

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYATOME TOPRAĞININ  
MODİFİKASYONU VE İNCE TABAKA  
KROMATOĞRAFİK UYGULAMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**Soner ERGÜL**

131647

**Balıkesir, Haziran - 2003**

T.C  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

DİYATOME TOPRAĞININ  
MODİFİKASYONU VE İNCE TABAKA  
KROMATOĞRAFİK UYGULAMALARI

131647

DOKTORA TEZİ

Soner ERGÜL

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI

Sınav Tarihi : 10.06.2003

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümran YÜKSEL

Prof. Dr. Şeref GÜÇER

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI

Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Balıkesir, Haziran 2003

T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**ÖZ**

**DİYATOME TOPRAĞININ MODİFİKASYONU VE İNCE TABAKA  
KROMATOĞRAFİK UYGULAMALARI**

**Soner ERGÜL**

**Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**(Doktora Tezi/Tez Danışmanı: Yrd. Doç Dr. Şahin SAVAŞCI)**

**Balıkesir - Türkiye 2003**

Diyatomit ya da kizelgur olarak bilinen diyatome toprağı, ilkel olarak üçüncü dönemler boyunca yaşayan silisli alglerin sert kabuklarının çökmesiyle tatlı ya da tuzlu sularda oluşan biyolojik kökenli tortul minerallerdir. Diyatome toprağı ve ürünleri, besin maddesi ve besin maddesi olmayan işletim sistemindeki uygulamaların hepsinde, sıvılarda süspanse edici katıların ayrılması için filtre yardımcısı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yalıtım materyali, katalizör ve pestisid taşıyıcı, boya ve plastiklerde dolgu maddesi olarak ve kromatografik uygulamalarda destek maddesi olarak kullanılmaktadır.

Diyatome toprağı, % 60-90 oranında hidratlaşmış  $\text{SiO}_2$  içermektedir. Ayrıca demir aliminyum, alkali, toprak alkali metal ve organik bileşenler de içerebilir. Diyatome toprağındaki organik maddeler ve  $\text{SiO}_2$  dışındaki inorganik bileşenler flaks kalsinasyon ve asitle ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) geri soğutucu altında kaynatma ile uzaklaştırılabilir.  $\text{SiO}_2$  ise  $\text{NaOH}$  veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile çözünebilir silikatlara dönüştürülebilir.

Bu çalışmada, Türkiye Afyon-Tınaztepe'den alınmış diyatome toprağı örneğı (ATDT), flaks kalsinasyon, farklı derişimdeki asitlerle ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) geri soğutucu altında kaynatılarak ve bazlarla ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) modifiye edilmiştir. Flaks

kalsinasyon ile elde edilen ürün "FKDT", FKDT'nin 3 M HCl ile geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürün "FKDT-I" ve FKDT-I'in 6 M NaOH ile modifikasyonundan elde edilen ürün ise "FKDT-II" olarak adlandırılmıştır.

Diyatome toprağı, modifikasyon ürünleri (ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II) ve ticari silikajellerin (silikajel 60GF<sub>254</sub>, silikajel 60HF<sub>254+366</sub>) ışık mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, tanecik boyutu analizi, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı gibi fiziksel özellikleri ve yüzeye bağlı hidroksit grubu yoğunluğu gibi kimyasal parametreleri belirlenmiştir.

FKDT-I ve FKDT-II ince tabaka kromatografisi (TLC) uygulamalarında kullanılmıştır. Bağlayıcı madde olarak CaSO<sub>4</sub> karıştırılmış FKDT-I, "FKDT-IG" olarak FKDT-II ise "FKDT-IIG" olarak adlandırılmıştır.

FKDT-I ve silikajel 60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile hazırlanan tabakalarda ticari mürekkeplerdeki boyar maddelerin ve ditiyokarbamat (prolidinditiyokarbamat, dietilditiyokarbamat) komplekslerinin ayrılması için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. FKDT-IIG ile hazırlanan tabakalarda ise ditiyokarbamat ve ditizon kompleksleri başarılı bir şekilde ayrılmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Diyatome toprağı / Kizelgur / diyatomit / Modifikasyon / adsorban / İnce Tabaka Kromatografisi / Dietilditiyokarbamat / Prolidinditiyokarbamat

## **ABSTRACT**

### **MODIFICATION OF DIATOMACEOUS EARTH AND THIN LAYER CHROMATOGRAPHIC APPLICATIONS**

**Soner ERGÜL**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(PhD. Thesis/ Supervisor: Yrd. Doç Dr. Şahin SAVAŞCI)**

**Balıkesir - Turkey 2003**

Diatomaceous earth, also known as diatomite or kieselguhr, is a biogenic sedimentary mineral which was formed in the freshwater or sea water by deposition of hard frustules of siliceous algae primarily during the of tertiary and quaternary ages. Diatomaceous earth and its products are used extensively such as a filter aid for separation of suspended solids from fluids on all types of food and non-food processing applications. They are also used as insulation material, carriers for catalysts and pesticides, fillers in paints and plastics, chromatographic support on chromatographic application.

