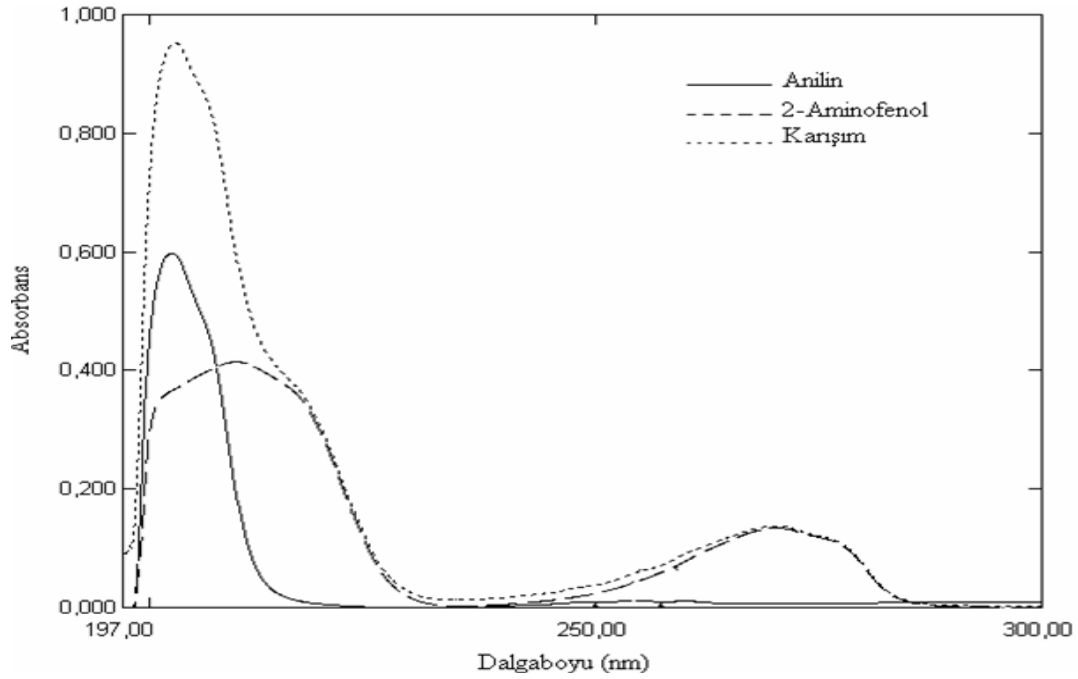
Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarının pH 1 deki adsorpsiyon çalışmasından elde edilen bu sonuçlar, aynı ikili karışımlar için doğal pH de yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında, asidik ortamda her iki bileşiğin de adsorplanma oranlarının çok düştüğü görülmüştür. Bu durumun, yüzeyinde yüklü çeşitli fonksiyonel gruplar bulunabilen aktif karbon ile asidik ortamda protonlanmış halde olan bu bileşikler arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.4. pH 1 de Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

##### 4.4.1. Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi

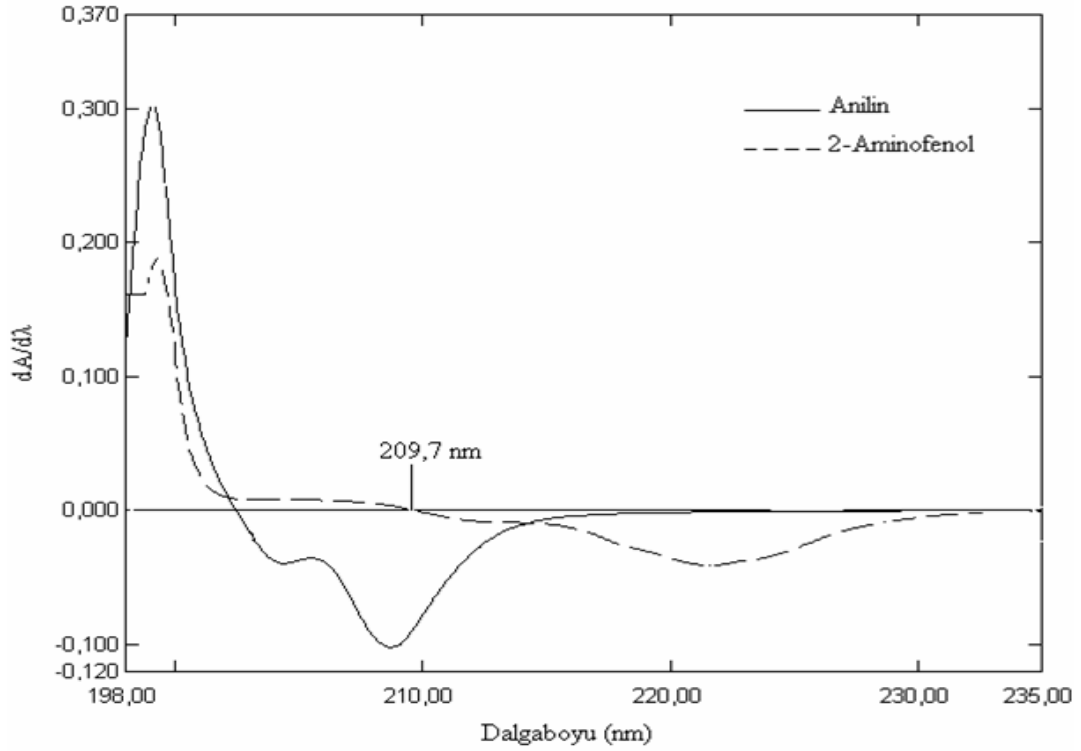
Anilin/3-aminofenol ikili karışımlarında, doğal pH ve pH 1 de bileşenlerin spektroskopik analizi ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra, 2-aminofenol ile anilin içeren karışımlarda çözünürlüğün sağlanabildiği pH 1 koşullarında planlanan çalışmalara başlanmıştır. Bu amaçla tek bileşenli çözeltilerdeki çalışmalarda olduğu gibi 2-aminofenolün pH değeri 1 olan sulu asidik çözeltileri (% 0,3 - % 0,4 - % 0,5- % 0,6

ve % 0,8 g/V) hazırlanmış ve 0,1N HCl çözeltisiyle 400 kat seyreltilerek 195-330 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. 2-Aminofenolün spektrumu ile aynı pH koşullarında aynı derişimli anilinin spektrumları üst üste çizilerek incelendiğinde (Şekil 4.54), 2-aminofenol 270 nm civarında maksimum soğurum gösterirken, anilinin aynı dalga boyunda hiç soğurum yapmadığı, kısa dalga boylarında ise her iki maddenin de soğurum maksimumuna sahip olduğu görülmektedir. Bu duruma göre, anilin ile ikili karışımındaki 2-aminofenolün 270 nm deki soğurumu kullanılarak, türev spektrumuna gerek kalmadan analizlenmesi mümkün iken, karışımındaki anilinin nicel analizi için türev spektroskopisinden yararlanılmasının zorunlu olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.54.** Anilin ve 2-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.

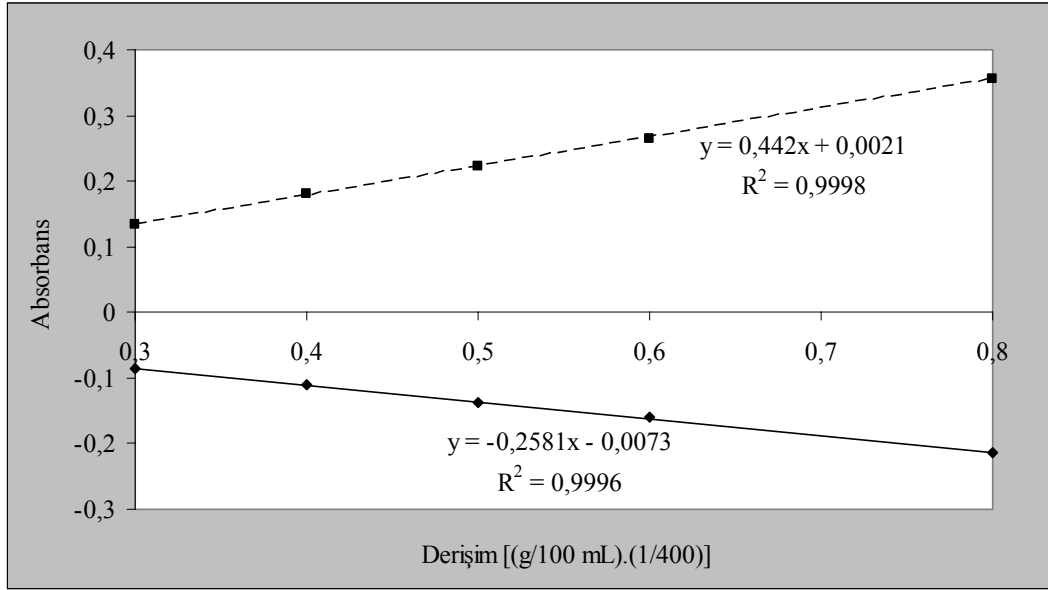
Bu karışımındaki anilin ve 2-aminofenolün 209 nm civarındaki çok örtüşmüş soğurum piklerinden yararlanılması halinde kaçınıcı dereceden türev alma işlemine başvurulması gerektiğini belirlemek amacıyla bir seri türev eğrisi çizme denemesi yapılmış ve anilinin nicel analizinde birinci türev eğrilerinden (Şekil 4.55) ve bu eğrilerin “sıfırdan-kesme” yöntemi ile değerlendirilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir.



**Şekil 4.55.** pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 2-aminofenolün 400 kat seyreltildikten sonra elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=1$  nm ve Scaling factor =1).

Şekil 4.55 incelendiğinde, 2-Aminofenolün <sup>1</sup>D spektrumu 209,7 nm de sıfırdan geçerken anilinin gösterdiği negatif soğurum değerinin ölçülmesiyle analizlenebileceği görülmektedir. Bu dalga boyundaki soğurum değerlerinin çeşitli denemeler sonunda belirlenen optimum enstrümental koşullarda ( $\Delta\lambda=1$  nm ve Scaling factor=1) ölçülmesiyle anilinin nicel analizi yapılabilmektedir. Literatürde asidik anilin ve 2-aminofenol karışımlarının türev spektroskopisi yöntemiyle analizi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmadığından, analiz yönteminin karşılaştırmalı değerlendirmesi yapılamamıştır.

Çalışmada doğrusallığı göstermek amacıyla her iki maddenin eşit derişimlerdeki çözeltilerinden alınan UV-VIS spektrumları çeşitli değerlendirmelere tabi tutulmuştur. Bunun için öncelikle 2-aminofenol bileşiğine ait UV-VIS spektrumlarının 270 nm deki soğurum değerleri ölçülerek derişime karşı grafiğe alınmıştır. Daha sonra, belirlenen optimum enstrümental koşullarda, anilin bileşiğine ait UV-VIS spektrumlarının türevi alınarak elde edilen dA/dλ spektrumunda 209,7 nm de ölçülen türev soğurum değerleri derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Böylece Şekil 4.56 da görülen kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.56.** pH 1 de, anilin ve 2-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (Anilin için 1. türevin 209,7 nm de okunan türev soğurum değerleri, 2-aminofenol için ise orjinal spektrumunun 270 nm de okunan soğurum değerleri grafiğe alındı. ----2-Aminofenol, — Anilin)

Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim, kayma ve regresyonun standart sapmaları ise Çizelge 4.21’de görülmektedir. Çizelge 4.21 incelendiğinde, anilin ve 2-aminofenol için korelasyon katsayılarının 1’e çok yakın olduğu ve doğruların kaymalarının küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, her iki bileşik için çizilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusal ve Beer yasasına uyumun iyi olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.21.** pH 1 deki anilin ve 2-aminofenolün 1. türev eğrileri ve orjinal spektrumları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	2-Aminofenol
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{209,7} = -0,2581C - 0,0073$	$A_{270} = 0,4420 C + 0,0021$
r	-0,9998	0,9999
SH(a)	0,0016	0,0019
SH(b)	0,0029	0,0034
SS(r)	0,0011	0,0013

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, önceki çalışmaya benzer şekilde en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/2-aminofenol sulu asidik sentetik karışımlarından, belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon

grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 4.22).

**Çizelge 4.22.** pH 1 de anilin ve 2-aminofenolün ikili karışımlarından spektroskopik analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph	Anilin	3-Amph
1	0,30	0,30	0,30	0,29	101,4	99,6
2	0,30	0,50	0,28	0,50	96,9	100,5
3	0,30	0,80	0,29	0,79	97,7	98,9
4	0,50	0,30	0,49	0,30	102,2	99,2
5	0,50	0,50	0,48	0,49	96,6	98,5
6	0,50	0,80	0,50	0,79	102,7	98,8
7	0,80	0,30	0,79	0,30	97,3	100,7
8	0,80	0,50	0,79	0,50	99,4	101,8
9	0,80	0,80	0,78	0,79	96,8	98,4
10	0,40	0,40	0,39	0,41	97,6	103,7
$\bar{X}$					98,9	100
SS					2,39	1,70
% BSS					2,41	1,70

Çizelge 4.22 de anilin tayini için 209,7 nm de yapılan ölçümler sonucunda ortalama yüzde geri kazanım değeri % 98,9 olarak bulunurken, 2-aminofenol için 270 nm de bulunan değer % 100 dür. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 2,41, 2-aminofenol için ise % 1,70 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen yöntem, 2-aminofenol tayininde anilin tayinine göre daha iyi bir kesinlik ve doğruluk sağlamıştır. Ancak aynı pH de yapılan anilin/3-aminofenol ikili karışımının analizi ile kıyaslandığında, daha başarılı sonuçlar elde edildiğini söylemek mümkündür. Bunun nedeni olasılıkla, ölçüm belirsizliği fazla olan vakum-UV bölgeden daha uzak dalga boyunda çalışılıyor olması ve bileşenlerden birisinin doğrudan analizlenebilmesine olanak sağlayan spesifik bir soğurum yapıyor olması şeklinde yorumlanabilir.

#### 4.4.2. Anilin/2-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi

pH 1 deki anilin/2-aminofenol ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda asorplanmaları durumunda yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere belirlenen derişim aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.56) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlendi (Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24). Çizelgelerden görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir.

Çizelge 4.23'de başlangıç 2-aminofenol derişimi 3000 den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, tekli sistemdeki adsorplanma kapasitesinin 55 den 88,7 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 2-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin 41,4 den 73,5 mg/g'a değiştiği görülmektedir. Diğer anilin/2-aminofenol ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açısından benzer bir eğilim olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; anilin varlığında 2-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin azaldığı ve bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğu anlaşılmaktadır.

pH 1 deki anilin/2-aminofenol ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri de karşılaştırılmıştır. Tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, ortamda 2-aminofenol bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 31,9; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 2-aminofenol bulunduğunda ise % 22,8, 19,5 ve 13,7 olduğu Çizelge 4.24'de görülmektedir.

Ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 3-

aminofenol'den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 29,1 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.23 ve 4.24'de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 2-aminofenol) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 20,71 dir. Bu bulgular ikili karışımında her bileşenin adsorpsiyonunun bir miktar inhibe edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, pH 1 de anilin/2-aminofenol ikili karışımlarındaki bileşenlerin de granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir. Ayrıca, bu ikili karışımlardaki bileşenler için elde edilen % adsorpsiyon verim değerlerinin, aynı pH koşullarındaki anilin/3-aminofenol karışımları için elde edilen değerlere göre biraz daha düşük olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 4.23.** pH 1 de 2-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,2-Amph}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den,2-Amph}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$\%Ad_{2-Amph}$	$\%Ad_{Anilin}$	$\%Ad_{top}$
3000	0,0	55,0	0,0	36,6	0,0	36,6
4000	0,0	67,1	0,0	33,5	0,0	33,5
5000	0,0	75,4	0,0	30,2	0,0	30,2
6000	0,0	82,9	0,0	27,7	0,0	27,7
8000	0,0	88,7	0,0	22,2	0,0	22,2
3000	3000	48,6	36,3	32,4	24,2	28,3
4000	3000	58,7	33,3	29,4	22,2	26,3
5000	3000	68,0	31,3	27,2	20,8	24,8
6000	3000	75,9	27,2	25,3	18,1	22,9
8000	3000	87,0	21,9	21,8	14,6	19,8
3000	5000	41,4	53,0	27,6	21,2	23,6
4000	5000	51,6	48,5	25,8	19,4	22,2
5000	5000	60,8	42,8	24,3	17,1	20,7
6000	5000	66,8	38,1	22,3	15,2	19,1
8000	5000	73,5	30,8	18,4	12,3	16,0
3000	8000	35,5	69,7	23,7	17,4	19,1
4000	8000	45,2	59,9	22,6	15,0	17,5
5000	8000	51,4	53,7	20,6	13,4	16,2
6000	8000	55,8	49,5	18,6	12,4	15,0
8000	8000	60,9	36,4	15,2	9,1	12,2

**Çizelge 4.24.** pH 1 de anilin yanısıra değişen oranlarda 2-aminofenol içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

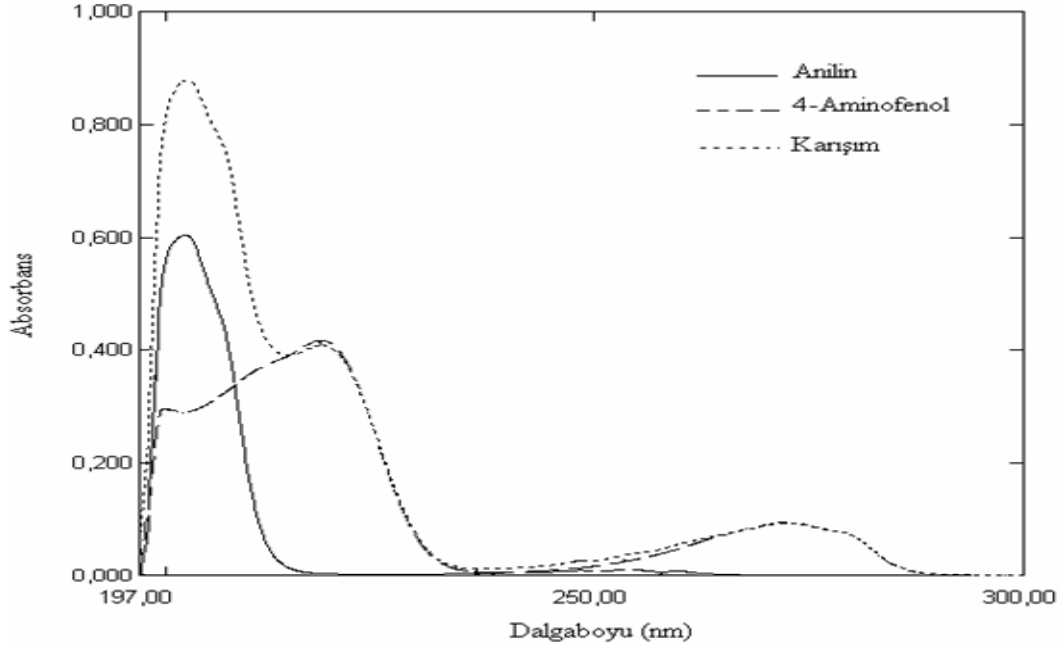
$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,2-Amph}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den,2-Amph}$ (mg/g)	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>2-Amph</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	52,9	0,0	35,3	0,0	35,3
4000	0,0	63,9	0,0	31,9	0,0	31,9
5000	0,0	70,1	0,0	28,0	0,0	28,0
6000	0,0	73,8	0,0	24,6	0,0	24,6
8000	0,0	78,2	0,0	19,6	0,0	19,6
3000	3000	36,3	48,6	24,2	32,4	28,3
4000	3000	45,6	43,8	22,8	29,2	25,6
5000	3000	53,0	41,4	21,2	27,6	23,6
6000	3000	59,6	40,1	19,9	26,8	22,2
8000	3000	69,7	35,5	17,4	23,7	19,1
3000	5000	31,3	68,0	20,8	27,2	24,8
4000	5000	38,9	65,8	19,5	26,3	23,3
5000	5000	42,8	60,8	17,1	24,3	20,7
6000	5000	47,5	58,2	15,8	23,3	19,2
8000	5000	53,7	51,4	13,4	20,6	16,2
3000	8000	21,9	87,0	14,6	21,8	19,8
4000	8000	27,3	79,8	13,7	20,0	17,9
5000	8000	30,8	73,5	12,3	18,4	16,0
6000	8000	33,4	70,7	11,1	17,7	14,9
8000	8000	36,4	60,9	9,1	15,2	12,2