Diatomaceous earth contains 60-90 % amorphous, hydrated  $\text{SiO}_2$  It contains also organic components, alumina, iron, alkaline metals, alkaline earth and other minor constituents. Organic components and inorganic components except  $\text{SiO}_2$  in diatomaceous earth can be removed by flux calcination and reflux with acid ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).  $\text{SiO}_2$  in diatomaceous earth can be converted to the soluble silicates by reaction with  $\text{NaOH}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Light micrograph and scanning electron micrograph, particle size analysis, determination of specific surface, pore size and pore volume as the physical parameters and hydroxyl group density as the chemical parameter were carried out for

diatomaceous earth, modified diatomaceous earth (ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II), commercial silica gel (silica gel 60GF<sub>254</sub>, silica gel 60HF<sub>254+366</sub>).

For this purpose DE, which is available in several regions in Turkey, was refluxed with HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different concentrations and period of times. The results of the microscopic, IR, and chemical analyses of the products showed that characteristic shapes of diatomite were preserved, but SiO<sub>2</sub> content increased while undesired impurities significantly removed.

The SiO<sub>2</sub> in flux calcined diatomaceous earth can be converted to the soluble silicates by reaction with NaOH. In this work, in order to obtain the soluble silicates NaOH was used. The modification of structure was determined with light and SEM micrograph, IR spectrums, XRD and XRF analysis.

The product obtained by the flux calcinations of diatomaceous earth, called FKDT, was refluxed with 3M HCl for 3 hrs. to form another product (FKDT-I) which was turned into soluble silicates to give a final product (FKDT-II) at pH = 2 after further modification with NaOH.

FKDT-II was used as the stationary phase in TLC applications in the successful separations of structurally similar metal diethylthiocarbomates and metal pyrrolidinedithiocarbomates using various solvent systems. Also, the separation of these complexes on TLC plates prepared from the mixtures of FKDT-I and silica gel 60 GF<sub>254</sub> at various proportions gave good results.

**KEY WORDS:** Diatomaceous earth / kizelguhr / diatomite / modification / adsorbent / Thin Layer Chromatography / diethylthiocarbomate / pyrrolidinedithiocarbomate

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
	ÖZ	iii
	ABSTRACT	v
	İÇİNDEKİLER	vii
	SEMBOL LİSTESİ	xiv
	ŞEKİL LİSTESİ	xvi
	ÇİZELGE LİSTESİ	xxv
	ÖNSÖZ	xxx
1.	GİRİŞ	1
1.1	Diyatome (Silisli Su Yosunları)	1
1.2	Diyatome Toprağı	2
1.2.1	Diyatome Toprağının Tanımı ve Adlandırılması	2
1.2.2	Diyatome Toprağının Bileşimi ve Özellikleri	2
1.2.3	Diyatome Toprağı İle İlgili Yapı Analizleri	3
1.2.4	Diyatome Toprağı ve Ürünlerinin Kullanım Alanları	4
1.2.5	Diyatome Toprağından Ticari Ürünlerin Hazırlanması	5
1.2.6	Diyatome Toprağı Yatakları	6
1.2.7	Diyatome Toprağı Kullanımının Sağlık İle İlişkisi	6
1.3	Kromatografik Yöntemler	7
1.4	TLC'nin Tarihsel Gelişimi	7
1.4.1	TLC'de Gelişmeler ve TLC'nin Üstünlükleri	8
1.4.2	TLC' de Kromatografik Parametreler	10
1.4.2.1	Geciktirme Faktörü	10
1.4.2.2	Teorik Tabaka Sayısı(N) ve Tabaka Yüksekliği(H)	11
1.4.2.3	Ayırma Gücü (R)	12
1.4.3	TLC Uygulamalarındaki Temel İşlemler	12
1.4.4	TLC'nin Çeşitleri	15
1.4.4.1	Normal Faz Kromatografisi	15
1.4.4.2	Dağılma Kromatografisi	17
1.4.4.3	Ters Faz Kromatografisi	18
1.4.4.4	İyon Değişirme Kromatografisi	18
1.5	TLC de Kullanılan Adsorbanlar	18
1.5.1	İnorganik Adsorbanlar	18

1.5.1.1	Silikajel	18
1.5.1.2	Alumina	20
1.5.1.3	Kizelgur	21
1.5.1.4	Adsorban Karışımları	22
1.5.2	Organik Adsorbanlar	22
1.5.2.1	Selüloz	22
1.5.2.2	Adsorban Olarak Poliamidler	23
1.5.3	TLC'de İyon Değiştiriciler	23
1.6	Kromatografide Kullanılan Adsorbanların Özellikleri	24
1.6.1	Tanecik Boyutu ve Dağılımı	24
1.6.2	Spesifik Yüzey Alanı	25
1.6.2.1	BET Yöntemi İle Spesifik Yüzey Alanının Belirlenmesi	26
1.6.2.2	Sear Yöntemi İle Spesifik Yüzey Alanının Belirlenmesi	27
1.6.3	Gözenek Şekli, Boyutu ve Boyut Dağılımı	27
1.6.4	Gözenekli Adsorbanlarda Fiziksel Özelliklerin İlişkisi	29
1.6.5	Yüzey Hidroksit Grubu	29
1.6.5.1	Yüzey Hidroksit Gruplarının Belirlenmesi	30
1.6.5.1.1	Fiziksel yöntemler	30
1.6.5.1.2	Kimyasal Yöntemler	31
1.6.5.1.2.1	Dimetildiklorosilanın ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi	31
1.6.5.1.2.2	Metillityum ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi	32
1.6.5.1.2.3	İyon değiştirme Yöntemi ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi	32
1.6.6	Adsorbanın Hidrojen Bağı yapabilirliği	32
1.6.7	Adsorbanın Aktivitesi	33
1.6.8	Adsorbanlardaki Katkı Maddeleri ve Sembolleri	34
1.7	Şelat-Adsorban Etkileşimi	35
1.7.1	Şelatlandırıcın Seçimi	36
1.7.2	Ditiyokarbamatlar ve Ditizonatlar	38
1.7.3	Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	39
2	MATERYAL VE YÖNTEM	42
2.1	Kullanılan Maddeler	42
2.1.1	Diyatome Toprağı Örnekleri	42



2.1.2	Kimyasal Maddeler	42
2.2	Kullanılan Cihazlar	43
2.3	Kullanılan Yöntemler	47
2.3.1	Analiz Yöntemleri	47
2.3.1.1	Mikroskopik Görüntü Elde Etme Yöntem	47
2.3.1.2	IR Spektroskopisi Yöntemi	48
2.3.1.3	XRF Spektroskopisi ile Nicel Analiz	48
2.3.1.4	pH Ölçümü	48
2.3.1.5	Spesifik Yüzey Alanı Analizi	49
2.3.1.6	Gözenek Boyutu Analizleri	49
2.3.1.7	Bağlı OH Grubu Miktarının Belirlenmesi	49
2.3.1.8	Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımının Belirlenmesi	51
2.3.1.9	Metilen Mavisi Adsorbsiyon %'sinin Belirlenmesi	51
2.3.1.10	X Işını Difraksiyonu İncelemeleri	52
2.3.1.11	Klorür Testi	52
2.3.2	Modifikasyon Yöntemleri	53
2.3.2.1.	Afyon-Tınaztepe Diyatome Toprağının HCl ile Modifikasyonu	53
2.3.2.2	ATDT'nin HNO <sub>3</sub> ile Modifikasyonu	53
2.3.2.3	ATDT'nin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Modifikasyonu	54
2.3.2.4	ATDT'nin NaOH ile Modifikasyonu	55
2.3.2.5	ATDT'nin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile Modifikasyonu	56
2.3.2.6	Flaks Kalsine Diyatome Toprağının HCl İle Modifikasyonu	57
2.3.2.7	Flaks Kalsine Diyatome Toprağının NaOH İle Modifikasyonu ve pH 2 de Jel Oluşturma Yöntemi	58
2.3.2.8	Flaks Kalsine Diyatome Toprağının NaOH Modifikasyonu ve pH 9 da Jel Oluşturma Yöntemi	59
2.3.2.9	FKDT'nin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile Modifikasyonu	60
2.3.3	Kromatografik Uygulamalarda Kullanılan Komplekslerin Sentezi	61
2.3.4	TLC Uygulamaları İçin Yöntemler	61
2.3.4.1	Bağlayıcı Madde Miktarının Optimizasyonu	61
2.3.4.2	Bulamaç Hazırlama Yöntemi	62
2.3.4.3	Bulamacın Tabakaya Yayılması	63
2.3.4.4	İnce Tabakaların Aktivasyonu	63