#### 4.5. pH 1 de Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

##### 4.5.1. Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi

Anilin/2-aminofenol ikili karışımlarından bileşenlerin spektroskopik analizi ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra, 4-aminofenolün anilinle pH 1 koşullarındaki karışımlarında analiziyle ilgili çalışmalara başlanmıştır. Bunun için önceki çalışmalarda olduğu gibi 4-aminofenolün pH değeri 1 olan sulu asidik çözeltileri (% 0,3 - % 0,4 - % 0,5- % 0,6 ve % 0,8 g/V) hazırlanmış ve 0,1N HCl çözeltisiyle 400 kat seyreltilerek 195-330 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. 4-Aminofenolün spektrumu ile aynı pH koşullarındaki ve derişimi aynı anilin çözeltisinin spektrumları ile üst üste çizildiğinde (Şekil 4.57), 272 nm civarında 4-aminofenol maksimum soğurum

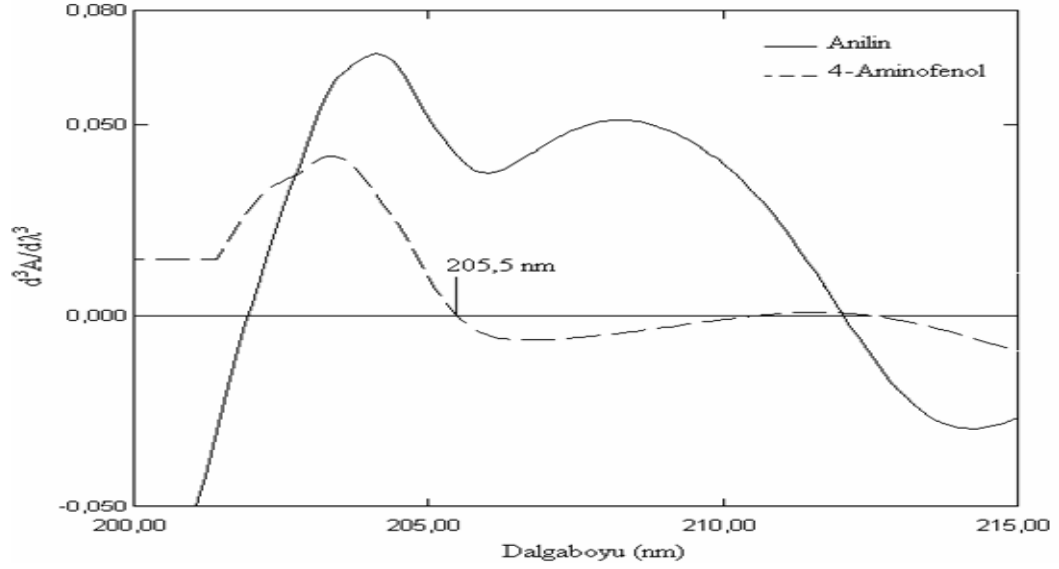
gösterirken anilinın aynı dalga boyunda hiç soğurum yapmadığı, kısa dalga boylarında ise önceki çalışmada olduğu gibi her iki maddenin de soğurum maksimumların büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak 4-aminofenolün doğrudan analizi 272 nm de mümkün iken, anilinın nicel analizi için türev spektroskopisi kullanılmasının kaçınılmaz olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.57.** Anilin ve 4-aminofenolün pH 1 de ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.

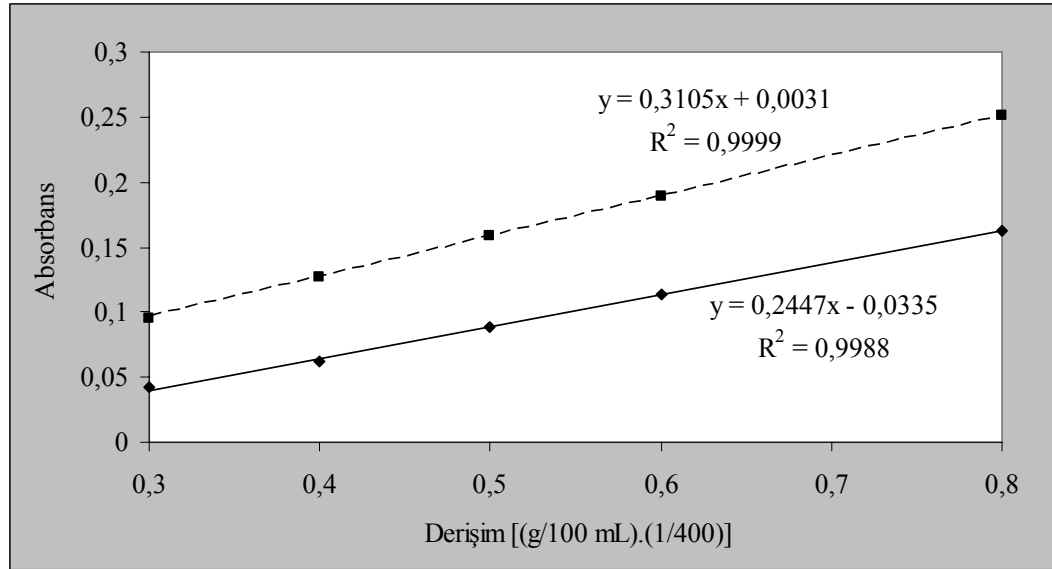
pH 1 deki anilin/4-aminofenol ikili karışımlarında bulunan 4-aminofenol bileşğinin analizinde 272,3 nm deki soğurum değerlerinin ölçülmesinden yararlanılırken, anilin bileşğinin analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla her iki bileşğın seyreltik çözeltilerinden alınan spektrumlarının türev eğrileri çizilmiş (Şekil 4.58), anilinın nicel analizinde üçüncü türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” türev spektrofotometrisi yöntemi kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Şekil 4.58 incelendiğinde, 4-Aminofenolün <sup>3</sup>D spektrumu 205,5 nm de sıfırdan geçerken anilinın pozitif yöndeki soğurum değerinin ölçülmesiyle analizlenebileceği görülmektedir. Bu dalga boyundaki soğurum değerlerinin, çeşitli denemeler sonunda optimize edilmiş enstrümental koşullarda ( $\Delta\lambda=8$  nm ve Scaling factor=10) ölçülmesiyle anilinın nicel analizi yapılabılmıştır.



**Şekil 4.58.** pH 1 de, hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 4-aminofenolün 400 kat seyreltikte sonra elde edilen spektrumlarının 3. türev eğrilerinin sıfırdan-kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=8$  nm ve Scaling factor =10).

Literatürde asidik koşullarda 4-aminofenol ve anilin karışımlarının türev spektroskopisi yöntemiyle analizini kapsayan ilgili bir çalışmaya rastlanmadığı için geliştirilen analiz yöntemi ve deneysel koşullar hakkında karşılaştırmalı bir değerlendirme yapılamamıştır.



**Şekil 4.59.** pH 1 de, anilin ve 4-aminofenolün karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (Anilin için 3. türevin 205,5 nm de okunan türev soğurum değerleri, 4-aminofenol için ise orjinal spektrumunun 272,3 nm de okunan soğurum değerleri grafiğe alındı. ----4-Aminofenol, —Anilin)

Çalışmada doğrusallığı göstermek amacıyla her iki maddenin eşit derişimlerdeki çözeltilerinden alınan UV-VIS spektrumları çeşitli değerlendirmelere tabi tutulmuştur. Bunun için öncelikle 4-aminofenol bileşimine ait UV-VIS spektrumlarının 272,3 nm deki soğurum değerleri ölçülerek derişime karşı grafiğe alınmıştır. Daha sonra, belirlenen optimum enstrümental koşullarda, anilin bileşimine ait UV spektrumlarından elde edilen  $d^3A/d\lambda^3-\lambda$  eğrisinde 205,5 nm de ölçülen değerleri derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Böylece Şekil 4.59'da görülen kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim ve kaymanın standart hata ve regresyonun standart sapma değerleri ise Çizelge 4.25'de görülmektedir.

Çizelge 4.25'den görüleceği gibi her iki bileşenin kalibrasyon doğruları için hesaplanan korelasyon katsayıları 1'e çok yakındır. 4-Aminofenol için çok daha yüksek doğrusallığa sahip bir sonuç elde edildiği görülmektedir. Doğruların kayması açısından kıyaslama yapıldığında aynı değerlendirme yapılabilmektedir. Geliştirilen spektroskopik analiz yönteminin her iki bileşik için de uygun olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.25.** pH 1 deki anilin ve 4-aminofenolün 3. türev eğrileri ve orjinal spektrumları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	3-Aminofenol
Regresyon Eşitlikleri	$^3D_{205,5} = 0,2447.C - 0,0335$	$A_{272,3} = 0,3105.C - 0,0031$
r	0,9994	0,9999
SH(a)	0,0027	9,2521E-4
SH(b)	0,0049	0,0017
SS(r)	0,0019	6,4984E-4

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, önceki çalışmalara benzer şekilde en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/4-aminofenol sulu sentetik karışımlarından (pH=1), belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 4.26).

**Çizelge 4.26.** pH 1 de anilin ve 4-aminofenolün ikili karışımlarından spektroskopik analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	4-Amph	Anilin	4-Amph	Anilin	4-Amph
1	0,30	0,30	0,30	0,29	101,3	98,7
2	0,30	0,50	0,29	0,50	97,6	101,4
3	0,30	0,80	0,29	0,80	99,5	99,1
4	0,50	0,30	0,50	0,30	101,4	100,3
5	0,50	0,50	0,49	0,50	98,6	99,6
6	0,50	0,80	0,50	0,79	99,5	98,9
7	0,80	0,30	0,79	0,30	98,3	100,6
8	0,80	0,50	0,78	0,50	96,9	100,1
9	0,80	0,80	0,77	0,79	95,3	98,7
10	0,40	0,40	0,41	0,40	103,7	101,2
				$\bar{X}$	99,2	99,9
				SS	2,45	1,01
				% BSS	2,47	1,01

Çizelge 4.26 da anilin tayini için türev eğrisinden 205,5 nm de yapılan ölçümler sonucunda ortalama yüzde geri kazanım değeri % 99,2 olarak bulunurken, 4-aminofenol için UV soğurumun 272,3 nm deki değerlerinden hesaplanan büyüklük % 99,9 dur. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 2,47, 4-aminofenol için ise % 1,01 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre, geliştirilen yöntem doğruluk açısından yakın sonuçlar verirken, kesinlik açısından 4-aminofenol tayininde anilin tayinine göre daha iyi bir sonuç vermiştir. Soğurum değerinin doğrudan ölçülmesi ile gerçekleştirilen nicel analiz yönteminin, türev spektrumundan yararlanılarak yapılan oranla daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

#### 4.5.2. Anilin/4-Aminofenol İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi

pH 1 deki anilin/4-aminofenol ikili karışımlarının 1,5 mm çaplı GAC üzerinde yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere belirlenen derişim

aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.59) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28). Çizelgelerden görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri, başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir.

**Çizelge 4.27.** pH 1 de 4-aminofenol ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,4-Amph}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den,4-Amph}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	%Ad <sub>4-Amph</sub>	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	68,3	0,0	45,5	0,0	45,5
4000	0,0	82,2	0,0	41,1	0,0	41,1
5000	0,0	88,9	0,0	35,6	0,0	35,6
6000	0,0	92,8	0,0	31	0,0	31
8000	0,0	98,8	0,0	24,7	0,0	24,7
3000	3000	56,2	30,1	37,5	20,1	28,8
4000	3000	68,5	27,3	34,3	18,2	27,4
5000	3000	79,1	24,2	31,6	16,1	25,8
6000	3000	86,1	22,7	28,7	15,1	24,2
8000	3000	98,3	18,9	24,6	12,6	21,3
3000	5000	51,2	43,4	34,1	17,3	23,6
4000	5000	64,8	40,4	32,4	16,1	23,4
5000	5000	69,9	36,2	28	14,5	21,2
6000	5000	76,1	32,2	25,4	12,9	19,7
8000	5000	88,9	25,5	22,2	10,2	17,6
3000	8000	44,1	53	29,4	13,2	17,7
4000	8000	55,2	46,2	27,6	11,6	16,9
5000	8000	63,8	41,6	25,5	10,4	16,2
6000	8000	69,8	37,1	23,3	9,3	15,3
8000	8000	77,1	28,7	19,3	7,2	13,2

Çizelge 4.27’de başlangıç 4-aminofenol derişimi 3000 den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, tekli sistemdeki adsorplanma kapasitesinin 68,3 den 98,8 mg/g’a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin

derişiminde, 4-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin 51,2 den 88,9 mg/g'a değiştiği görülmektedir. Diğer anilin/4-aminofenol ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açısından benzer bir eğilim olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu bulgular, 4-aminofenolün adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.28.** pH 1 de anilin yanısıra değişen oranlarda 4-aminofenol içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,4-Amph}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den,4-Amph}$ (mg/g)	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>4-Amph</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	52,9	0,0	35,3	0,0	35,3
4000	0,0	63,9	0,0	31,9	0,0	31,9
5000	0,0	70,1	0,0	28,0	0,0	28,0
6000	0,0	73,8	0,0	24,6	0,0	24,6
8000	0,0	78,2	0,0	19,6	0,0	19,6
3000	3000	30,1	56,2	20,1	37,5	28,8
4000	3000	37,7	53,4	18,9	35,6	26,0
5000	3000	43,4	51,2	17,3	34,1	23,6
6000	3000	46,4	48,7	15,5	32,5	21,1
8000	3000	53,0	44,1	13,2	29,4	17,7
3000	5000	24,2	79,1	16,1	31,6	25,8
4000	5000	30,2	73,6	15,1	29,4	23,1
5000	5000	36,2	69,9	14,5	28,0	21,2
6000	5000	37,9	67,2	12,6	26,9	19,1
8000	5000	41,6	63,8	10,4	25,5	16,2
3000	8000	18,9	98,3	12,6	24,6	21,3
4000	8000	23,1	94,1	11,6	23,5	19,5
5000	8000	25,5	88,9	10,2	22,2	17,6
6000	8000	27,4	85,1	9,1	21,3	16,1
8000	8000	28,7	77,1	7,2	19,3	13,2

pH 1 deki anilin/4-aminofenol ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri de karşılaştırılmıştır. Buna göre; bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimleri tek bileşenli çözeltilerindeki verim değerlerinden daha düşüktür. Örneğin, ortamda 4-aminofenol bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 31,9; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 4-

aminofenol bulunduğunda ise % 18,9, 15,1 ve 11,6 olduğu Çizelge 4.28'de görülmektedir. Bu sonuçlar, 4-aminofenolün anilin adsorpsiyonunu, önceki ikili karışım çalışmalarına kıyasla daha kuvvetli bir biçimde inhibe ettiğini göstermektedir.

İki bileşenli sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu da belirlenmiştir. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 4-aminofenol'dan oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 31,8 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.27 ve 4.28'de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 4-aminofenol) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 21,2 dir. Bu bulgular, ikili karışımında her bileşenin adsorpsiyonunun bir miktar azaldığını göstermektedir. Sonuç olarak, pH 1 de anilin/4-aminofenol ikili karışımlarındaki bileşenlerin de granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir. Ayrıca, bu ikili karışımlardaki bileşenler için elde edilen % adsorpsiyon verim değerlerinin, aynı pH koşullarındaki anilin/3-aminofenol karışımları için elde edilen değerlere yakın, anilin/2-aminofenol karışımları için bulunan değerlerden ise büyük olduğu gözlenmiştir.

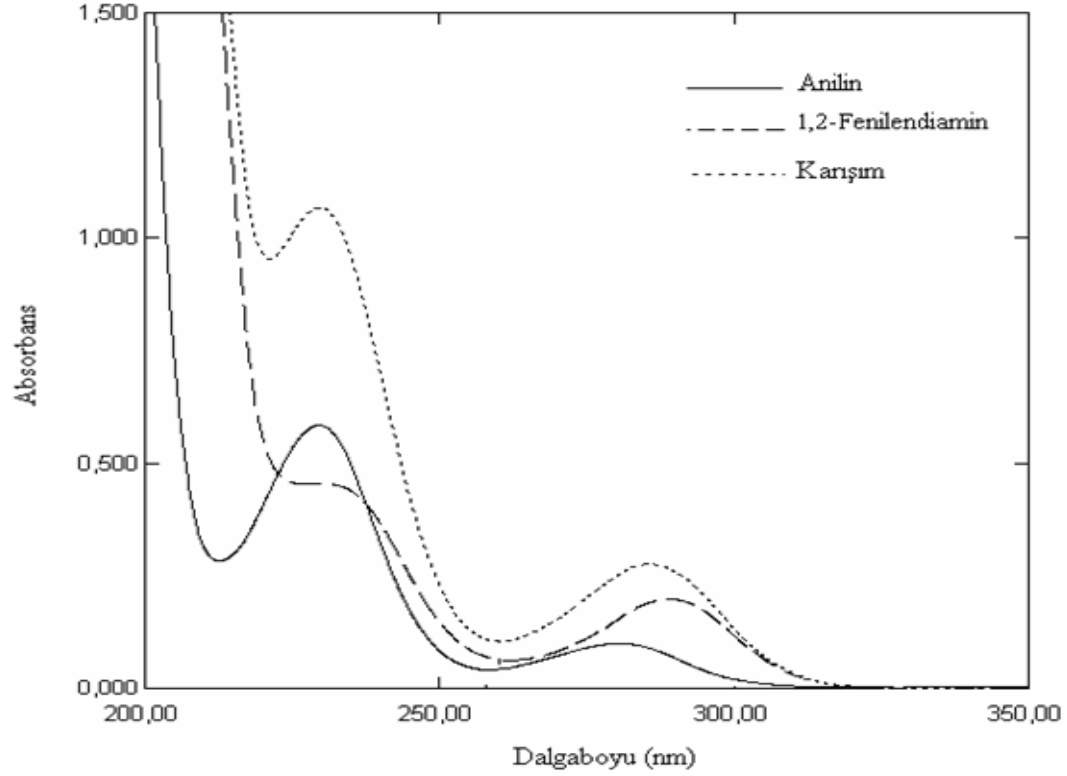
#### **4.6. Anilin/1,2 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar**

##### **4.6.1. Anilin/1,2 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi**

Anilin/aminofenol ikili karışımları ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra anilinin türevlerinden fenilendiaminlerin anilinle ortak çözeltilerinden analizi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda öncelikle 1,2-fenilendiamin bileşiminin anilin ile birlikte bulunduğu ikili karışımlarından analizi çalışmalarına başlanmıştır.