2.3.4.5	Örneklerin Ekilmesi	63
2.3.4.6	Kromatografik Yürütme	63
2.3.4.7	Kromatografik Parametrelerin Hesaplanması	64
3	BULGULAR	65
3.1	Işık Mikroskobu Görüntüleri	65
3.1.1	Türkiye'deki Bazı Diyatome Toprağı Örneklerinin Işık Mikroskobu Görüntüsü	65
3.1.2	ATDT'nin Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri	67
3.1.3	FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri	68
3.1.4	Celite 545 ve Celite 535 Marka Ticari Diyatomit Örneklerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri	69
3.1.5	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın Işık Mikroskobu Görüntüleri	70
3.2	SEM Görüntüleri	71
3.2.1	ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri	72
3.2.2	FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri	73
3.2.3	Celite 545 ve Celite 535 Ticari Diyatomit Örneklerinin SEM Görüntüleri	74
3.2.4	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın SEM Görüntüleri	75
3.3	IR Spektrumları	76
3.3.1	ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin IR Spektrumları	77
3.3.2	FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin IR Spektrumları	79
3.3.3	Celite 545 ve Celite 535 Marka Ticari Diyatomit Örneklerinin IR Spektrumları	80
3.3.4	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın IR Spektrumları	81
3.4	XRD Desenleri	82
3.4.1	ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin XRD Görüntüleri	82
3.4.2	FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin XRD Desenleri	84
3.4.3	Celite 545 ve Celite 535 Ticari Diyatomit Örneklerinin XRD Desenleri	85
3.4.4	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın XRD Desenleri	86
3.5	XRF Spektroskopisi ile Nicel Analiz Sonuçları	88
3.5.1	Literatürden Nicel Analiz Sonuçları	89

3.5.2	ATDT'nin HCl, HNO <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları	
3.5.3	ATDT'nin Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları	92
3.5.4	ATDT ve FKDT'nin Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları	92
3.5.5	Celite 545 ve Celite 535'in Nicel Analiz Sonuçları	93
3.5.6	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın Nicel Analiz Sonuçları	93
3.6	ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ve Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımı	94
3.7	FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın Spesifik Yüzey Alanı	100
3.8	FKDT, FKDT-I, FKDT-II Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın Gözenek Boyutu ve Gözenek Hacmi	100
3.9	Bağlı Hidroksil Grubu Yoğunluğu Sonuçları	101
3.10	Metilen Mavisi Adsorbsiyonu	103
3.11	Bağlayıcı Madde Miktarı ve Bulamaç için Su Optimizasyonu	105
3.12	Kromatografik Uygulamalar	106
3.12.1	FKDT-I ile Uygulamalar	106
3.12.2	FKDT-IG ile Uygulamalar	108
3.12.3	FKDT-IIG ile Yapılan Uygulamalar	110
3.12.4	FKDT-I ve Si-60GF <sub>254</sub> 'ün Karışımları ile TLC Uygulamaları	117
3.12.4.1	FKDT-I:Si60GF <sub>254</sub> (1:3, m/m) Karışımı ile TLC Uygulamaları	117
3.12.4.2	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (1:1, m/m) Karışımı ile TLC Uygulamaları	123
3.12.4.3	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (3:1, m/m) Karışımı ile TLC Uygulamaları	127
3.12.5	FKDT-I ve Si-60GF <sub>254</sub> Karışımlarından Hazırlanan Tabakalarda Mürekkep Örnekleri için TLC Uygulamaları	130
3.12.6	Si-60GF <sub>254</sub> İle Yapılan Uygulamalar	134
3.12.7	Si-60HF <sub>254+366</sub> İle Yapılan Uygulamalar	137
4	SONUÇ VE TARTIŞMA	142
4.1	ATDT'nin Modifikasyonu	143
4.1.1	Modifikasyonun Mekanizması	143
4.1.1.1	Asitlerle Yapılan Modifikasyonun Mekanizması	143

4.1.1.2	Bazılarla Modifikasyonun Mekanizması	144
4.2	Mikroskobik analiz	149
4.2.1	Işık Mikroskobu Görüntüleri	149
4.2.2	SEM Görüntüleri	152
4.3	IR Spektrumları	155
4.4	XRD Desenleri	161
4.5	XRF Analizleri	165
4.6	Tanecik Boyutu Analizi	168
4.7	Spesifik Yüzey Alanı	170
4.8	Gözenek Boyutu ve Gözenek hacmi	171
4.9	Bağlı OH grubu Yoğunluğu	172
4.10	Metilen Mavisi Adsorbsiyonu	173
4.11	Bağlayıcı Madde Miktarı ve Bulamaç için Su Optimizasyonu	174
4.12	Ürünlerin Saklama Şekli	175
4.13	Kromatografik Uygulamalar	175
4.12.1	FKDT-I ile Uygulamalar	176
4.13.2	FKDT-IG ile Uygulamalar	178
4.13.3	FKDT-IIG ile Uygulamalar	179
4.13.4	FKDT-I ve Si-60GF <sub>254</sub> Karışımları ile Uygulamalar	183
4.13.4.1	FKDT-I ve Si-60GF <sub>254</sub> Karışımları ile Komplekslerle TLC Uygulamaları	183
4.13.4.2	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> Karışımları ile Mürekkep Örneklerinin Uygulamaları	185
4.13.5	Si-60GF <sub>254</sub> ile Uygulamalar	186
4.13.6	Si-60HF <sub>254</sub> ile Uygulamalar	188
	SONUÇ	195
5	EKLER	198
EK A	Bazı Bilinen Diyatomelerin Görüntüleri	198
EK B	ATDT'nin Bazı Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskobik Görüntüleri	199
EK C	ATDT'nin Modifikasyondan Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektrumları	204
EK D	Jel Oluşumunun Şematik Gösterimi	209

EK E	TUBİTAK'ta Yapılan Spesifik Yüzey Alanı Sonuçları	210
EK F	TUBİTAK'ta Yapılan Gözenek Analizi Sonuçları	212
EK G	Elek Analizi (Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımı) Sonuçları	215
	KAYNAKLAR	221



## SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı	Birimi
A	Absorbans	-
T	Transmitans	-
m	Kütle	g
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı	$\text{cm}^{-1}$
$\rho$	Gözenekli katının yoğunluğu	g/mL
P	Adsorbsiyon denge basıncı	torr
$P_0$	Adsorbalananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı	torr
$V_a$	Adsorblanan gazın hacmi	mL
C	Birinci tabakadaki moleküllerin adsorblama zamanları ile ikinci ve daha sonraki tabakalardaki moleküllerin adsorblama zamanları arasındaki oran	-
D[4,3]	Hacimsel olarak ortalama çap	$\mu\text{m}$
D[3,2]	Yüzeysel olarak ortalama çap	$\mu\text{m}$
D[v,0.10]	Taneciklerin % 10'nun sahip olabileceği maksimum çap	$\mu\text{m}$
D[v,0.90]	Taneciklerin % 90'nun sahip olabileceği maksimum çap	$\mu\text{m}$
D[v, 0.50]	Tanecik boyutu dağılımında tam ortadaki değer	$\mu\text{m}$
Span	Tanecik boyutu dağılımının genişliğinin ölçüsü	-
$a_s$	Spesifik yüzey alanı	$\text{m}^2/\text{g}$
$\alpha_{\text{OH}}$	Bağlı OH Grubu Yoğunluğu	$\mu\text{mol/g}$
$\gamma$	Yüzey gerilimi	N/m
$d_h$	Hidrolik gözenek çapı	nm
$d_w$	Gözenek çapı	nm
$V_p$	Spesifik gözenek hacmi	mL/g
M	Molarite	mol/L
n	Mol sayısı	mol
$Z_f$	Çözücü sınırı	cm
$Z_x$	Bileşenin aldığı yol	cm
d	Kromatogramda iki benek merkezi arası uzaklık	cm