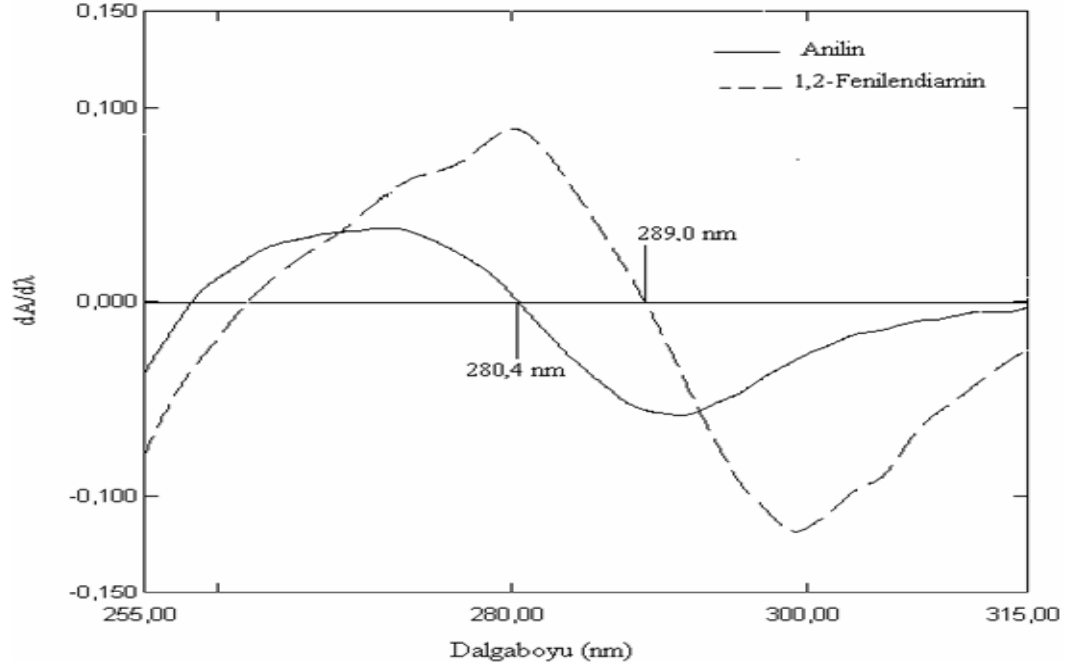
Diğer çalışmalarında olduğu gibi anilin ve 1,2-fenilendiaminin ayrı ayrı eşit derişimli sulu çözeltileri (% 0,3- % 0,4 - % 0,5 - % 0,6 ve % 0,8 g/V) hazırlanmış ve saf suyla 400 kat seyreltilerek 200-350 nm arasında UV spektrumları alınmıştır. Ayrıca çeşitli derişimlerde benzer şekilde hazırlanan seyreltik karışımlarının da soğurum spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar üst üste çizildiğinde (Şekil 4.60), benzer moleküler yapı ve bağ yapıları nedeniyle maksimum soğurum yaptıkları dalga boylarının birbirine çok yakın çıktığı ve soğurum eğrilerinin büyük oranda benzeştiği

görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak doğrudan analizlenebilmeleri mümkün olmadığından, ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebilecekleri değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.60.** Anilin ve 1,2-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.

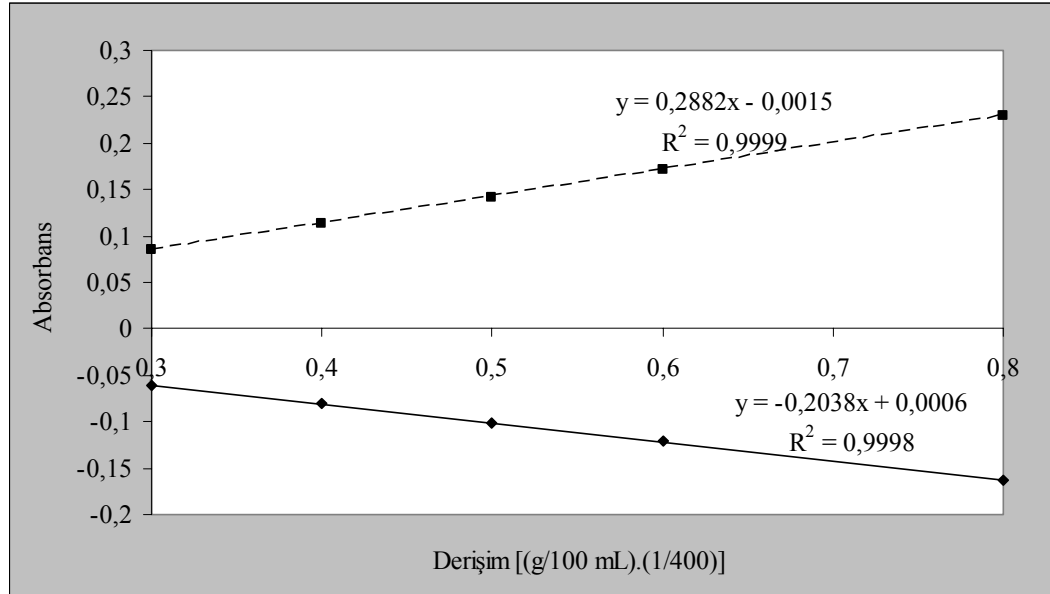
Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarının analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla seyreltik çözeltilerinden alınan spektrumlarının önce tek tek ve daha sonra ard arda 1., 2., 3. ve 4. türev eğrileri UVPC 2.0 programı ile çizilmiş ve nicel değerlendirmeler için birinci türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” türev spektrofotometrisi yöntemi kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.



**Şekil 4.61.** Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,2-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$  nm ve Scaling factor=10).

Şekil 4.61’de anilin ve 1,2-fenilendiaminin 1. türev eğrileri görülmektedir. Anilinin <sup>1</sup>D spektrumu 280,4 nm de sıfırdan geçerken, pozitif soğurum değerinin okunmasıyla 1,2-fenilendiamin, 1,2-fenilendiaminin <sup>1</sup>D spektrumu 289 nm de sıfırdan geçerken negatif soğurum değerinin okunmasıyla da anilinin tayin edilebileceği şekilden anlaşılmaktadır. Bu dalga boylarındaki soğurum değerlerinin optimize edilmiş enstrümental koşullarda ( $\Delta\lambda=2$  nm ve Scaling factor=10) ölçülmesiyle anilin ve 2-fenilendiaminin nicel analizleri yapılabilmektedir. Literatürde bu ikili karışımın türev spektroskopik analizi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmadığından, ortaya konan analiz yönteminin karşılaştırmalı değerlendirmeleri yapılamamıştır.

Çalışmada doğrusallığı göstermek amacıyla her iki bileşiğin eşit derişimlerdeki çözeltilerinden çalışılacak UV bölgede alınan spektrumlarının, optimize edilmiş koşullarda alınan türevleri yardımıyla edilen  $dA/d\lambda - \lambda$  eğrilerinden, belirlenen dalga boylarında okunan soğurum değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle Şekil 4.62 de görülen kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.62.** Anilin ve 1,2-fenilendiamin'in ikili karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (Anilin için 1. türevin 289,0 nm de okunan türev soğurum değerleri, 1,2-fenilendiamin için ise 1. türevin 280,4 nm de okunan türev soğurum değerleri grafiğe alındı. ----1,2-fenilendiamin, —Anilin)

Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim (SH(b)), kayma (SH(a)) ve regresyonun (SH(r)) standart sapma değerleri ise Çizelge 4.29'da görülmektedir.

**Çizelge 4.29.** Anilin ve 1,2-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	1,2 Fenilendiamin
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{289} = -0,2038.C + 5,678E-4$	${}^1D_{280,4} = 0,2882.C - 0,0015$
r	-0,9999	0,9999
SH(a)	8,5467E-4	7,0865E-4
SH(b)	0,0016	0,0013
SS(r)	6,0030E-4	4,9774E-4

Çizelge 4.29 incelendiğinde, korelasyon katsayılarının 1'e çok yakın olması ve doğru kayma değerlerinin küçük olması, kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığını ve yapılan soğurum ölçümlerinin Beer Yasasına uyumunu doğrulamaktadır.

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/1,2-fenilendiamin sentetik karışımlarından belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan

ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmeye çalışılmıştır (Çizelge 4.30).

**Çizelge 4.30.** Anilin ve 1,2-fenilendiaminin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	1,2-Fend	Anilin	1,2-Fend	Anilin	1,2-Fend
1	0,30	0,30	0,29	0,29	96,8	98,9
2	0,30	0,50	0,30	0,50	100,7	99,7
3	0,30	0,80	0,30	0,80	101,4	99,4
4	0,50	0,30	0,49	0,30	97,7	102,3
5	0,50	0,50	0,50	0,50	100,7	99,6
6	0,50	0,80	0,50	0,80	99,7	99,3
7	0,80	0,30	0,80	0,31	100,3	102,5
8	0,80	0,50	0,80	0,50	101,0	98,6
9	0,80	0,80	0,81	0,81	102,8	101,3
10	0,40	0,40	0,39	0,39	97,7	98,9
$\bar{X}$					99,9	100,1
SS					1,90	1,44
% BSS					1,91	1,44

Çizelge 4.30 da 289 nm de anilin için ortalama yüzde geri kazanım değeri % 99,9 olarak bulunurken, 1,2-fenilendiamin için 280,4 nm de bulunan değer % 100,1 dir. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 1,90, 1,2-fenilendiamin için ise % 1,44 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre, geliştirilen yöntemin her iki bileşen için de iyi bir kesinlik ve doğrulukla sonuç verdiği söylenebilir.

#### 4.6.2. Anilin/1,2-Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Modellerine Uygununun Araştırılması

Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda adsorplanmaları durumunda

yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere belirlenen derişim aralığında (% 0,3 ile % 0,8), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (şekil 4.62) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlendi (Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32).

Çizelge 4.31 ve 4.32 den görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir. Çizelge 4.31'de başlangıç 1,2-fenilendiamin derişimi 3000 den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, adsorplanma kapasitesinin tekli sistemde 141,2 den 262,2 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 1,2-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin 89,8 den 162,5 mg/g'a değiştiği görülmektedir. Diğer 1,2-fenilendiaminin ve anilin ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açasından benzer bir eğilim olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, 1,2-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğunu söylemek mümkündür.

Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında; bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, ortamda 1,2-fenilendiamin bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 92,8; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 1,2-fenilendiamin bulunduğunda ise % 79,7, 71,8 ve 62,5 olduğu Çizelge 4.32'de görülmektedir.

**Çizelge 4.31.** 1,2-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,1,2-PHED}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den, 1,2-PHED}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	%Ad <sub>1,2-PHED</sub>	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	141,2	0,0	93,3	0,0	93,3
4000	0,0	177,2	0,0	87,8	0,0	87,8
5000	0,0	202,1	0,0	80,1	0,0	80,1
6000	0,0	226,2	0,0	74,7	0,0	74,7
8000	0,0	262,2	0,0	65	0,0	65
3000	3000	111,2	124,8	73,5	83,2	78,3
4000	3000	135,7	117,5	67,3	78,3	72
5000	3000	158	112,2	62,6	74,8	67,2
6000	3000	176	105,5	58,1	70,3	62,2
8000	3000	204,5	96,4	50,7	64,3	54,4
3000	5000	89,8	190,6	59,3	76,2	69,9
4000	5000	111,4	183,2	55,2	73,3	65,2
5000	5000	127,9	174	50,7	69,6	60,2
6000	5000	140,7	163	46,5	65,2	55
8000	5000	162,5	151	40,3	60,4	48,0
3000	8000	62,4	260,1	41,2	65,0	58,5
4000	8000	77,4	249,4	38,4	62,4	54,4
5000	8000	90,6	239,5	35,9	59,9	50,7
6000	8000	102,1	227,5	33,7	56,9	47
8000	8000	118,3	211	29,3	52,8	41,0

Adsorpsiyon oranları karşılaştırılarak ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 1,2-fenilendiamin'den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 84,6 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.31 ve 4.32'de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 1,2-fenilendiamin) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 60,2 dir. Bu bulgular ikili karışımda her bileşenin adsorpsiyonunun diğer bileşen tarafından kısmen inhibe edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, doğal pH de anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarındaki bileşenlerin granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir.

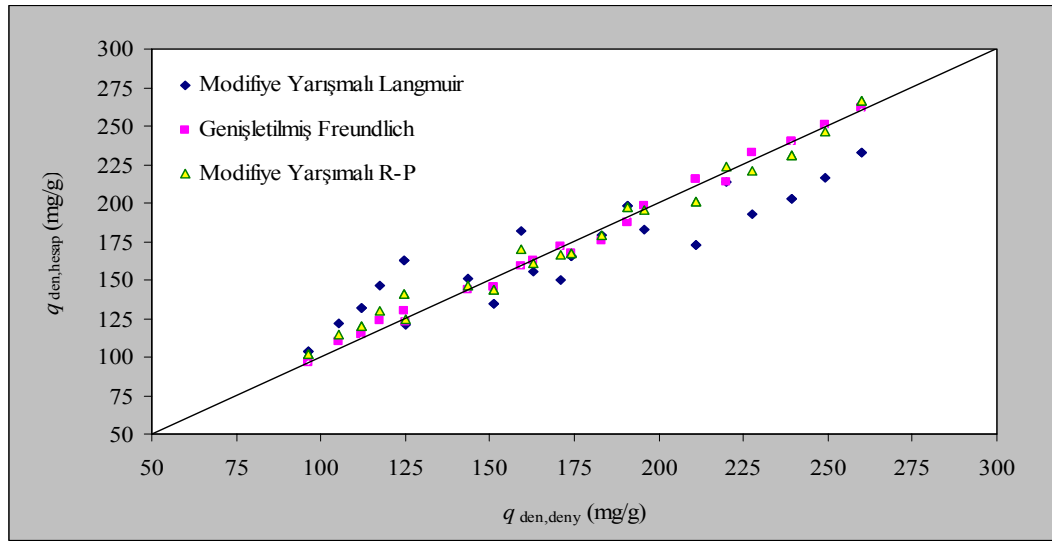
**Çizelge 4.32.** Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 1,2-fenilendiamin içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0, \text{Anilin}}$ (mg/L)	$C_{0, 1,2\text{-PHED}}$ (mg/L)	$q_{\text{den, Anilin}}$ (mg/g)	$q_{\text{den, 1,2-PHED}}$ (mg/g)	$\%Ad_{\text{Anilin}}$	$\%Ad_{1,2\text{-PHED}}$	$\%Ad_{\text{top}}$
3000	0,0	141,6	0,0	94,4	0,0	94,4
4000	0,0	185,6	0,0	92,8	0,0	92,8
5000	0,0	222,9	0,0	89,1	0,0	89,1
6000	0,0	254,3	0,0	84,8	0,0	84,8
8000	0,0	292,4	0,0	73,1	0,0	73,1
3000	3000	124,8	111,2	83,2	73,5	78,3
4000	3000	159,3	99,6	79,7	65,8	73,7
5000	3000	190,6	89,8	76,2	59,3	69,9
6000	3000	219,8	83,7	73,3	55,3	67,3
8000	3000	260,1	62,4	65,0	41,2	58,5
3000	5000	112,2	158	74,8	62,6	67,2
4000	5000	143,6	142,2	71,8	56,4	63,2
5000	5000	174	127,9	69,6	50,7	60,2
6000	5000	195,5	115,8	65,2	45,9	56,4
8000	5000	239,5	90,6	59,9	35,9	50,7
3000	8000	96,44	204,5	64,3	50,7	54,4
4000	8000	124,9	184	62,5	45,6	51,2
5000	8000	151	162,5	60,4	40,3	48,0
6000	8000	170,8	144,8	56,9	35,9	44,9
8000	8000	211	118,3	52,8	29,3	41

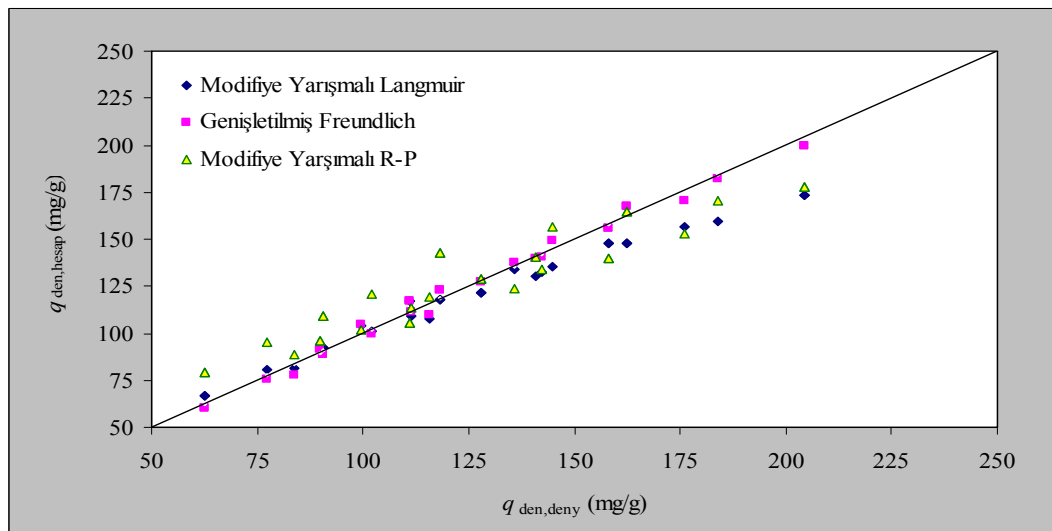
Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarının doğal pH'lerinde adsorpsiyon dengesinin çok bileşenli sistem adsorpsiyon modellerine uyumunu araştırmak amacıyla antagonistik sistemler için türetilmiş olan adsorpsiyon modellerinden yararlanılmış ve bu modellerden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri (Çizelge 4.33) kullanılarak elde edilen hesaplanmış (teorik)  $q_{\text{den}}$  değerleri deneysel  $q_{\text{den}}$  değerleriyle (Şekil 4.63 ve 4.64) karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekiller incelendiğinde, anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarının çalışılan derişim aralığında her üç modele de uyum gösterdiği ancak en küçük düzeltilmiş hata değeri ( $\chi^2/Sd = 16.630$ ) vermesi nedeniyle en çok genişletilmiş Freundlich modeline uyduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.33.** Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımları için doğal pH de hesaplanan yarışmalı adsorpsiyon model parametreleri

Adsorbat	Modifiye Langmuir Modeli	Genişletilmiş Freundlich Modeli		Modifiye Redlich-Peterson Modeli	
	$\eta_{L,i}$	$x_i$	$y_i$	$z_i$	$\eta_{RP,i}$
Anilin	0.176	1.079	0.289	1.117	0.002
1,2-fenilendiamin	0.321	0.898	0.089	1.283	2.204
$R^2$	0.8648		0.9941		0.9453
$\chi^2/Sd$	353.616		16.630		142.976



**Şekil 4.63.** Anilin bileşiği için, anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması



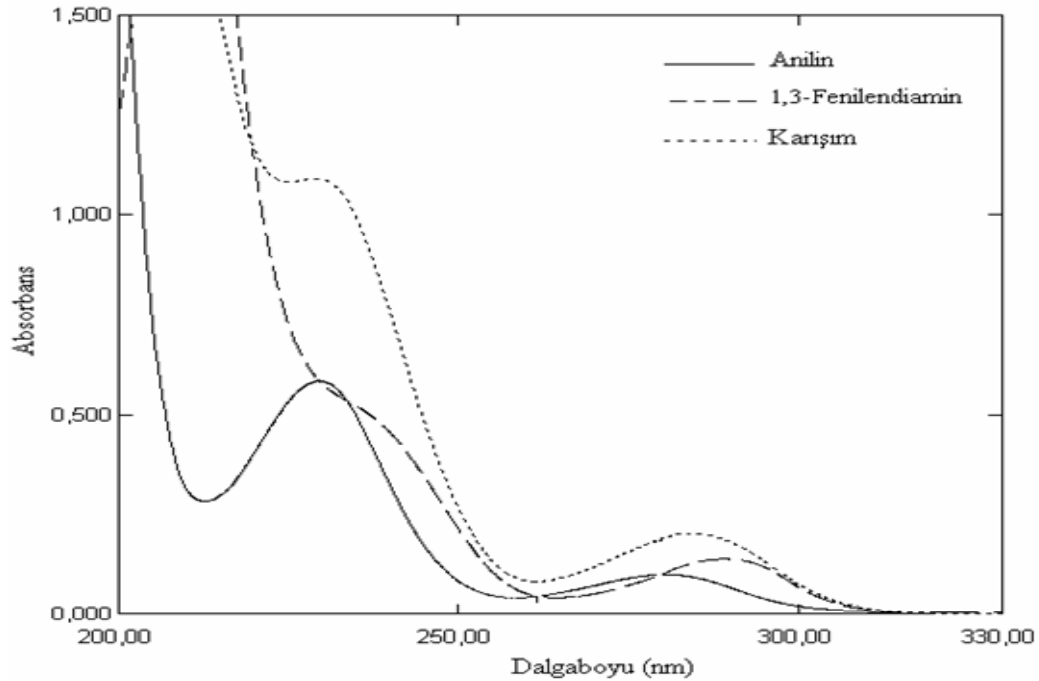
**Şekil 4.64.** 1,2-Fenilendiamin bileşiği için, anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımlarından elde edilen deneysel ve hesaplanan  $q_{den}$  değerlerinin karşılaştırılması

## 4.7. Anilin/1,3 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

### 4.7.1. Anilin/1,3 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi

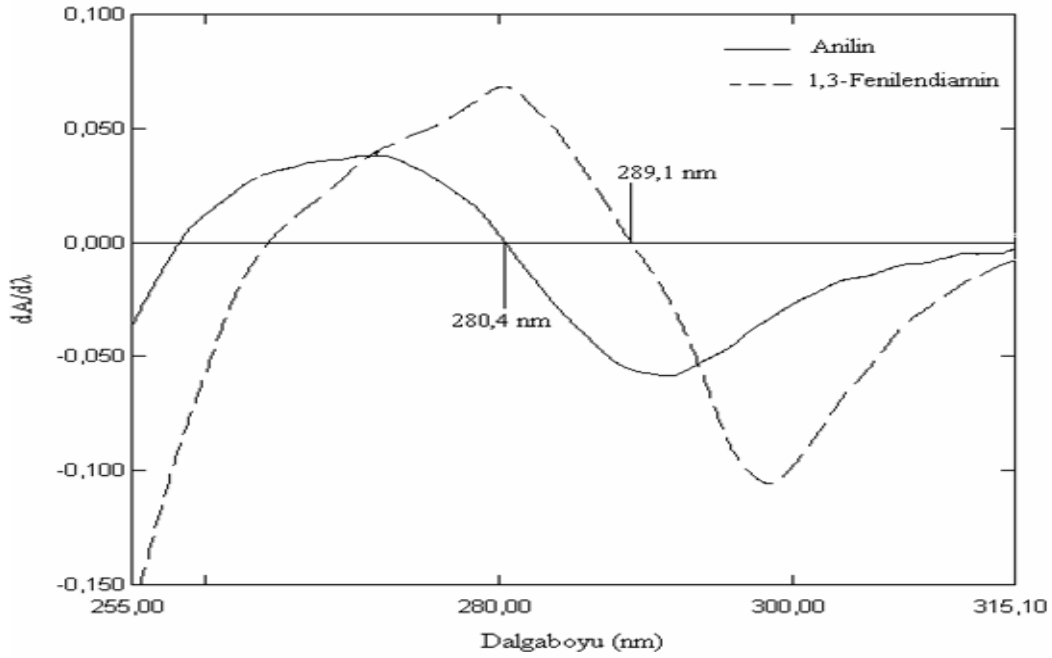
Anilin/1,2-fenilendiamin ikili karışımları ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra diğer fenilendiamin izomerlerinden 1,3-fenilendiaminin anilinle birlikte bulunduğu ikili karışımlarından analizi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Önceki çalışmada olduğu gibi anilin ve 1,3-fenilendiaminin ayrı ayrı eşit derişimli sulu çözeltileri (% 0,3- % 0,4 - % 0,5 - % 0,6 ve % 0,8 g/V) hazırlanmış ve saf suyla 400 kat seyreltilerek 200-350 nm arasında UV spektrumları alınmıştır. Ayrıca çeşitli derişimlerde benzer şekilde hazırlanan seyreltik karışımlarının da soğurum spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar üst üste çizildiğinde (Şekil 4.65), benzer moleküler yapı ve bağ yapıları nedeniyle maksimum soğurum yaptıkları dalga boylarının birbirine çok yakın çıktığı ve soğurum eğrilerinin büyük oranda benzeştiği görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak doğrudan analizlenebilmeleri mümkün olmadığından, ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebilecekleri değerlendirilmiştir.



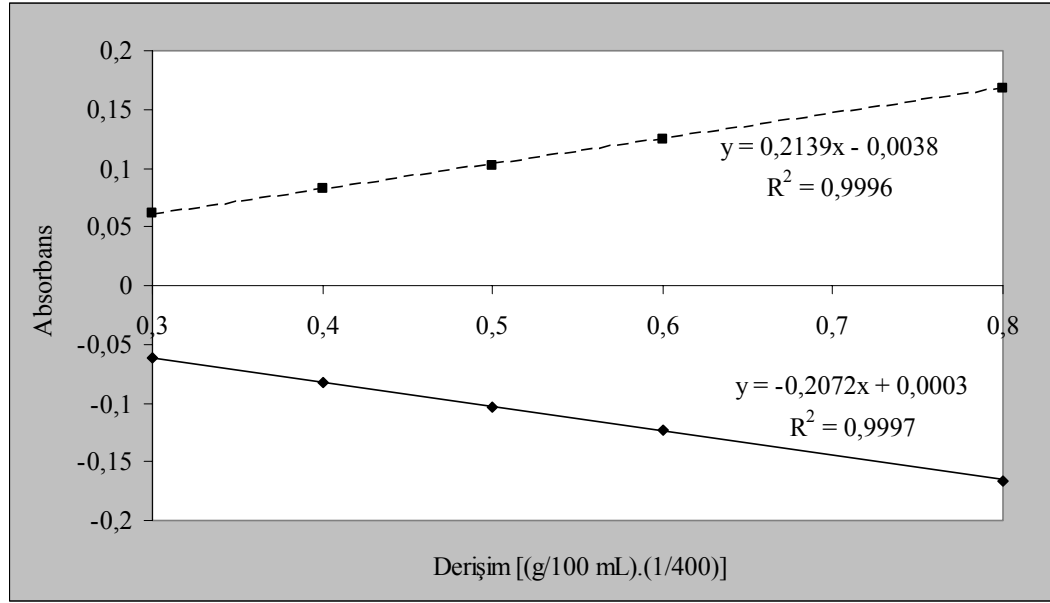
**Şekil 4.65.** Anilin ve 1,3-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.

Anilin/1,3-fenilendiamin ikili karışımlarının analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla seyreltik çözeltilerinden alınan spektrumlarının önce tek tek ve daha sonra ard arda 1., 2., 3. ve 4. türev eğrileri UVPC 2.0 programı ile çizilmiş ve nicel değerlendirmeler için birinci türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” türev spektrofotometrisi yöntemi kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.66.** Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,3-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=2$  nm ve Scaling factor=10).

Şekil 4.66’da anilin ve 1,3-fenilendiaminin spektroskopik soğurum eğrilerinin birinci türevleri incelendiğinde; anilinin <sup>1</sup>D spektrumu 280,4 nm de sıfırdan geçerken, pozitif soğurum değerinin okunmasıyla 1,3-fenilendiamin, 1,3-fenilendiaminin <sup>1</sup>D spektrumu 289,1 nm de sıfırdan geçerken negatif soğurum değerinin okunmasıyla da anilinin tayin edilebileceği anlaşılmaktadır. Çeşitli derişimlerdeki ikili karışımların bu dalga boylarındaki türev soğurum değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesi yardımıyla hazırlanan kalibrasyon grafikleri (Şekil 4.67) kullanılarak her iki bileşenin nicel analizleri yapılabilmektedir. Literatürde anilin ve 1,3-fenilendiamin karışımlarının türev spektroskopisiyle analizi ilgili bir çalışmaya rastlanmadığından, öngörülen analiz yöntemi hakkında karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılamamıştır.



**Şekil 4.67.** Anilin ve 1,3-fenilendiaminin ikili karışımlarından tayini için hazırlanan kalibrasyon grafikleri (Anilin için 1. türevin 289,1 nm de okunan türev soğurum değerleri, 1,3-fenilendiamin için ise 1. türevin 280,4 nm de okunan türev soğurum değerleri grafiğe alındı. ---1,3-fenilendiamin, —Anilin)

Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim (SH(b)), kayma (SH(a)) ve regresyonun (SH(r)) standart sapma değerleri ise Çizelge 4.34’de görülmektedir.

**Çizelge 4.34.** Anilin ve 1,3-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	1,3 Fenilendiamin
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{289,1} = -0,2072.C + 3,24E-4$	${}^1D_{280,4} = 0,2139.C - 0,0038$
r	-0,9999	0,9998
SH(a)	0,0010	0,0013
SH(b)	0,0019	0,0024
SS(r)	7,321E-4	9,178E-4

Çizelge 4.34 incelendiğinde, korelasyon katsayılarının 1’e çok yakın olması ve doğru kayma değerlerinin küçük olması, kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığını ve yapılan soğurum ölçümlerinin Beer Yasasına uymunu göstermektedir.

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/1,3-fenilendiamin sentetik karışımlarından belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan

ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 4.35).

**Çizelge 4.35.** Anilin ve 1,3-fenilendiamin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	1,3-Fend	Anilin	1,3-Fend	Anilin	1,3-Fend
1	0,30	0,30	0,30	0,28	102,6	95,4
2	0,30	0,50	0,31	0,49	103,4	97,4
3	0,30	0,80	0,31	0,78	105,1	97,7
4	0,50	0,30	0,50	0,30	100,7	101,6
5	0,50	0,50	0,50	0,50	101,1	101,2
6	0,50	0,80	0,51	0,81	102,1	102,4
7	0,80	0,30	0,78	0,28	97,9	96,9
8	0,80	0,50	0,78	0,48	97,3	96,5
9	0,80	0,80	0,81	0,78	102,1	97,1
10	0,40	0,40	0,40	0,39	102,3	97,2
$\bar{X}$					101,5	98,3
SS					2,37	2,44
% BSS					2,34	2,48

Çizelge 4.35 de 289,1 nm de anilin için ortalama yüzde geri kazanım değeri % 101,5 olarak bulunurken, 1,3-fenilendiamin için 280,4 nm de bulunan değer % 98,3 dür. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 2,34, 1,3-fenilendiamin için ise % 2,48 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen yöntem için iyi bir kesinlik ve doğruluk olduğu söylenebilir.

#### 4.7.2. Anilin/1,3-Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi

Anilin/1,3-fenilendiamin ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda adsorplanmaları durumunda yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere belirlenen derişim aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer

bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.67) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37).

**Çizelge 4.36.** 1,3-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,1,3-PHED}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den,1,3-PHED}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	%Ad <sub>1,3-PHED</sub>	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	139,4	0,0	92,1	0,0	92,1
4000	0,0	171,1	0,0	84,8	0,0	84,8
5000	0,0	197,1	0,0	78,1	0,0	78,1
6000	0,0	219,2	0,0	72,4	0,0	72,4
8000	0,0	242,4	0,0	60,1	0,0	60,1
3000	3000	102,4	117,9	67,6	78,6	73,1
4000	3000	126,3	111,4	62,6	74,3	67,6
5000	3000	144,6	105,6	57,3	70,4	62,2
6000	3000	158	100,3	52,2	66,9	57,1
8000	3000	177,3	92,4	43,9	61,6	48,7
3000	5000	80,2	181,7	53	72,7	65,3
4000	5000	99,7	172	49,4	68,8	60,2
5000	5000	115,3	164,8	45,7	65,9	55,8
6000	5000	124,9	155,8	41,3	62,3	50,8
8000	5000	144,2	143,4	35,7	57,4	44,0
3000	8000	55,3	258,1	36,5	64,5	56,9
4000	8000	69,8	246,7	34,6	61,7	52,6
5000	8000	81	232,4	32,1	58,1	48,1
6000	8000	92,4	221,8	30,5	55,4	44,8
8000	8000	106,5	206,1	26,4	51,5	39

Çizelge 4.36 ve 4.37'den de görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir. Çizelge 4.36'da başlangıç 1,3-fenilendiamin derişimi 3000 den 8000 mg/L 'ye çıkarıldığında, adsorplanma kapasitesinin tekli sistemde 139,4 den 242,4 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 1,3-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin 80,2 den 144,2 mg/g'a

değiştirdiği görülmektedir. Diğer 3-aminofenol ve anilin ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açısından benzer bir eğilim olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu bulgular, 1,3-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.37.** Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 1,3-fenilendiamin içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,1,3-PHED}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den,1,3-PHED}$ (mg/g)	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>1,3-PHED</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	141,6	0,0	94,4	0,0	94,4
4000	0,0	185,6	0,0	92,8	0,0	92,8
5000	0,0	222,9	0,0	89,1	0,0	89,1
6000	0,0	254,3	0,0	84,8	0,0	84,8
8000	0,0	292,4	0,0	73,1	0,0	73,1
3000	3000	117,9	102,4	78,6	67,6	73,1
4000	3000	150,6	91,4	75,3	60,4	68,9
5000	3000	181,7	80,2	72,7	53	65,3
6000	3000	209,5	70,0	69,8	46,3	62
8000	3000	258,1	55,3	64,5	36,5	56,9
3000	5000	105,6	144,6	70,4	57,3	62,2
4000	5000	136,7	130	68,4	51,5	59,0
5000	5000	164,8	115,3	65,9	45,7	55,8
6000	5000	188,8	99,2	62,9	39,3	52,2
8000	5000	232,4	81	58,1	32,1	48,1
3000	8000	92,4	177,3	61,6	43,9	48,7
4000	8000	118,6	159,1	59,3	39,4	46,0
5000	8000	143,4	144,1	57,4	35,7	44,0
6000	8000	166,1	128,2	55,4	31,8	41,9
8000	8000	206,1	106,5	51,5	26,4	39

Anilin/1,3-fenilendiamin ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri de karşılaştırıldığı zaman, bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verimlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Örneğin, ortamda 1,3-fenilendiamin bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 92,8; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 1,3-fenilendiamin bulunduğunda ise % 75,3, 68,4 ve 59,3 olduğu Çizelge 4.37’de görülmektedir.

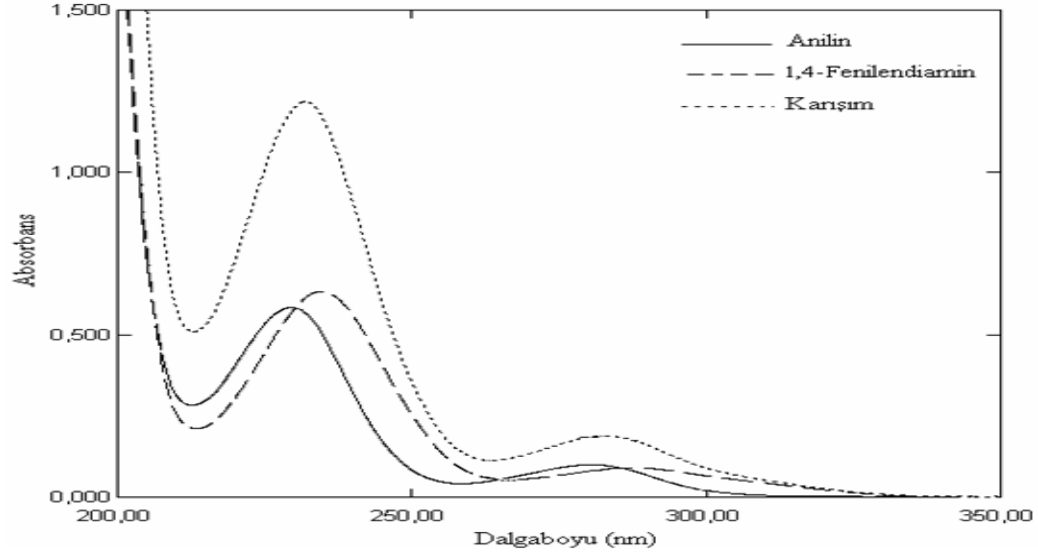
Ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 1,3-fenilendiamin'den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 83,6 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.36 ve 4.37' de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 1,3-fenilendiamin) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 55,8 dir. Bu bulgular ikili karışımında her bileşenin adsorpsiyonunun bir miktar inhibe olduğunu (antagonistik etkileşim) göstermektedir. Sonuç olarak, doğal pH de anilin/1,3-fenilendiamin ikili karışımlarındaki bileşenlerin de granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen ortalama % adsorpsiyon verim değerlerinin, anilin/1,2-fenilendiamin çalışmasından elde edilen değerlerden biraz düşük olduğu gözlenmiştir.