N	Tabaka sayısı	-
H	Tabaka yüksekliği	cm
R <sub>f</sub>	Alıkonma parametresi	-
R	Ayırma gücü	-
TLC	İnce tabaka kromatografisi	
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	
ATDT	Afyon-Tınaztepe diyatome toprağı	
ATDT-I	ATDT'nin 3M HCl ile modifikasyonu ile elde edilen ürün	
ATDT-II	ATDT-I'in 6M NaOH ile modifikasyonu ile elde edilen ürün	
FKDT	ATDT'nin flaks kalsinasyonu ile elde edilen ürün	
FKDT-I	FKDT'nin 3M HCl ile modifikasyonunda elde edilen ürün	
FKDT-II	FKDT'nin 6M NaOH ile modifikasyonunda elde edilen ürün	
FKDT-IG	Bağlayıcı madde olarak CaSO <sub>4</sub> içeren FKDT-I	
FKDT-IIG	Bağlayıcı madde olarak CaSO <sub>4</sub> içeren FKDT-II	
Si-60GF <sub>254</sub>	Merck firması tarafından satılan silikajel 60GF <sub>254</sub>	
Si-60HF <sub>254+366</sub>	Merck firması tarafından satılan silikajel 60HF <sub>254+366</sub>	
DEDTC	Dietilditiyokarbamat	
PyDTC	Prolidinditiyokarbamat	

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	Kromatografik analiz yöntemlerin sınıflandırılması	7
Şekil 1.2	TLC de bir kromatogram ve belirlenmesi gereken değerlerin şematik gösterimi	11
Şekil.1.3	TLC'de A ve B den oluşan iki bileşenli bir örneğin kromatogramı. (a) densitometrik tarama ile (b) geleneksel olarak belirleme	12
Şekil 1.4	TLC uygulamalarında deneysel şartların seçimi	14
Şekil 1.5	Freundlich izotermi grafiği	16
Şekil 1.6	(a) A ve B bileşenli bir örneğin ideal kromatogramı ve izoterm eğrisi (b) A ve B bileşenli bir örneğin ideal olmayan kromatogramı ve izoterm eğrisi	17
Şekil 1.7	Gözenek modelleri (a) silindiriksel (b) mürekkep şişesi şekilli (c) yarık-şekilli gözenekler	27
Şekil 1.8	Silanol gruplarının farklı tipleri (a) silanol grubu (b) silandiol grubu (c) silantriol grubu	29
Şekil 1.9	Bir SiO <sub>2</sub> yüzeyinde hidroksit gruplarının dizilişi	30
Şekil 1.10	NaDEDTC ve M(DEDTC) <sub>2</sub> bileşiklerinin açık yapıları	38
Şekil 1.11	NH <sub>4</sub> (PyDTC) ve M(PyDTC) bileşiklerinin açık yapıları	39
Şekil 1.12	Ditizonun açık formülü	39
Şekil 2.1	ATDT'nin HCl modifikasyonunun deneysel akış şeması	53
Şekil 2.2	ATDT'nin HNO <sub>3</sub> modifikasyonunun deneysel akış şeması	54
Şekil 2.3	ATDT'nin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> modifikasyonunun deneysel akış şeması	55
Şekil 2.4	ATDT'nin NaOH modifikasyonunun deneysel akış şeması	56
Şekil 2.5	ATDT'nin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> modifikasyonunun deneysel akış şeması	57
Şekil 2.6	FKDT'nin HCl modifikasyonunun deneysel akış şeması	58
Şekil 2.7	FKDT-I'in 6M NaOH ile modifikasyonunun deneysel akış şeması.	59
Şekil 2.8	FKDT'nin NaOH modifikasyonunun deneysel akış şeması	60
Şekil 2.9	FKDT'nin Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile modifikasyonunun deneysel akış şeması	61
Şekil.3.1	Afyon-Tınaztepe diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	65
Şekil 3.2	Kayseri-Erkilet diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	66



Şekil 3.3	Kütahya-Alayunt diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	66
Şekil.3.4	Ankara-Kızılcahamam diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	67
Şekil 3.5	ATDT-I'in 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	67
Şekil 3.6	ATDT-II'in 0x20 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	68
Şekil 3.7	FKDT'nin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	68
Şekil 3.8	FKDT-I 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	69
Şekil 3.9	FKDT-II'in 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	69
Şekil 3.10	Celite 545'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	70
Şekil 3.11	Celite 535'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	70
Şekil 3.12	Si-60GF <sub>254</sub> 'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	71
Şekil 3.13	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü	71
Şekil 3.14	ATDT'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	72
Şekil 3.15	ATDT-I'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	72
Şekil 3.16	ATDT-II'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	73
Şekil 3.17	FKDT'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	73
Şekil 3.18	FKDT-I'in 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	74
Şekil 3.19	FKDT-II'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	74
Şekil 3.20	Celite 545'in 2500 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	75
Şekil.3.21	Celite 535'in 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	75
Şekil 3.22	Si-60GF <sub>254</sub> 'ün 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	76
Şekil.3.23	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.	76
Şekil 3.24	ATDT'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	77
Şekil 3.25	ATDT-I'in % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	78
Şekil 3.26	ATDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	78
Şekil 3.27	FKDT'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	79
Şekil 3.28	FKDT-I'in % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	79