#### **4.8. Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar**

##### **4.8.1. Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Türev Spektroskopisi ile Analizi**

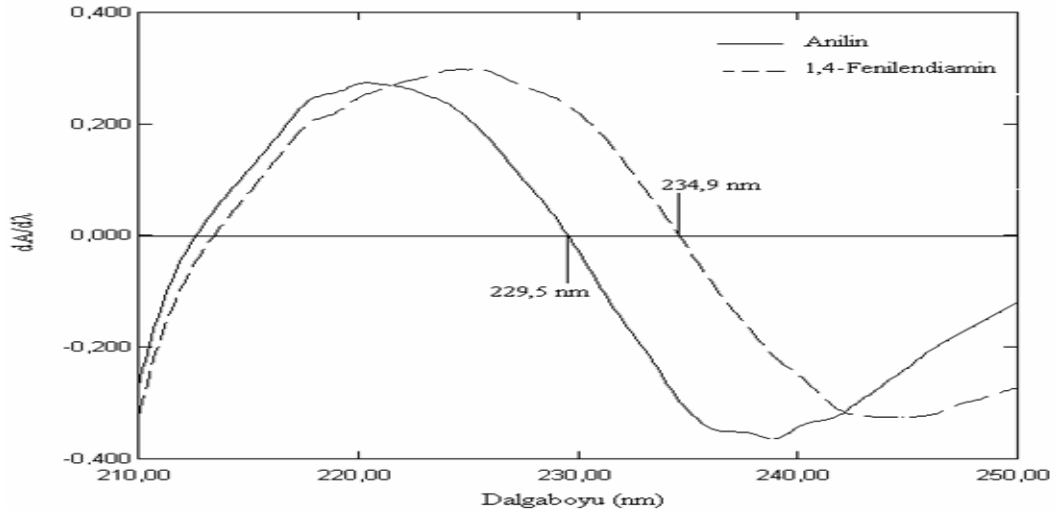
Anilin/1,3-fenilendiamin ikili karışımları ile ilgili çalışmalar tamamlandıktan sonra diğer fenilendiamin izomerlerinden 1,4-fenilendiaminin anilinle birlikte bulunduğu ikili karışımlarından analizi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Önceki çalışmada olduğu gibi anilin ve 1,4-fenilendiaminin ayrı ayrı eşit derişimli sulu çözeltileri (% 0,3- % 0,4 - % 0,5 - % 0,6 ve % 0,8 g/V) hazırlanmış ve saf suyla 400 kat seyreltilerek 200-350 nm arasında UV-VIS spektrumları alınmıştır. Ayrıca çeşitli derişimlerde benzer şekilde hazırlanan seyreltik karışımlarının da soğurum spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlar üst üste çizildiğinde (Şekil 4.68), benzer moleküler yapı ve bağ yapıları nedeniyle maksimum soğurum yaptıkları dalga boylarının birbirine çok yakın çıktığı ve soğurum eğrilerinin büyük oranda benzeştığı görülmektedir. Bu durumda, ikili karışımlarının UV-VIS spektrumları kullanılarak doğrudan analizlenebilmeleri mümkün olmadığından, ancak türev spektrofotometrisi ile analizlenebilecekleri değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.68.** Anilin ve 1,4-fenilendiaminin ayrı ayrı hacimde kütlece % 0,3 lük çözeltileri ve aynı derişimde ikili karışımının 400 kat seyreltilerek elde edilen orijinal spektrumları ve karakteristik soğurum pikleri.

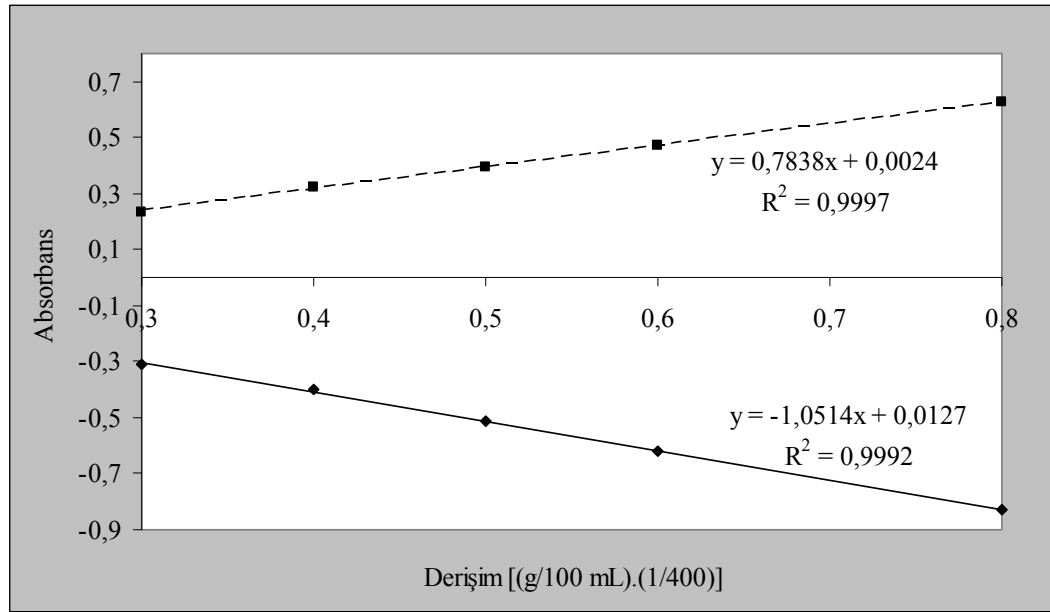
Anilin/1,4-fenilendiamin ikili karışımının analizinde hangi türev spektroskopisi yöntemi ve kaçınıcı dereceden türev eğrisinden yararlanılabileceğini görmek amacıyla seyreltik çözeltilerinden alınan spektrumlarının önce tek tek ve daha sonra ardarda 1., 2., 3. ve 4. türev eğrileri UVPC 2.0 programı ile çizilmiş ve nicel değerlendirmeler için birinci türev eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesinde “sıfırdan-kesme” türev spektrofotometrisi yöntemi kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.



**Şekil 4.69.** Hacimde kütlece % 0,3 lük anilin ve % 0,3 lük 1,4-fenilendiaminin 400 kat seyreltilerek elde edilen spektrumlarının 1. türev eğrilerinin sıfırdan kesme yöntemi ile değerlendirilmesi ( $\Delta\lambda=1$  nm ve Scaling factor=10).

Şekil 4.69’da anilin ve 1,4-fenilendiaminin spektrumlarının birinci türev eğrileri incelendiğinde; anilinin <sup>1</sup>D spektrumu 229,5 nm de sıfırdan geçerken, pozitif soğurum değerinin okunmasıyla 1,4-fenilendiamin, 1,4-fenilendiaminin <sup>1</sup>D spektrumu 234,9 nm de sıfırdan geçerken negatif soğurum değerinin okunmasıyla da anilinin tayin edilebileceği anlaşılmaktadır. Her iki bileşiğin eşit derişimlerdeki çözeltilerinden yararlanılarak belirlenen dalga boylarındaki türev soğurum değerlerinin önceden optimize edilmiş enstrümental koşullarda ( $\Delta\lambda=1$  nm ve Scaling factor=10) ölçülmesiyle her iki bileşenin ayrı ayrı kalibrasyon graikleri hazırlanabilmiş (Şekil 4.70), bu grafikler kullanılarak anilin ve 1,4-fenilendiaminin nicel analizleri yapılabilmektedir.

Literatürde anilin ve 1,4-fenilendiamin karışımlarının türev spektroskopisiyle analizi ile ilgili bir başka bir çalışmaya rastlanmadığından, analiz yöntemi üzerinde karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılamamıştır.



**Şekil 4.70.** Anilin ve 1,4-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar (Anilin için 1. türevin 234,9 nm de okunan türev soğurum değerleri, 1,4-fenilendiamin için ise 1. türevin 229,5 nm de okunan türev soğurum değerleri grafiğe alındı. ----1,4-fenilendiamin, —Anilin)

Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden hesaplanan regresyon denklemleri ile eğim ve kaymanın standart hata ve regresyonun standart sapma değerleri ise Çizelge 4.38’de görülmektedir.

**Çizelge 4.38.** Anilin ve 1,4-fenilendiamin orjinal spektrumlarının 1. türev eğrileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri için hesaplanan istatistiksel sonuçlar

	Anilin	1,4-Fenilendiamin
Regresyon Eşitlikleri	${}^1D_{234,9} = -1,0514.C + 0,0127$	${}^1D_{229,5} = 0,0024.C + 0,7838$
r	-0,9996	0,9998
SH(a)	0,0094	0,0046
SH(b)	0,0171	0,0084
SS(r)	0,0066	0,0032

Çizelge 4.38 incelendiğinde, her iki bileşen için elde edilen kalibrasyon doğrularının yüksek doğrusallığa sahip, kayması yeterince küçük ve Beer yasası ile uyumlu ölçümleri taşıdığı anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.39.** Anilin ve 1,4-fenilendiamin 1. türev sıfırdan kesme yöntemiyle ikili karışımlarından analizi sonucunda elde edilen validasyon parametreleri

Karışım No	Konulan (g/100 mL)		Bulunan (g/100 mL)		% Geri Kazanım	
	Anilin	1,4-Fend	Anilin	1,4-Fend	Anilin	1,4-Fend
1	0,30	0,30	0,31	0,30	105,6	101,2
2	0,30	0,50	0,30	0,49	102,4	99,0
3	0,30	0,80	0,32	0,79	104,8	97,9
4	0,50	0,30	0,51	0,30	103,3	103,3
5	0,50	0,50	0,52	0,50	105,2	101,5
6	0,50	0,80	0,52	0,81	104,3	102,7
7	0,80	0,30	0,81	0,30	101,4	102,2
8	0,80	0,50	0,82	0,50	102,6	101,4
9	0,80	0,80	0,80	0,81	100,9	102,3
10	0,40	0,40	0,38	0,39	97,1	97,2
				$\bar{X}$	103	101
				SS	2,55	2,10
				% BSS	2,48	2,08

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği, en az üç tekrarlı olarak hazırlanan anilin/1,4-fenilendiamin sentetik karışımlarından belirlenen dalga boylarında, bileşenlerin soğurum değerlerinin ölçülmesi ve kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplanan

ortalama yüzde geri kazanım değerleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri ile gösterilmiştir (Çizelge 4.39).

Çizelge 4.39 da; anilin için ortalama yüzde geri kazanım değeri % 102,8 olarak bulunurken, 1,4-fenilendiamin için bulunan değer % 100,9 dur. Bu dalga boylarındaki bağıl standart sapma değerleri ise anilin için % 2,49, 1,4-fenilendiamin için ise % 2,08 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre geliştirilen yöntemin her iki bileşen için iyi bir kesinlik ve doğruluk taşıdığı söylenebilir.

#### **4.8.2. Anilin/1,4 Fenilendiamin İkili Karışımlarının Yarışmalı Denge Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi**

Anilin/1,4-fenilendiamin ikili karışımlarının spektroskopik analiz çalışmaları yapıldıktan sonra, 1,5 mm çaplı GAC üzerinde aynı anda adsorplanmaları durumunda yarışmalı adsorplanma gösterip göstermeyeceklerini belirlemek üzere dar bir derişim aralığında (% 0,3 g/V ile % 0,8 g/V), bileşenlerden birinin derişimi sabit tutularak diğer bileşenin artan derişimlerine karşılık birinci türev spektrumlarından ve "sıfırdan-kesme" yönteminden yararlanılarak (Şekil 4.70) birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.40 ve 4.41).

Çizelge 4.40 ve 4.41'den görülebileceği gibi, tekli ve ikili sistemlerdeki birim adsorban kütlesi başına adsorplanan miktarlar, ortalama % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorbat derişimleri ile değişmektedir. Çizelge 4.40'da başlangıç 1,4-fenilendiamin derişimi 3000 den 8000 mg/L ye çıkarıldığında, adsorplanma kapasitesinin tekli sistemde 134,2 den 213,5 mg/g'a yükseldiği görülmektedir. Fakat aynı derişim aralığında ve 5000 mg/L başlangıç anilin derişiminde, 1,4-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin 64,6 den 105,5 mg/g'a değiştiği görülmektedir. Diğer 3-aminofenol ve anilin ikili karışımlarına bakıldığında, bulgular açısından benzer bir eğilim olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu bulgular, 1,4-fenilendiaminin adsorplanma kapasitesinin anilin varlığında azaldığını ve dolayısıyla bileşenler arasında antagonistik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.40.** 1,4-Fenilendiamin ve değişen oranlarda anilin içeren ikili karışımlarında bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,1,4-PHED}$ (mg/L)	$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$q_{den,1,4-PHED}$ (mg/g)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	%Ad <sub>1,4-PHED</sub>	%Ad <sub>Anilin</sub>	%Ad <sub>top</sub>
3000	0,0	134,2	0,0	88,6	0,0	88,6
4000	0,0	159,3	0,0	78,9	0,0	78,9
5000	0,0	178,3	0,0	70,7	0,0	70,7
6000	0,0	190,5	0,0	62,9	0,0	62,9
8000	0,0	213,5	0,0	52,9	0,0	52,9
3000	3000	83,8	130,3	55,3	86,9	71,1
4000	3000	102,4	124,2	50,7	82,8	64,5
5000	3000	116,4	117,6	46,1	78,4	58,3
6000	3000	125,9	109,6	41,6	73,1	52,1
8000	3000	132,5	101,6	32,8	67,7	42,3
3000	5000	64,6	202	42,7	80,8	66,5
4000	5000	79,8	191,6	39,5	76,7	60,2
5000	5000	90,3	181,1	35,8	72,4	54,1
6000	5000	96,4	171,6	31,9	68,6	48,6
8000	5000	105,5	158,1	26,1	63,3	40,4
3000	8000	41,9	281,8	27,7	70,5	58,8
4000	8000	51,5	268,7	25,5	67,2	53,3
5000	8000	60,1	258	23,8	64,5	48,9
6000	8000	65,6	246,5	21,7	61,6	44,5
8000	8000	73,7	231,3	18,3	57,8	38

Anilin/1,4-fenilendiamin ikili karışımlarında, bileşenler arasındaki antagonistik etkileşimi daha iyi görebilmek için tekli ve ikili sistemlerdeki ortalama % adsorpsiyon ve toplam % adsorpsiyon verim değerleri de karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalara göre, bileşenlerin ikili sistemlerdeki % adsorpsiyon verim değerlerinin tekli sistemdeki verim değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, ortamda 3-aminofenol bulunmadığı durumda 4000 mg/L başlangıç derişimindeki anilin için ortalama % adsorpsiyon veriminin % 92,8; ortamda 3000, 5000 ve 8000 mg/L derişiminde 1,4-fenilendiamin bulunduğu ise % 83,6, 75,3 ve 65,4 olduğu Çizelge 4.41 de görülmektedir.

Ayrıca, ikili sistemlerdeki toplam adsorpsiyon verim değerlerinin, tekli sistemlerde bileşenlerin derişimlerinden yararlanılarak hesaplanan toplam verim değerlerinden küçük olduğu bulunmuştur. Örneğin, 5000 mg/L anilin ve 5000 mg/L 1,4-fenilendiamin'den oluşan 10000 mg/L başlangıç toplam madde derişimi için Eşitlik

2.5 kullanılarak hesaplanan toplam % adsorpsiyon veriminin % 79,9 olması gerekir. Ancak Çizelge 4.40 ve 4.41’de görüldüğü gibi toplam 10000 mg/L lik (5000 mg/L anilin + 5000 mg/L 1,4-fenilendiamin) karışım için deneysel olarak bulunan değer % 54,1 dir. Bu bulgular, ikili karışımda her bileşenin adsorpsiyonunun diğeri tarafından bir azaltıldığını göstermektedir. Sonuç olarak, doğal pH de anilin/1,4-fenilendiamin ikili karışımlarındaki bileşenlerin de granüler aktif karbon yüzeyindeki aktif merkezler için yarıştığı söylenebilir. Ayrıca diğ er çalışmalarda anilin/fenilendiamin ikili karışımlarındaki 1,2-fenilendiamin ve 1,3-fenilendiaminin adsorplanma miktarları ile karşılaştırıldığında, 1,4-fenilendiamin bileşiğinin daha az adsorplandığı görülmektedir.

**Çizelge 4.41.** Anilinin yanı sıra değişen oranlarda 1,4-fenilendiamin içeren ikili karışımlarda bileşenlerin denge adsorplanma miktarları, % adsorpsiyon verimleri ve toplam % adsorpsiyon verimleri

$C_{0,Anilin}$ (mg/L)	$C_{0,1,4-PHED}$ (mg/L)	$q_{den,Anilin}$ (mg/g)	$q_{den1,4-PHED}$ (mg/g)	$\%Ad_{Anilin}$	$\%Ad_{1,4-PHED}$	$\%Ad_{top}$
3000	0,0	141,6	0,0	94,4	0,0	94,4
4000	0,0	185,6	0,0	92,8	0,0	92,8
5000	0,0	222,9	0,0	89,1	0,0	89,1
6000	0,0	254,3	0,0	84,8	0,0	84,8
8000	0,0	292,4	0,0	73,1	0,0	73,1
3000	3000	130,3	83,8	86,9	55,3	71,1
4000	3000	167,2	74,1	83,6	49	68,8
5000	3000	202	64,6	80,8	42,7	66,5
6000	3000	229,4	55	76,5	36,3	63,1
8000	3000	281,8	41,9	70,5	27,7	58,8
3000	5000	117,6	116,4	78,4	46,1	58,3
4000	5000	150,5	104	75,3	41,2	56,3
5000	5000	181,1	90,3	72,4	35,8	54,1
6000	5000	209,1	78	69,7	31	52,1
8000	5000	258	60,1	64,5	23,8	48,9
3000	8000	101,6	132,5	67,7	32,8	42,3
4000	8000	130,8	118,5	65,4	29,4	41,4
5000	8000	158,1	105,5	63,3	26,1	40,4
6000	8000	185,6	93,4	61,9	23,1	39,7
8000	8000	231,3	73,7	57,8	18,3	38

#### 4.9. Kimya Eğitimiinde Kullanılmak Üzere “Yarıřmalđ Adsorpsiyon Canlandırma (Animasyon) Programının” Geliştirilmesi

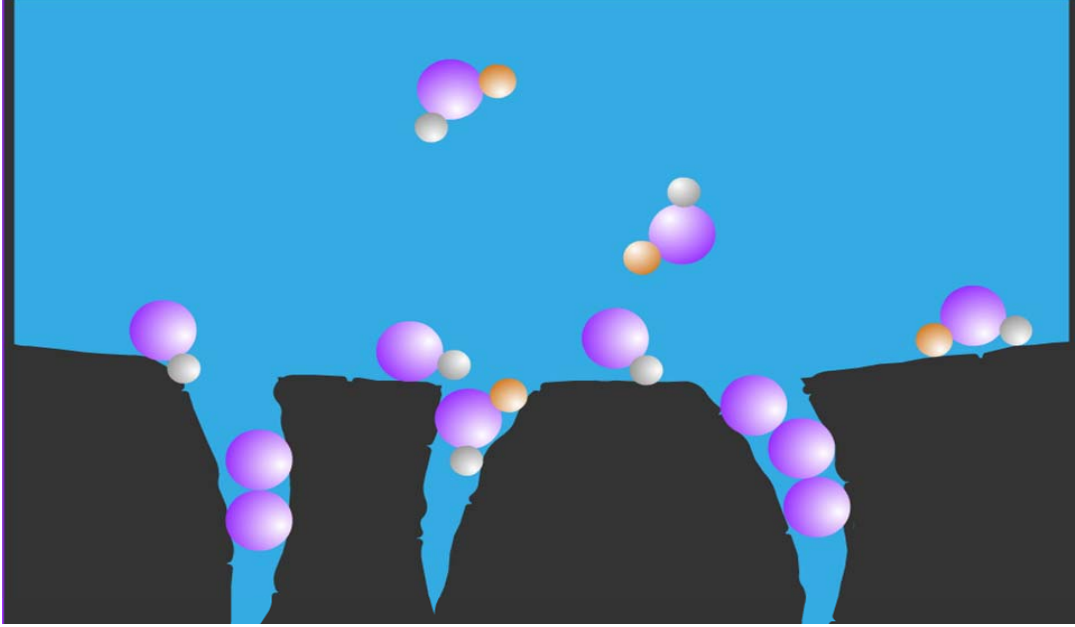
Kimya eğitimi sırasında kuramsal temelleri ve endüstriyel-analitik önemi yeterince işlenemeyen adsorpsiyon konusunun önemli bir alt başlığını oluşturan yarıřmalđ adsorpsiyon olgusunun, diğer pek çok heterojen süreç gibi göz önüne getirilmesi ve anlaşılması zor bir işleyişe sahip olması nedeniyle hareketli ve renkli canlandırma sunumlarla desteklenerek anlatılması için kısa bir animasyon programı hazırlandı. Hazırlan bu program, bilgisayar ekranında doğrudan çalıştırılabileceği gibi internet ortamına yüklenerek veya CD ve DVD gibi kayıt ortamlarına aktararak çalıştırılabilme özelliğine de sahiptir. Programın hazırlanması sırasında, yarıřmalđ adsorpsiyon sürecinde moleküler düzeyde gerçekleşen olayların gerçeğe olabildiğince yakın bir biçimde görselleştirilmesine dikkat edildi.