	spektrumu.	
Şekil 3.29	FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	80
Şekil 3.30	Celite 545'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	80
Şekil 3.31	Celite 535'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu	81
Şekil 3.32	Si-60GF <sub>254</sub> 'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	81
Şekil 3.33	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.	82
Şekil 3.34	ATDT'nin XRD deseni	83
Şekil 3.35	ATDT-I'nin XRD deseni.	83
Şekil 3.36	ATDT-II'nin XRD deseni.	84
Şekil 3.37	FKDT'nin XRD deseni.	84
Şekil 3.38	FKDT-I'nin XRD deseni.	85
Şekil 3.39	FKDT-II'nin XRD deseni.	85
Şekil 3.40	Celite 545'in XRD deseni.	86
Şekil 3.41	Celite 535'in XRD deseni.	86
Şekil 3.42	Si-60GF <sub>254</sub> 'ün XRD deseni.	87
Şekil 3.43	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nın XRD deseni.	87
Şekil 3.44	ATDT'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.	94
Şekil 3.45	FKDT'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.	95
Şekil 3.46	FKDT-I'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.	96
Şekil 3.47	FKDT-II nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.	97
Şekil 3.48	Si-60GF <sub>254</sub> 'ün tanecik boyutu dağılımı grafiği.	98
Şekil 3.49	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'ün tanecik boyutu dağılımı grafiği.	99
Şekil 3.50	25 °C de metilen mavisi için ayar eğrisi grafiği.	104
Şekil 3.51	FKDT-I de ditiyokarbamatlarının toluen ile elde edilen kromatogramı.	106
Şekil 3.52	FKDT-I ile mürekkep örneklerinin kromatogramı.	107
Şekil 3.53	FKDT-I tabakasında aseton ile yapılan mürekkep örneklerinin kromatogramı	107

Şekil 3.54	İspirtolu yeşil kalemdeki boyar maddenin kromatogramı	108
Şekil 3.55	Mürekkep örneklerinin kromatogramı.	108
Şekil 3.56	Mürekkep örneklerinin kromatogramı.	109
Şekil 3.57	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	110
Şekil 3.58	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	110
Şekil 3.59	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	112
Şekil 3.60	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	112
Şekil 3.61	Ditizonat komplekslerinin kromatogramı.	114
Şekil 3.62	Ditizonat ve DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	115
Şekil 3.63	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	117
Şekil 3.64	DEDTC komplekslerinin kromatogramı	118
Şekil 3.65	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	118
Şekil 3.66	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	118
Şekil 3.67	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.).	118
Şekil 3.68	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	119
Şekil 3.69	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	120
Şekil 3.70	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	121
Şekil 3.71	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	121
Şekil 3.72	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	121
Şekil 3.73	PyDTC komplekslerinin kromatogramı	121
Şekil 3.74	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	122
Şekil 3.75	Şekil 3.75 DEDTC komplekslerinin kromatogramları.	124
Şekil 3.76	DEDTC ve PyDTC komplekslerinin kromotogramı.	125
Şekil 3.77	DEDTC ve PyDTC komplekslerinin kromotogramı.	125
Şekil 3.78	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	126
Şekil 3.79	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	126
Şekil 3.80	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	126
Şekil 3.81	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	127
Şekil 3.82	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	127
Şekil 3.83	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	128
Şekil 3.84	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	128
Şekil 3.85	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	129
Şekil 3.86	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	129

Şekil 3.87	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	129
Şekil 3.88	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	129
Şekil 3.89	Kütlece 3:1 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	131
Şekil 3.90	Kütlece 2:1 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	131
Şekil 3.91	Kütlece 1:2 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	132
Şekil 3.92.	Kütlece 1:3 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı	132
Şekil 3.93	Kütlece 3:1 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	133
Şekil 3.94	Kütlece 2:1 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	133
Şekil 3.95	Kütlece 1:2 oranında FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	134
Şekil 3.96	Kütlece 1:3 oranında FKDT-I ve Si-60GF <sub>254</sub> 'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromatogramı.	134
Şekil 3.97	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	135
Şekil 3.98	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	135
Şekil 3.99	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	136
Şekil 3.100	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	136
Şekil 3.101	Mürekkep örneklerinin kromatogramı.	137
Şekil 3.102	Mürekkep örneklerinin kromatogramı.	137
Şekil 3.103	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	138
Şekil 3.104	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	138
Şekil 3.105	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	138
Şekil 3.106	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	138
Şekil 3.107	DEDTC komplekslerinin kromatogramı.	139
Şekil 3.108	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	140
Şekil 3.109	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	140
Şekil 3.110	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	140
Şekil 3.111	111 PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	140