şekil 4.71 de hazırlanan programın bilgisayar ekranındaki ilk görüntüsünden kısa bir kesit görölmektedir. şekilde adsorpsiyon hücresinin alt kısmındaki koyu kısım adsorban maddeyi üstteki mavi renkli kısım ise çözeltiyi göstermektedir. Çözeltide adsorplanan iki farklı maddeye ait olduğunu düşünmemize yardımcı olacak çok sayıda adsorbat molekölü (pembe-turuncu-beyaz renkli) ve siyah adsorban parçacıkları görölmektedir.



şekil 4.71. Animasyon programının ilk sayfası

Şekil 4.71 de adsorpsiyon hücresinin orta kısmında görülen büyük siyah adsorban parçasına bilgisayar imleci ile tıklandığında Şekil 4.72 karşımıza gelmektedir. Burada, farklı adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunmak için birbirleriyle yarışmaları canlandırılmıştır.

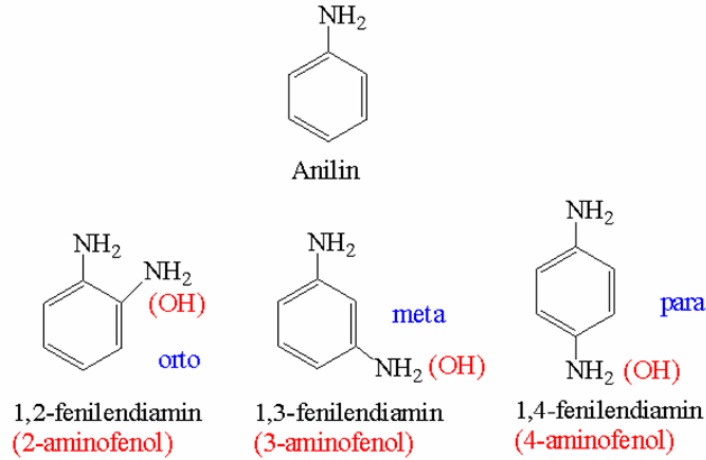


Şekil 4.72. Animasyon programında adsorbe olmak için yarışmanın canlandırılması

Bilgisayarlarda hareketli canlandırma sunumları için yararlanılan **Macromedia Flash MX 2004** yazılımı kullanılarak hazırlanan bu program, konu ile ilgili gerekli açıklamaların yapılabilmesi için istenilen aşamada durdurulabilmektedir. Bu canlandırılmalı sunumun, lisans eğitimi sırasında üzerinde yeterince durulmadığı için iyi kavranmayan adsorpsiyon sürecinin, özellikle çok bileşenli çözeltiler içerisinde yürüyüşünün göz önüne getirilmesi için yararlı olabileceği düşünülmektedir. Kısa sürede kullanımı öğrenilerek amatörce hazırlanmış olan bu canlandırma programının, ileride görsel özelliğinin artırılıp derslerde kullanılarak etkinliğinin araştırılması planlanmaktadır.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, aynı işkolundan gelen veya organize sanayi bölgelerindeki atık sularda yan yana bulunması kaçınılmaz olan ve moleküler spektrumları büyük benzerlik gösteren anilin ve bazı aromatik amin türevlerinin (Şekil 5.1 ) çözeltilerinden tek başına ve ikili karışımlar halinde iken spektroskopik analiz koşulları araştırılmıştır. Spektroskopik analiz koşulları belirlenen bu maddelerin ayrıca, tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyonları ve ikili karışımlar halinde iken yarışmalı adsorplanma süreçleri incelenmiş, bu süreçleri etkileyebilecek analitik parametrelerin etkisi belirlenmeye çalışılarak çözelti ortamında dengede kalan türlerin analizleri yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon denge verilerinin hangi modele uyduğu gösterilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmaların dışında, kimya eğitimi sırasında kuramsal temelleri ve endüstriyel-analitik önemi yeterince işlenemeyen yarışmalı adsorpsiyon konusunun hareketli ve görsel öğelerle desteklenerek bir eğitim programında daha iyi anlaşılır şekilde aktarılmasına katkıda bulunmak amacıyla bir animasyon hazırlama yazılımı kullanılarak hareketli ve renkli bir canlandırma sunumu hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan anilin bileşiği ve bazı aromatik amin türevleri

Çalışılan bileşiklerinin tümünün spektroskopik analizleri, tek başlarına iken ve ikili karışım halindeyken büyük bir doğruluk derecesi taşıyacak şekilde, kalibrasyon grafiği hazırlama yöntemiyle yapılabilmektedir. Genellikle UV alanda oldukça dar bir bölgede, bileşenler için spesifik bir soğurum piki elde edildiği durumlarda doğrudan UV soğurumlarından, bunun olanaklı olmadığı çoğu durumda ise türev eğrileri yardımıyla hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden yararlanılmıştır. İncelenen bileşiklerin nicel

analizlerinde yararlanılan spektroskopik çalışma koşulları, aşağıdaki çizelgede topluca gösterilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Anilin ve türevlerinin tek başına ve karışımlarından spektroskopik analizlenme koşulları

<b>Bileşik</b>	<b>Analizlenme Koşulu</b>
Anilin (doğal pH'inde tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $229,6 \pm 0,2$ nm ve $280,6 \pm 0,2$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (pH=1 de tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boyunda ( $202,5 \pm 0,2$ nm) ölçülen ölçülen soğurum değerlerinden
3-Aminofenol (doğal pH'inde tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $230,4 \pm 0,2$ nm ve $281,6 \pm 0,2$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
3-Aminofenol (pH=1 de tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $217,0 \pm 0,1$ nm ve $270,5 \pm 0,1$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
2-Aminofenol (pH=1 de tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $209,5 \pm 0,2$ nm ve $270,1 \pm 0,1$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
4-Aminofenol (pH=1 de tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $218,1 \pm 0,1$ nm ve $272,3 \pm 0,1$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
1,2-Fenilendiamin (doğal pH'inde tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boyunda ( $288,9 \pm 0,1$ nm) ölçülen ölçülen soğurum değerlerinden
1,3-Fenilendiamin (doğal pH'inde tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boyunda ( $288,8 \pm 0,1$ nm) ölçülen ölçülen soğurum değerlerinden
1,4-Fenilendiamin (doğal pH'inde tek başına)	UV bölgedeki karakteristik dalga boylarında ( $234,6 \pm 0,2$ nm ve $288,0 \pm 0,2$ nm) ölçülen soğurum değerlerinden
<b>Karışımındaki Bileşenler</b>	<b>Analizlenme Koşulu</b>
Anilin (2-aminofenol ile karışımında) pH=1 de	1. türev eğrisinden $209,7$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (3-aminofenol ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $224,8$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (3-aminofenol ile karışımında) pH=1 de	1. türev eğrisinden $203,2$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kestirme yöntemiyle
Anilin (4-aminofenol ile karışımında) pH=1 de	3. türev eğrisinden $205,5$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (1,2-fenilendiamin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $289$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (1,3-fenilendiamin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $289,1$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
Anilin (1,4-fenilendiamin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $234,9$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
2-Aminofenol (Anilin ile karışımında) pH=1 de	UV bölgede $270$ nm spesifik dalga boyunda ölçülen soğurum değerlerinden
3-Aminofenol (Anilin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $212,2$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
3-Aminofenol (Anilin ile karışımında) pH=1 de	1. türev eğrisinden $280,8$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
4-Aminofenol (Anilin ile karışımında) pH=1 de	UV bölgede $272,3$ nm spesifik dalga boyunda ölçülen soğurum değerlerinden
1,2-Fenilendiamin (Anilin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $280,4$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
1,3-Fenilendiamin (Anilin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $280,4$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden
1,4-Fenilendiamin (Anilin ile karışımında) doğal pH'inde	1. türev eğrisinden $229,5$ nm ye karşılık gelen sıfırdan kesme yöntemiyle ölçülen soğurum değerlerinden

Görüldüğü gibi, anilin bileşiğinin karışım içerisindeki analizi için genellikle spektrumların birinci türev eğrisinden yararlanılması yeterli olurken, 4-aminofenol ile karışımında üçüncü türev eğrisinin alınması gerekmiştir. Anilin türevlerinin karışım içerisindeki nicel analizlerinde, yine genellikle spektrumların birinci türev eğrisinden yararlanılması yeterli olurken, anilin/2-aminofenol ve anilin/4-aminofenol karışımlarında; karışımdaki aminofenollerin analizlenmesi, orjinal spektrumların UV bölgedeki spesifik soğurumlarının ölçülmesiyle mümkün olmuştur.

Çalışmanın tamamında birbirine çok yakın moleküler karakterdeki bileşiklerin, beklenebileceği gibi çok benzer nitelikteki spektrumları (çoğu durumda büyük ölçüde çakışmış soğurum pikleri), spektrofotometre ile doğrudan analizlerini olanaksız hale getirmekteyse de spektrumlarının birinci türevleri ve “sıfırdan-kesme” yöntemi kullanılarak bu karışımların büyük bir doğrulukla analizlerini yapmak mümkün olabilmektedir. Yapılan tüm analizler için çalışma parametreleri deneysel olarak belirlenmiştir. Çoğunlukla bu karışımların türev spektrometrik analizlerine ilişkin hiç bir literatür bilgisi olmadığı için önerilen analiz yöntemleri tamamen orijinaldir. Önerilen tüm analiz koşullarına ilişkin geri kazanım ve validasyon testleri yapılmıştır. Gene bu nedenle önceden ortaya konan yöntemler olmadığı için validasyon karşılaştırmaları yapılamamıştır. Nispeten çok daha yüksek yatırım ve birim analiz maliyetine yol açan kromatografik yöntemlerine alternatif olarak, birbirine yakın yapıda olup doğrudan analizlenmelerine imkan vermeyen karışımlar içerisindeki bileşenlerin nicel analizinde, türev spektroskopik analizlere daha çok yer verilmesinin yararlı olacağı ortaya çıkmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında, aminofenollerin pH 1 de sulu çözeltilerinde tek başlarına iken GAC üzerinde aniline oranla daha yüksek miktarlarda ve daha yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip olacak şekilde adsorplandığı görülmüştür. Adsorplanan miktarlardaki değişim, bileşiklerin MA artışı ile ( $109/93 = 1,172$ ) açıklanabilir olmaktan uzak bulunmuştur. Adsorplanan maddenin kütlesi değil de molekül sayısı göz önüne alındığında, içlerinde yalnızca 2-aminofenolün daha az oranda adsorplandığı görülmüştür. 3-Aminofenolün ise pH 1 de aniline oranla daha yüksek oranda adsorplanmasına karşın, doğal pH sinde adsorplanma yüzdesinin daha düşük olması dikkat çekici bulunmuştur.

Fenil halkasına bağlanan – OH grubunun pozisyonu *meta* pozisyonunda iken en yüksek adsorpsiyon miktarı ve oranına yol açtığı, sıralamanın ise *p*- > *m*- > *o*- şeklinde olduğu görülmüştür.

Anilin bileşiğine amfoterik özellik kazandıran ve elektron çekici özellikteki – OH grubu, *orto* pozisyonu dışında, bileşiğin GAC üzerindeki adsorpsiyonun arttırmıştır.

Anilin bileşiğinin aminofenoller ile pH 1 de bir arada buldukları ikili karışımlarında aminofenollere oranla daha az miktarlarda adsorplanıyor olması dikkat çekici bulunmuştur. Anilin, aminofenoller için inhibitif etki gösterirken, aminofenoller, anilin bileşiğinin adsorpsiyonunu daha yüksek oranda inhibe etmişlerdir.

Aminofenol bileşiklerinin aksine, fenilendiamin bileşiklerinin fenil halkasına elektronca zenginlik kazandırdığı bilinmektedir. Buna bağlı olarak sulu çözeltilerindeki doğal pH lerinde aniline oranla hem net kütleli miktarlar hem de tanecik sayıları cinsinden daha az adsorplandıkları belirlenmiştir. Anilindeki fenil halkasına bağlanan ikinci – NH<sub>2</sub> grubunun pozisyonunun adsorpsiyonu azaltıcı etkisi, *p*- > *m*- > *o*- şeklinde olmuştur.

Hem aminofenoller, hem de fenilendiaminler için elde edilen bu deneysel sonuçlar, çalışılan tüm derişimlerde paralel değişim gösterdiğinden, bu bilginin rastgele bir bilgi olmadığı, molekülün elektrostatik yapısından kaynaklanan sistematik bir bilgi olduğu düşünölmüştür. Anilin ve 3-aminofenölün hem doğal hem de pH 1 koşullarındaki adsorplanan miktarları (mg/g GAC) karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun asidik koşullarda daha az gerçekleştiği, anilinin adsorpsiyonunun en düşük derişimde (% 0,3 g/V) % 62,7 oranında azaldığı, yüksek derişimde ise (% 0,8 g/V) adsorpsiyondaki azalmanın daha fazla olduğu (%73,3) görölmüştür. 3-Aminofenöl için de benzer bir davranış gözlenirken, anilinden farklı olarak adsorpsiyondaki azalış oranında çok fazla bir farklılaşma olmadığı (en düşük derişimde % 53,6 azalma, en yüksek derişimde % 59,6 azalma) görölmüştür.

İkili karışımlarında anilin ile birlikte bulunan fenilendiaminlerin, anilinin adsorpsiyonu üzerine antagonistik etkisi incelendiğinde, tüm derişim aralığında 1,3-fenilendiamin bileşiğinin en yüksek etkiyi gösterdiğini, buna bağlı olarak fenil halkasına bağlanan ikinci – NH<sub>2</sub> grubunun anilinin adsorpsiyonunu azaltıcı etkisinin *m*- > *o*- > *p*- pozisyonlarında olduğu görölmüştür. Bu durum, bileşiklerin tek başlarına buldukları sulu çözeltilerinden adsorplanabilme miktar ve yüzdeleri ile ters düşmüştür. Aslında GAC üzerinde aynı derişimde daha yüksek oranda adsorplanan 1,2-fenilendiaminin, anilin ile daha çok rekabet ederek onun adsorpsiyonunu azaltması 1,3-fenilendiaminin ise daha az etkilemesi beklenirken, bunun tersi gerçekleşmiştir. 1,4-Fenilendiamin ise tek başına bulunduğu ortamdan adsorplanma miktar ve yüzdesinden

de beklenebileceği gibi anilin adsorpsiyonu üzerinde en düşük antagonistik etkiyi göstermiştir.

İkili karışımlarında anilin ile bir arada bulunan aminofenollerin, anilinin adsorpsiyonu üzerinde antagonistik etkileri incelendiği zaman, 4-aminofenolün yapısında *p*- pozisyonundaki – OH grubunun daha etkili olduğu görülmüştür. Çalışılan derişim aralığındaki tüm derişimlerde – OH grubunun pozisyonunun etkisi *p*- > *m*- > *o*- şeklinde sıralandığı gözlenmiştir. Bu sıralamanın, aminofenollerin tek başlarına iken soğurulan miktarlarından belirlenen sıralama ile de uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, anilinin fenil halkasına bağlanan fonksiyonel grupların etkisini, iki farklı pH de çalışıldığı için doğrudan karşılaştırmak mümkün olmasa da, anilinin adsorplanan miktarındaki % azalma cinsinden karşılaştırarak incelemek mümkün olduğundan; *o*- pozisyonuna bağlanan –OH grubu (2-aminofenol) derişimine bağlı olarak % 0,3 (g/V) lik çözeltisinden anilin adsorpsiyonunu % 35,3 den % 14,6 ya kadar düşürebilmekte iken (pH=1), aynı yere –NH<sub>2</sub> grubunun bağlanması (1,2 fenilendiamin) adsorpsiyonu % 94,4 den % 64,3 e kadar düşürebilmiştir. Yani –OH grubuna sahip bileşik, en yüksek derişiminde anilin adsorpsiyonu yarıdan daha fazla azaltabilirken, –NH<sub>2</sub> grubunun aynı derişimdeki etkisi, anilin adsorpsiyonunu ancak % 30 kadar azaltabilmiştir. % 0,8 (g/V) lik anilin içeren ikili karışımlarda da buna paralel deneysel sonuçlar elde edildiğinden genel olarak –OH grubunun etkisi, *o*-pozisyonunda fenil grubuna bağlı fonksiyonel gruba sahip anilin türevleri ile kıyaslandığında, –OH grubunun –NH<sub>2</sub> grubuna oranla iki kat daha antagonistik etki gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Benzer karşılaştırma *m*- pozisyonuna bağlı fonksiyonel gruplar için de yapılmış, 3-aminofenol derişimine bağlı olarak % 0,3 (g/V) lik anilinin adsorpsiyonunun; % 35,3 den % 14,7 ye kadar, % 0,8 (g/V) lik anilinin adsorpsiyonunu ise % 19,6 dan % 8,7 ye düşmesine neden olmuş, yani anilin adsorpsiyonunu yarısının altına düşürebilmekte iken, 1,3-fenilendiamin ile birlikte bulunan anilinin adsorpsiyonu ancak 1/3 oranında azalmıştır. *p*-pozisyonunda da benzer oranlar ortaya çıktığından her üç pozisyon için de –OH grubunun –NH<sub>2</sub> grubuna oranla çok daha fazla antagonistik etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyondaki bu yarışma sürecini diğer açıdan, yani anilinin diğer bileşiklerin adsorpsiyonlarını etkileme oranları açısından da değerlendirmek mümkündür.

Bilimsel çalışmalarda amacı ortaya konmamış bilimsel bilgi ve bulgu üretmek yerine, sistematik bilgi ve sonuç üretmeye yönelik çalışmalar yapmanın, kaynak ve enerji israfının önlenmesi açısından önemli olduğunun ifade edildiği bu süreçte, benzen

halkasındaki anilin grubuna komşuluğu bulunan fonksiyonel grupların, anilin bileşiğinin GAC üzerindeki etkisinin sistematik bir bilgi haline getirilmeye çalışıldığı çalışmamız, benzer moleküler yapılarla sürdürülmeye çalışılacak, yararlı bilgiye dönüştürülmek için gayret gösterilecektir. Ayrıca, doktora tezinden elde edilen deneysel bulguların en kısa sürede uluslararası dergilerde yayınlanarak literatürde yer alması sağlanacaktır.

Öneriler olarak; çalışmada kullanılan tüm maddelerin sıfırda-kesme yönteminden farklı diğer türev spektroskopik yöntemlerle analizleri araştırılabilir, tayin sınırları ve nicel olarak belirlenebilme sınırları çalışılabilir. Ayrıca model ve gerçek atıksularda farklı adsorban materyaller üzerindeki adsorpsiyon karakteristikleri araştırılabilir.

Tez kapsamında kimya eğitiminde yarışmalı adsorpsiyon olgusunun daha iyi anlaşılması için hazırlanan animasyon programı daha da geliştirilerek, derslerdeki etkililiğinin araştırılabileceği yarı-deneysel çalışmalar düzenlenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] J. Pires, M. Bestilleiro, M.P. and A. Gil, “*Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures*”, **Separation and Purification Technology**, 61:2 (2008) 161-167.
- [2] J. Penfold, I. Tucker, J. Petkov, and R.K. Thomas, “*Surfactant Adsorption onto Cellulose Surfaces*”, **Langmuir**, 23:16 (2007) 8357-8364.
- [3] J. Li, S. Liu, X. Mao, P. Gao and Z. Yan, “*Trace determination of rare earths by adsorption voltammetry at a carbon paste electrode*”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 561 (2004) 137-142.
- [4] M. Seredych and A. Gierak, “*Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons*”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 245:1-3 (2004) 61-67.
- [5] B. Senger, J.-C. Voegel and P. Schaaf, “*Irreversible adsorption of colloidal particles on solid substrates*”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 165:1-3 (2000) 255-285.
- [6] S.K. Behera, J.-H. Kim, X. Guo and H.-S. Park, “*Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon*”, **Journal of Hazardous Materials**, 153:3 (2008) 1207-1214.
- [7] A. Itadani, M. Tanaka, T. Abe, H. Taguchi and M. Nagao, “*Al-pillared montmorillonite clay minerals: Low-pressure CO adsorption at room temperature*”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 313:2 (2007) 747-750.
- [8] C.-H. Weng and Y.-F. Pan, “*Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash*”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 274:1-3 (2006) 154-162.
- [9] S.K. Das, J. Bhowal, A.R. Das and A.K. Guha, “*Adsorption Behavior of Rhodamine B on Rhizopus oryzae Biomass*”, **Langmuir**, 22:17 (2006) 7265 - 7272.
- [10] C.-T. Hsieh & H. Teng, “*Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions*”, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 75:11 (2000) 1066 – 1072.
- [11] C.A. Coles and R.N. Yong, “*Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments*”, **Engineering Geology**, 85:1-2 (2006) 19-25.
- [12] K.V. Kumar, “*Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel*”, **Dyes and Pigments**, 74:3 (2007) 595-597.
- [13] S. Li & N. Deng, “*Separation and preconcentration of Se(IV)/Se(VI) species by selective adsorption onto nanometer-sized titanium dioxide and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry*”, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 374:7-8 (2002) 1341-1345.
- [14] U. Divrikili, M. Soylak and L. Elci, “*Separation and enrichment of gallium(III) as 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR) complex by solid phase extraction on amberlite XAD-4 adsorption resin*”, **Analytical Letters**, 36:4 (2003) 839-852.
- [15] J. QU, “*Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review*”, **Journal of Environmental Sciences**, 20:1 (2008) 1-13.
- [16] L.R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography-The Separation of Nonionic Organic Compounds (Chromatographic Science, Volume 3)*. **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1968.

- [17] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. Third Edition, **John Wiley & Sons Inc.**, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [18] Y.P. Ting, I.G. Prince and F. Lawson, "Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation", **Biotechnology and Bioengineering**, 37 (1991) 445-455.
- [19] Z. Aksu and I.A. Isoglu, "Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling", **Chemical Engineering Journal**, 127:1-3 (2007) 177-188.
- [20] V.M. Gun'ko, "Competitive adsorption", **Theoretical and Experimental Chemistry**, 43: 3 (2007) 139-183.
- [21] J.Ř. Čermáková, A. Marković, P. Uchytíl and A. Seidel-Morgenstern, "Single component and competitive adsorption of propane, carbon dioxide and butane on Vycor glass", **Chemical Engineering Science**, 63:6 (2008) 1586-1601.
- [22] A.H. Sulaymon and K.W. Ahmed, "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column", **Environmental Science and Technology**, 42:2 (2008) 392-397.
- [23] B. Xiao and K. M. Thomas "Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon", **Langmuir**, 20: 11 (2004) 4566-4578.
- [24] G. Talsky, L. Mayring and H. Kreuzer, "High Resolution, Higher-Order UV/VIS Derivative Spectrophotometry", **Angew Chem (Int Ed Engl)**, 17:11 (1978) 785-799.
- [25] G. Talsky, *Derivative Spectrophotometry: Low and Higher Order*. **VCH Publishers, Inc.**, New York, NY (USA), 1994.
- [26] F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. **Prentice Hall, Inc.**, New Jersey, USA, 1997, p. 21
- [27] A. Mizuike, *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*. **Springer-Verlag**, Berlin Heidelberg, New York, 1983.
- [28] A. Mizuike, "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis. Present Status and Future Prospects", **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 319:4 (1984) 415-417.
- [29] R. Lobiński and Z. Marczenko In: D. Barceló, Editor, *Spectrochemical Trace Analysis for Metals & Metalloids: Chapter 3. Separation and Preconcentration*. **Elsevier Science**, Amsterdam, The Netherlands, 1996, p.17.
- [30] Y.A. Zolotov, *Preconcentration in Inorganic Trace Analysis*, **Pure & Applied Chemistry**, 50 (1978), 129-148.
- [31] E. Erdik, M. Obalı, N. Yüksekışık ve T. Pekel, *Denel Organik Kimya*. Genişletilmiş 4. Baskı, **Gazi Kitabevi**, 2007, s.77.
- [32] E.W. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*. **McGraw-Hill Book Company, Inc.**, 1963, USA.
- [33] C.E. Meloan, *Chemical Separations: Principles, Techniques and Experiments*. **John Wiley & Sons Inc.**, New York. USA, 1999, 21-71.
- [34] D. Barcelo and M.-C. Hennion, *Trace Determination of Pesticides and Their Degradation Products in Water*. **Elsevier Science B.V.**, Second Edition, Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- [35] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler and S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. **Brooks/Cole-Thomson Learning Inc.**, 8th Edition, Canada, 2004.
- [36] J.R. Garbarino & H.E. Taylor, *Trace Analysis*. **Academic Press**, Vol. 4, (Ed. By J.F. Lawrence), Orlando FL, 1985, p.227.

- [37] J. Mincezweski, J. Chwastowska and R. Dybesynski, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*. **Ellis Horwood Ltd.**, New York, 1982, p.543.
- [38] J.R. Stec and J. Richard, "Preconcentration of Trace Elements in Aqueous Solutions by Reverse Osmosis" PhD Thesis, University of Missouri, Columbia, 1987, p.15-17.
- [39] A. Dimmler and O.P. Strausz, "Enrichment of polycyclic terpenoid, saturated hydrocarbons from petroleum by adsorption on zeolite NaX", **Journal of Chromatography A**, 270 (1983) 219-225.
- [40] I. Csiky, "Trace enrichment and separation of cholesterol oxidation products by adsorption high-performance liquid chromatography", **Journal of Chromatography A**, 241:2 (1982) 381-389.
- [41] H. Sakamoto, J. Ishikawa, M.K. Doi and H. Wada, "Adsorption and concentration of silver ion with polymer-supported polythiazalkane resins", **Reactive and Functional Polymers**, 55:3 (2003) 299-310.
- [42] A.G.S. Prado and C. Airoidi, "Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", **Analytica Chimica Acta**, 432:2 (2001) 201-211.
- [43] Md.N. Amin, S. Kaneco, Y. Nakano, H. Katsumata, T. Suzuki and K. Ohta, "Preconcentration of trace lead by adsorption onto a tantalum wire for electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with a tungsten tube atomizer", **Microchemical Journal**, 86:1 (2007) 89-93.
- [44] M. Yu, W. Tian, D. Sun, W. Shen, G. Wang and N. Xu, "Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber", **Analytica Chimica Acta**, 428:2 (2001) 209-218.
- [45] A.P. dos Anjos, L. Cornejo-Ponce, S. Cadore and N. Baccan, "Determination of manganese by flame atomic absorption spectrometry after its adsorption onto naphthalene modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)", **Talanta**, 71:3 (2007) 1252-1256.
- [46] I.D. Wilson, Editor-in-Chief, *Encyclopedia of Separation Science*. **Academic Press**, UK, 2000.
- [47] T. Gündüz, *İnstrumental Analiz*. Genişletilmiş 6. Baskı, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 2002.
- [48] F.W. Fifield and D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. **Blackwell Science Ltd**, UK, 2000.
- [49] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis*. **John Wiley & Sons Ltd**, UK, 2007.
- [50] P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Second Edition, **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1996.
- [51] ASTM Book of Standards (Print and CD-ROM) Volume 11.07, Atmospheric Analysis "D1356-05 Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres", 2007.
- [52] U.S. Environmental Protection Agency, "Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide." 2nd ed., EPA/542/13-94/013, **U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response**. Washington, DC, 1995.
- [53] T.P. Sullivan, "Thermal desorption: The basics", **Chemical Engineering Progress**, 95:10 (1999) 49-55.
- [54] A. Dabrowski, Editor, *Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection Vol.1 Applications in Industry*. **Elsevier Science B.V.**, Amsterdam, The Netherlands, 1999.

- [55] J. Rouquerol, F. Rouquerol and K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. **Academic Press**, 1st edition, 1999.
- [56] J. Keller and R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria*. **Springer Science & Bussiness Media Inc.**, 2005.
- [57] B.E. Bent, "Adsorption", in AccessScience@McGraw-Hill, <http://www.accessscience.com>, DOI 10.1036/1097-8542.012100
- [58] A. Dabrowski, "Adsorption-from theory to practice", **Advances in Colloid and Interface Science**, 93 (2001) 135-224.
- [59] E. Geller, Managing Editor, *McGraw Hill Concise Encyclopedia of Science & Technology*. **The McGraw-Hill Companies, Inc.**, Fifth Edition, 2004.
- [60] C.T. Chiou, *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. **John Wiley & Sons, Inc.**, New Jersey, 2002.
- [61] L.K. Wang, Y.-T. Hung and N.K. Shammash *Physicochemical Treatment Processes. Volume 3. Handbook of Environmental Engineering*. **Humana Press Inc.**, New Jersey, 2005.
- [62] S. Lowell and J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*. **Chapman and Hall**, Second Edition, Great Britain, 1984.
- [63] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, **Taylor & Francis Group, LLC**, 2005.
- [64] F. Gönen and Z. Aksu, "A comparative adsorption/biosorption of phenol to granular acitvated carbon and immobilized activated sludge in a continuous packed bed reactor", **Chemical Engineering Communications**, 190 (2003) 763-778.
- [65] I. D. Morrison, "Ross's rule: Sydney Ross and the phase diagram", **Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects**, 118:3, (1996) 257-261.
- [66] A. Krishnan, C.A. Siedlecki, and E.A. Vogler, "Traube-Rule Interpretation of Protein Adsorption at the Liquid-Vapor Interface", **Langmuir**, 19:24, (2003) 10352, 2003.
- [67] J.N. Jones and G.D. Miller, "Adsorption of selected organic contaminants onto possible well casing materials" *Ground-water Contamination: Field Methods*, ASTM STP 963, A.G. Collins and A.I. Johnson, Eds., **American Society for Testing Materials**, Philadelphia, (1988) 185-198.
- [68] N.P. Cheremisinoff, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. **Butterworth-Heinemann Publications**, USA, 2002.
- [69] R. Calvet, *Adsorption of Organic Chemicals in Soils*. **Environmental Health Perspectives**, 83, (1989) 145-177.
- [70] D. Xu, X. Zhou and X. Wang, "Adsorption and desorption of Ni<sup>2+</sup> on Na montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences" **Applied Clay Science** 39 :3-4, (2008) 133-141.
- [71] S.D. Faust and O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*. **CRC Press**, Second Edition, 1998.
- [72] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. **CRC Press**, 1st Edition, 1998.
- [73] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas, "The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon" **Journal of Colloid and Interface Science**, 55 (1976) 329-341.
- [74] Y.S. Ho, D.A.J. Wase and C.F. Forster, "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat", **Environmental Technology**, 17 (1996) 71-77.

- [75] B. Al Duri, *Adsorption modelling and mass transfer*. In: McKay G, Editor. "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters". **CRC Press**, (1996) 133-172.
- [76] V.C. Srivastava, I.D. Mall and I.M. Mishra, "Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash", **Chemical Engineering Journal**, 117 (2006) 79-91.
- [77] Ü. Açıkel, E. Kabasakal, S. Tezer and Z. Aksu, "Individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge", **Chemical Engineering Journal**, 191 (2004) 1589-1605.
- [78] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*. **John Wiley & Sons, Inc.**, Third Edition, New Jersey, 2004.
- [79] Y. Sarıkaya, *Fizikokimya*. **Gazi Kitabevi**, Genişletilmiş 3. Baskı, Ankara, 2004.
- [80] W.J. Thomas and B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*. **Butterworth-Heinemann**, Great Britain, 1998.
- [81] N.C. Srivastava and I.W. Eames, "A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems", **Applied Thermal Engineering**, 18 (1998) 707-714
- [82] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. **John Wiley & Sons, Inc.**, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [83] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*. **Elsevier Ltd.**, UK, 2006.
- [84] S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*. **Marcel Dekker Inc.**, 1st Edition, 2003.
- [85] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma and F. Schueth, "Introduction to Zeolite Science and Practice. Third Revised Edition (Volume 168, Studies in Surface Science and Catalysis). **Elsevier B.V.**, Hungary, 2007.
- [86] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. **John Wiley & Sons, Inc.**, USA, 1984.
- [87] M. Suzuki, "Chemical Engineering Monographs: Vol.25. *Adsorption Engineering*", Copublished by **Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier Science B.V.**, Amsterdam, 1990.
- [88] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. **Elsevier B.V.**, First Edition, The Netherlands, 2006.
- [89] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Naikhwa and D. Smith, "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids", **Journal of Chemical Society**, 786 (1960) 3973-3993.
- [90] S. Lu, R.J. Pugh & E. Forssberg, *Interfacial Separation of Particles, Volume 20 (Studies in Interface Science)*. **Elsevier Science B.V.**, First Edition, 2005.
- [91] G. McKay and J.F. Porter, "Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat", **Journal of Chemical Technology and Biochemistry**, 69 (1997) 309-320.
- [92] Z. Aksu and H. Gülen, "Binary biosorption of iron(III) and iron(III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modeling of synergistic interaction", **Process Biochemistry**, 38 (2002) 161-173.
- [93] V.C. Srivastava, I.D. Mall and I.M. Mishra, "Modelling individual and competitive adsorption of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from aqueous solution onto bagasse fly ash", **Separation Science and Technology**, 41 (2006) 2685-2710.
- [94] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", **Journal of The American Chemical Society**, 40 (1918) 1316-1403.

- [95] Y. Sağ, A. Kaya and T. Kutsal, “*The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn (II) on Rhizopus arrhizus: application of adsorption models*”, **Hydrometallurgy**, 50 (1998) 297-314.
- [96] J.C.Y. Ng, W.H. Cheung and G. McKay, “*Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan*”, **Chemosphere**, 52 (2003) 1021-1030.
- [97] Y. Yalçınkaya, M.Y. Arica, L. Soysal, A. Denizli, Ö. Genç and S. Bektaş, “*Cadmium and mercury uptake by immobilized Pleurotus sapidus*”, **Turkish Journal of Chemistry**, 26 (2002) 441-452.
- [98] S.K. Behera, J.-H. Kim, X. Guo and H.-Suck Park, “*Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon*” **Journal of Hazardous Materials**, 153:3 (2008) 1207-1214.
- [99] Z. Aksu and E. Kabasakal, “*Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid(2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon*”, **Separation and Purification Technology**, 35 (2004) 223-240.
- [100] H. Demir, A. Top, D. Balköse and S. Ülkü, “*Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers*”, **Journal of Hazardous Materials**, 153:1-2 (2008) 389-394.
- [101] G. Annadurai and J.-F. Lee, “*Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin*”, **Environmental Chemistry Letters**, 6:2 (2008) 77-81.
- [102] V. Srihari & A. Das, “*Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies*”, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, in Press, doi:10.1016/j.ecoenv.2007.08.008
- [103] Z. Aksu and D. Akpınar, “*Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel (II) onto dried aerobic activated sludge*”, **Separation and Purification Technology**, 21 (2000) 87-99.
- [104] J.C. Bellot and J.S. Condoret, “*Selection of competitive adsorption model for displacement chromatography*”, **Journal of Chromatography A**, 657 (1993) 305-326.
- [105] J.C. Bellot and J.S. Condoret, “*Modelling of liquid chromatography equilibria*”, **Process Biochemistry**, 28 (1993) 365-376.
- [106] J.A.V Bulter and C. Ockrent, “*Studies in Electrocapillarity-III. The surface tension of solutions containing two surface active solutes*”, **Journal of Physical Chemistry**, 34 (1936) 2841-2846.
- [107] K.A. Alkhamis and D.E. Wurster, “*Prediction of adsorption from multicomponent solutions by activated carbon using single-solute parameters. Part II - Proposed Equation*”, **AAPS PharmSciTech**, 3:3 (2002) article 23.
- [108] P. X. Sheng, Y.-P. Ting and J.P. Chen, “*Biosorption of Heavy Metal Ions (Pb, Cu, and Cd) from Aqueous Solutions by the Marine Alga Sargassum sp. in Single- and Multiple-Metal Systems*”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 46 (2007) 2438-2444.
- [109] G. McKay and B. Al-Duri, “*Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations*”, **The Chemical Engineering Journal**, 41, (1989). 9–23.
- [110] N. Yesuf, B.A. DeVantier and L.R. Chevalier, “*Bisolute Equilibrium Studies for the Sorption of Basic Dyes on a GAC from Almond Shells: A Nonlinear Approach*”, **Water Air Soil Pollution**, 8 (2008) 387–393.
- [111] V.C. Srivastava, I.D. Mall and I.M. Mishra, “*Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash*”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 312:2-3 (2008) 172-184.

- [112] W. Fritz and E.U. Schluender, “*Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon*”, **Chemical Engineering Science**, 29 (1974) 1279–1282.
- [113] G. McKay and B. Al-Duri, “*Extended empirical Freundlich isotherm for binary systems. A modified procedure to obtain the correlative constants*”, **Chemical Engineering and Processing**, 29: 3 (1991) 133-138.
- [114] Z. Aksu, Ü. Açıkel and T. Kutsal, “*Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron(III) and chromium (VI) on *C. vulgaris**”, **Journal of Chemical Technology and Biochemistry**, 70 (1997) 368-378.
- [115] M. Kandah, F.A. Abu Al-Rub, N. Al-Dabaibeh, “*Competitive Adsorption of Copper-Nickel and Copper-Cadmium Binaries on SMW*”, **Engineering in Life Sciences**, 2: 8 (2002) 237-243.
- [116] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, “*Competitive Adsorption of Cadmium(II) and Nickel(II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Rice Husk Ash*”, **Chemical Engineering and Processing**, (2007), doi:10.1016/j.cep.2008.05.001, in press.
- [117] Z. Aksu, Ş. Çağatay & F. Gönen, “*Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*:determination of column capacity*”, **Journal of Hazardous Materials**,143 (2007), 362-371.
- [118] Z. Aksu, F. Gönen & Z. Demircan, “*Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital B30 H resin immobilized activated sludge in a packed bed:comparison with granular activated carbon*”, **Process Biochemistry**, 38 (2002), 175-186.
- [119] J.P Chen and L Wang, “*Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors*”, **Chemosphere**, 54: 3 (2004) 397-404.
- [120] S. Sirianuntapiboon, O. Sadahiro and P. Salee, “*Some properties of a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for treatment of textile wastewater containing direct dyes*”, **Journal of Environmental Management**, 85:1 (2007) 162-170.
- [121] M. Nourbakhsh, Y. Sağ, D. Özer, Z. Aksu, T. Kutsal and A. Çağlar, “*A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters*”, **Process Biochemistry**, 29: 1 (1994), 1-5.
- [122] Z. Aksu and E. Balibek, “*Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters*”, **Journal of Hazardous Materials**, 145 (2007) 210–220.
- [123] Y.S. Ho, J.F. Porter and G.McKay, “*Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions on peat:copper, nickel and lead single component systems*”, **Water, Air, and Soil Pollution**, 141 (2002) 1–33.
- [124] V.J.P. Vilar, J.M. Loureiro, C.M.S. Botelho and R.A.R. Boaventura, “*Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste*”, **Journal of Hazardous Materials**, 154: 1-3 (2008) 1173-1182.
- [125] E. Khelifi, H. Gannoun, Y. Touhami, H. Bouallagui and M. Hamdi, “*Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors*”, **Journal of Hazardous Materials**, 152: 2 (2008) 683-689.
- [126] F. Gönen, “*Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının, Granüler Aktif Karbon ve Mikroorganizma Sistemlerine Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi*”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2000.

- [127] T. Kahl, K.-W. Schröder, F.R. Lawrence, W.J. Marshall, H. Höke and R. Jäckh, "Aniline" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [128] R.E. Kirk and D.E. Othmer, "Aniline and Its Derivatives" in *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.2, 5th edition, **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [129] Z. Rappoport, *The Chemistry of Anilines. Part 1*. **John Wiley & Sons Ltd**, England, 2007.
- [130] P. Sykes, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. 6th edition, **Longman**, 1996. p.69-71.
- [131] S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Vol. 2*, **John Wiley & Sons**, Chichester, England, 1997.
- [132] R.E. Kirk and D.E. Othmer, "Aniline and Its Derivatives" in *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.2, 4th edition, **John Wiley & Sons**, New York, 1991.
- [133] P. Pradyot, *A Comprehensive Guide to The Hazardous Properties of Chemical Substances*. 3rd edition, **John Wiley & Sons Ltd**, New Jersey, 2007. p.253-254.
- [134] R.E. Kirk and D.E. Othmer, "Aminophenols" in *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.2, 5th edition, **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [135] S.T. Mitchell and R.H. Waring, "Aminophenols" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [136] K. Hirayama, *Handbook of ultraviolet and visible absorption spectra of organic compounds*. **Plenum Press Data Division**, New York, 1967.
- [137] The Merck Index Version 13.1 CD-ROM (Academic) (CD-ROM)
- [138] ChemDAT - The Merck Chemical Database CD-ROM
- [139] G. Chuchani, J.A. Herandez and J. Zabicky, "Existence of Half-salt Cations in Aqueous Solutions of Aminophenols", **Nature**, 207 (1965) 1385-1386.
- [140] J.V. Rutkowski and V.H. Ferm "Comparison of the teratogenic effects of the isomeric forms of aminophenol in the Syrian golden hamster", **Toxicology and Applied Pharmacology**, 63:2 (1982) 264-269.
- [141] T.A. Re, R.F. Loehr, S.C. Rodriguez, D.E. Rodwell and C.M. Burnett, "Results of teratogenicity testing of m-aminophenol in Sprague-Dawley rats", **Fundamental and Applied Toxicology**, 4:1 (1984) 98-104.
- [142] Y. Ohkuma and S. Kawanishi, "Oxidative DNA damage induced by a metabolite of carcinogenic o-anisidine: Enhancement of DNA damage and alteration in its sequence specificity by superoxide dismutase", **Archives of Biochemistry and Biophysics**, 389:1 (2001) 49-56.
- [143] N.K. Hayward and M.F. Lavin, "p-Aminophenol induced DNA damage and cytotoxicity enhanced by autoxidation", **Life Sciences**, 36:21 (1985) 2039-2046.
- [144] G. Kirchner and U. Bayer, "Genotoxic activity of the aminophenols as evidenced by the induction of sister chromatid exchanges", **Human Toxicology**, 1:4 (1982) 387-392
- [145] Z.I. Zholdakova, Y. Polyakova and A.T. Lebedev "Comparative evaluation of health hazards associated with industrial chemicals and their derivatives forming during water chlorination" **Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk**, 4 (2006) 17-22.
- [146] V.K. Gupta, S.M. Dinesh, Suhas and K.P. Singh, "Removal of 2-Aminophenol Using Novel Adsorbents", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 45:3 (2006) 1113-1122.
- [147] T. Alam, H. Tarannum and Kamaluddin, "Removal of o-nitrophenol and o-aminophenol by nickel, cobalt and cadmium ferrocyanides", **Journal of Industrial Pollution Control**, 15:1 (1999) 57-64.

- [148] S.D. Deshpande, T. Chakrabarti, P.V.R. Subrahmanyam and B.B. Sundaresan, "Biological treatability of *m*-aminophenol plant wastewater containing structural isomers of benzene with different substituents", **Water Research**, 19:3 (1985) 293-298.
- [149] R.E. Kirk and D.E. Othmer, "Amines, Aromatic, Phenylenediamines" in *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.2, 5th edition, **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [150] R.A. Smiley, "Phenylene- and Toluenediamines" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **John Wiley & Sons**, New York, 2007.
- [151] D. Pont, *o*-phenylenediamine, Material Safety Sheet, E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc., (Environmental Affairs), Wilmington, Del., 1987.
- [152] D. Pont, *m*-phenylenediamine, Material Safety Sheet, E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc., (Chemicals & Pigments Dept.), Wilmington, Del., 1987.
- [153] D. Pont, *p*-phenylenediamine, Material Safety Sheet, E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc., (Environmental Affairs), Wilmington, Del., 1987.
- [154] I. Baranowska, C. Pieszko, D. Raróg and A. Pielesz, "Analysis of some aromatic amines by means of derivative spectrophotometry", **Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 37:10 (2002) 1841-1848.
- [155] G. López-Cueto, S. MasPOCH, J.F. Rodríguez-Medina and C. Ubide, "Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of *o*-, *m*- and *p*-aminophenol using partial least squares calibration", **Analyst**, 121:4 (1996) 407-412.
- [156] N.A. Penner and P.N. Nesterenko, "Simultaneous determination of dihydroxybenzenes, aminophenols and phenylenediamines in hair dyes by high-performance liquid chromatography on hypercross-linked polystyrene", **Analyst**, 125:7 (2000) 1249-1254.
- [157] M. Zhao, X. Yang, Y. Li, X. Zhang and W. Chang, "Spectrophotometric Determination of Aniline in Polluted Surface Water and Wastewater - Improved Reagents in Test Kit Format", **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 81:4 (2001) 323-330.
- [158] J.-F. Jen, C.-T. Chang and T.C. Yang, "On-line microdialysis-high-performance liquid chromatographic determination of aniline and 2-chloroaniline in polymer industrial wastewater", **Journal of Chromatography A**, 930 (2001) 119-125.
- [159] J.P. Xiao, Q.X. Zhou, X.K. Tian, H.H. Bai and X.F. Su, "Determination of aniline in environmental water samples by alternating-current oscillopolarographic titration", **Chinese Chemical Letters**, 18:6 (2007) 730-733
- [160] T. Okumura, K. Imamura and Y. Nishikawa, "Determination of anilines in river water, sediment, and fish samples by gas chromatography-mass spectrometry" **Journal of Chromatographic Science**, 34:4 (1996) 190-198.
- [161] K. Urano, K. Kawamoto and K.A. Hayashi, "Characterization method of organic pollutants in water by ultraviolet absorption", **Japan Journal of Water Pollution Research**, 4:1 (1981) 43-50.
- [162] N.H.P. Cnubben, B. Blaauboer, S. Juyn, J. Vervoort, I.M.C.M. Rietjens, "A spectrophotometric assay for the detection of 2-aminophenols in biological samples", **Analytical Biochemistry**, 220:1 (1994) 165-171.
- [163] M.-u.-H. Hashmi, A.S. Adil and A.I. Ajmal, "Colorimetric determination of *m*-aminophenol", **Mikrochimica Acta**, 57:5 (1969) 921-924.

- [164] W. Huang, W. Hu and J. Song, “*Adsorptive stripping voltammetric determination of 4-aminophenol at a single-wall carbon nanotubes film coated electrode*”, **Talanta**, 61:3, (2003) 411-416.
- [165] R.D. Deodhar, M.R. Shastri and R.C. Mehta, “*Colorimetric estimation of 4 aminophenol in paracetamol*”, **Indian Journal of Pharmacy**, 35:4 (1973) 120-121.
- [166] E.P. McGovern and J.H. Brewer, “*High performance liquid chromatographic determination of phenylenediamines in process wastewaters using electrochemical detection*”, **HRC&CC. Journal of high resolution chromatography & chromatography communications**, 7:12 (1984) 709-711.
- [167] R.M. Riggan and C.C. Howard, “*High performance liquid chromatographic determination of phenylenediamines in aqueous environmental samples*”, **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, 6:10 (1983) 1897 - 1905.
- [168] L.R. McCoy, “*Polarographic determination of o-phenylenediamine increase in sensitivity by employing lithium iodide as supporting electrolyte*”, **Analytical Chemistry**, 37:4 (1965) 591-592.
- [169] M.H. Hashmi, A.I. Ajmal, A. Rashid and T. Qureshi, “*Spectrophotometric determination of o- and p-phenylenediamines*”, **Mikrochimica Acta**, 57:1 (1969) 100-107.
- [170] M.H. Hashmi, A.I. Ajmal and S.S. Adil, “*Spectrophotometric determination of m-phenylenediamine*”, **Mikrochimica Acta**, 57:4 (1969) 778-781.
- [171] M.L. Di Gioia, A. Leggio, A. Le Pera, A. Liguori, A. Napoli, F. Perri and C. Siciliano, “*Determination by gas chromatography/mass spectrometry of p-phenylenediamine in hair dyes after conversion to an imine derivative*”, **Journal of Chromatography A**, 1066:1-2 (2005) 143-148.
- [172] L. Wang, N. Biswas, J.K. Bewtra and K.E. Taylor, “*A simple colorimetric method for analysis of aqueous phenylenediamines and aniline*”, **Journal of Environmental Engineering and Science**, 4:6 (2005) 423-427.
- [173] C.C. Chan, H. Lam, Y.C. Lee and X.M. Zhang, *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. **John Wiley & Sons Inc.**, New Jersey, 2004.
- [174] M. Gordon and R. Macrae, *Instrumental Analysis in the Biological Sciences*. **Springer**, 1st edition, 1989.
- [175] M. Radojevic, V. Bashkin, V. Bashkin, V.N. Bashkin and V. Bashkin, *Practical Environmental Analysis*. **Royal Society of Chemistry**, 1st edition, 1999.
- [176] S. M. Khopkar, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*. **New Age International (Publishers) Ltd.**, Third Edition, India, 2007. p.210.
- [177] B.C. Smith, *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*. **Academic Press**, USA, 2002.
- [178] D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*. **Thomson learning, Inc.**, Third Edition, 2001.
- [179] L.D.S.D. Yadav and L.D. Yadav, *Organic Spectroscopy*. Springer SBM, 2005.
- [180] C. Burgess, *Standards and Best Practice in Absorption Spectrometry*. Blackwell Science, 1999.
- [181] C.B. Ojeda and F.S. Rojas, “*Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. A. Review.*”, **Analytica Chimica Acta**, 518 (2004) 1–24.
- [182] L. Antonov and S. Stoyanov, “*Noise reduction in second derivative UV-VIS spectroscopy*” **Spectroscopy Letters**, 29:2 (1996) 231-239.

- [183] L. Antonov and S. Stoyanov, "Step by step filter - An approach for noise reduction in the derivative UV-visible spectra", **Analytica Chimica Acta**, 324:1 (1996) 77-83.
- [184] A.J. Owen, *Uses of Derivative Spectroscopy. Application Note*, **Agilent Technologies**, Publication Number 5963-3940E, 1995.
- [185] T.R. Griffiths, K. King and H.V. St. A. Hubbarad, "Some aspects of the scope and limitations of derivative spectroscopy", **Analytica Chimica Acta**, 143 (1982) 163-176.
- [186] G.V. Popović, L.B. Pfendt and V.M. Stefanović, "Analytical application of derivative spectrophotometry", **Journal of The Serbian Chemical Society**, 65:7 (2000) 457-472.
- [187] S. Altinöz and D. Tekeli "Analysis of glimepiride by using derivative UV spectrophotometric method", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 24:3 (2001) 507-515.
- [188] B. Morelli, "Zero-crossing' derivative spectrophotometric determination of mixtures of cephapirin sodium and cefuroxime sodium in pure form and in injections" **Analyst**, 113:7 (1988)1077-1082.
- [189] E. Dinç, "The spectrophotometric multicomponent analysis of a ternary mixture of ascorbic acid, acetylsalicylic acid and paracetamol by the double divisor-ratio spectra derivative and ratio spectra-zero crossing methods", **Talanta**, 48:5 (1999) 1145-1157.
- [190] S. Elliot ve P. Miller, *3D Studio Max 2*, Sistem Yayıncılık Mat.San. ve Tic. A.Ş., İstanbul, 1999, s.44.
- [191] S. Çalışkan,"*Uzaktan Eğitim Web Sitelerinde Animasyon Kullanımı*" "[http://aof20.anadolu.edu.tr/bildiriler/Sabahattin\\_Caliskan.doc](http://aof20.anadolu.edu.tr/bildiriler/Sabahattin_Caliskan.doc)", Eskişehir, 2002. s.23-25.
- [192] N. Arıcı ve E. Dalkılıç, "Animasyonların bilgisayar destekli öğretime katkısı: Bir uygulama örneği", **Kastamonu Eğitim Dergisi**, 14:2 (2006) 421-430.
- [193] H. Vermaat, H. Kramers-Pals and P. Schank, "The use of animations in chemical education",<http://chemsense.org/about/papers/VermaatAECT2004.pdf>,05.06.2008
- [194] A.H. Johnstone, "Macro and microchemistry", **School Science Review**, 64 (1982) 377-379.
- [195] R. Tasker and R. Dalton In: J.K. Gilbert, M. Reiner and M. Nakhleh, Editors, *Visualization: Theory and Practice in Science Education*. **Springer Science+Business Media B.V.**, 2008.
- [196] D. Gabel, "Improving teaching and learning through chemistry education research", **Journal of Chemical Education**, 76:4 (1999) 548-553.
- [197] R.W Kleinman, H.C. Griffin & N.K Kerner, "Images in chemistry", **Journal of Chemical Education**, 64 (1987) 766-770.
- [198] S.C. Nurrenbern & M. Pickering, "Concept learning versus problem solving: is there a difference?" **Journal of Chemical Education**, 64 (1987) 508-510.
- [199] M.B. Nakhleh & R.C. Mitchell, "Conceptual learning vs. problem solving" **Journal of Chemical Education**, 70 (1993) 190-192.
- [200] M. Niaz, "Relationship between student performance on conceptual and computational problems of chemical equilibrium", **International Journal of Science Education**, 17 (1995) 343-355.
- [201] M.J. Sanger & T. J. Greenbowe, "Students' misconceptions in electrochemistry: Current flow in electrolyte solutions and the salt bridge", **Journal of Chemical Education**, 74:7 (1997) 819-823.

- [202] M.J. Sanger, A.J. Phelps & J. Fienhold, “Using a computer animation to improve students’ conceptual understanding of a can-crushing demonstration”, **Journal of Chemical Education**, 77:11 (2000) 1517–1520.
- [203] E.J. Yezierski and J.P. Birk, “Misconceptions about the Particulate Nature of Matter. Using Animations To Close the Gender Gap”, **Journal of Chemical Education**, 83:6 (2006) 954-960.
- [204] T.J. Greenbowe, “An interactive multimedia software program for exploring electrochemical cells”, **Journal of Chemical Education**, 71:7 (1994) 555–557.
- [205] K.A. Burke, T.J. Greenbowe & M.A. Windschitl, “Developing and using conceptual computer animations for chemistry instruction”, **Journal of Chemical Education**, 75:12 (1998) 1658-1661.
- [206] Y-S. Ho, “Selection of optimum sorption isotherm”, **Carbon**, 42 (2004) 2113-2130.
- [207] P. Podkościelny, “The cooperative effect of the surface heterogeneity and of the lateral interactions between adsorbed molecules on adsorption of simple aromatic compounds from dilute aqueous solutions on activated carbons”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 318:1-3 (2008) 227-237.
- [208] P. Podkościelny and K. László, “Heterogeneity of activated carbons in adsorption of aniline from aqueous solutions”, **Applied Surface Science**, 253:21 (2007) 8762-8771.
- [209] Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. V. López-Ramón and F. carrasco-Marín, “Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal”, **Carbon**, 33:6 (1995) 845-851.
- [210] V.K. Gupta, D. Mohan, Suhas and K.P. Singh, “Removal of 2-Aminophenol Using Novel Adsorbents”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 45 (2006) 1113-1122.
- [211] R.N. Isaev and A.V. Ishkov, “Spectrophotometric determination of phenylenediamines in different solvents”, **Journal of Analytical Chemistry**, 57:9 (2002) 794-798.
- [212] N. Chilton, J.N. Losso, W.E. Marshall and R.M. Rao, “Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system”, **Bioresource Technology**, 85:2 (2002) 131-135.
- [213] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P-M. Badot and G. Crini, “Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis”, **Journal of Hazardous Materials**, 157:1 (2008) 34-46.
- [214] H. Wu and L.M. Du, “Spectrophotometric determination of anilines based on charge-transfer reaction”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 67:3-4 (2007) 976-979.
- [215] Y. Özdemir, and A.A. Akkan, “Determination of Patent Blue and Tartrazine in Gelatine Dessert by First Derivative Spectrophotometry”, **Turkish Journal of Chemistry**, 23 (1999) 221-229.
- [216] A. Abbaspour and L Baramakeh, “Simultaneous determination of zirconium and molybdenum by first derivative spectrophotometry”, **Analytical Sciences**, 18 (2002) 1127-1130.

## ÖZGEÇMİŞ

1970 tarihinde Malatya'nın Darende ilçesine bağlı Yeniköy'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1987 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği (İngilizce) Bölümünden 1992'de mezun oldu. Aynı yıl Aralık ayında Malatya Anadolu Lisesi'ne kimya öğretmeni olarak atandı. Öğretmenliği sırasında, İnönü Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü'nde Eğitim Yönetimi ve Denetimi Bilim Dalında "Bir Yönetim Süreci Olan Eşgüdümlemenin Analizi" konulu yüksek lisans tezini Şubat 1999'da tamamladı. Malatya Anadolu Lisesi'nde yaklaşık yedi yıl öğretmenlik yaptıktan sonra Eylül 1999'da İstanbul Vefa Anadolu Lisesi'ne atandı. Bu okulda da bir yıl görev yaptıktan sonra İnönü Üniversitesi'nin daha önce açmış olduğu araştırma görevliliği sınavını kazandığından Eylül 2000'de bu üniversitenin Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı ve aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Kimya Anabilim Dalında "Tekstil Fabrikası Atık Sularında ve Bazı Tekstil Boyalarında Elektrokimyasal Yöntemlerle Renk Giderimi ve Elektroremediasyon" başlıklı ikinci yüksek lisans tezini 2002 yılında tamamlayan araştırmacı, aynı yıl Doktora öğrenimine başlamış ve 2008 yılı itibarıyla Doktora çalışmalarını tamamlamış bulunmaktadır.

Araştırmacı çok iyi derecede İngilizce bilmekte olup, kimya alanında uluslar arası bilimsel dergilerde yayınlanmış makaleleri ve ulusal kongrelerde sunulmuş bildiri ve poster çalışmaları bulunmaktadır. Ayrıca araştırmacının, fen ve kimya eğitimi alanında ulusal bilimsel dergilerde ve ulusal eğitim kongrelerinde sunulmuş çok sayıda bildiri ve poster çalışması da bulunmaktadır.

Halen İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programı'ndaki görevini sürdüren araştırmacı evli olup, bir çocuk babasıdır.