Şekil 3.112	PyDTC komplekslerinin kromatogramı.	141
Şekil 4.1	Silisilik Asit ve Polisilisilik Asit Oluşum Mekanizması.	145
Şekil 4.2	pH'ın fonksiyonu olarak silika solün jelleşme zamanı	147
Şekil 4.3	Oluşum pH'ı ile spesifik yüzey alanının değişimi	148
Şekil 4.4	Oluşum pH'ı ile gözenek hacminin değişimi	148
Şekil.4.5	Türkiyenin bazı bölgelerinden alınmış diyatome toprağı örnekleri	150
Şekil 4.6	ATDT, ATDT-I, ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin karşılaştırma amaçlı bir görüntüsü.	154
Şekil 4.7	ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF <sub>254</sub> , Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin karşılaştırılmalı görüntüsü.	155
Şekil 4.8	ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	156
Şekil 4.9	ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin absorbans (A) değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	157
Şekil 4.10	ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	157
Şekil 4.11	ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin A değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	158
Şekil 4.12	FKDT, FKDT-I, Celite 545 ve Celite 535'in 4000-400 cm <sup>-1</sup> % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	159
Şekil 4.13	FKDT,FKDT-I, Celite 545 ve Celite 535'in A değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	160
Şekil 4.14	ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin % T değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	160
Şekil 4.15	ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin A değeri ile 4000-400 cm <sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.	161
Şekil 4.16	ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve Si-HF <sub>254+366</sub> nın karşılaştırılmalı	162

	XRD desenleri.	
Şekil 4.17	ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	163
Şekil 4.18	ATDT, ATDT-II, FKDT-II ve Si-60HF <sub>254+366</sub> XRD desenleri.	164
Şekil A.1	Bazı bilinen diyatomelerin ışık mikroskobu görüntüleri.	198
Şekil B.1	ATDT'nin 0.5M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S15).	199
Şekil B.2	ATDT'nin 1M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S14).	199
Şekil B.3	ATDT'nin 1M HCl ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 büyütme ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S11).	199
Şekil B.4	ATDT'nin 2M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü.(16)	200
Şekil B.5	ATDT'nin 3M HCl ile 1.5 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10x20 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S13).	200
Şekil B.6	ATDT'nin 3M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S3).	200
Şekil B.7	ATDT'nin 6M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S10).	201
Şekil B.8	ATDT'nin 6M HNO <sub>3</sub> ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S19).	201
Şekil B.9	ATDT'nin 6M HNO <sub>3</sub> ile 12 Saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S6).	201
Şekil B.10	ATDT'nin 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile	202

	elde edilen ürünün 10x40 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S22).	
Şekil B.11	ATDT'nın 6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile 202 elde edilen ürünün 10x40 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S21).	
Şekil B.12	ATDT -I'in Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile modifikasyonu ile elde edilen 10x20 202 büyütme mikroskopik görüntüsü (S67).	
Şekil B.13	FKDT'in 4M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile modifikasyonu ile elde edilen ürünün 203 10x20 büyütme mikroskopik görüntüsü (S73).	
Şekil C.1	ATDT'nın 0.5M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında 204 kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.2	ATDT'nın 1.0M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında 204 kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.3	ATDT'nın 1M HCl ile 12 saat geri soğutucu altında 205 kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.4	ATDT'nın 2M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla 205 elde edilen ürünün IR spektrumu.	
Şekil C.5	ATDT'nın 3M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla 206 elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.6	ATDT'nın 6M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla 206 elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.7	ATDT'nın 6M HNO <sub>3</sub> ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması 207 ile elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.8	ATDT'nın 6M HNO <sub>3</sub> ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılması 207 ile elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.9	ATDT'nın 3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile 208 elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil C.10	ATDT'nın 6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile 208 elde edilen ürünün IR spektrumu	
Şekil D.1	Jel oluşumunun şematik gösterimi	209
Şekil E.1	TUBİTAK'ta yapılan spesifik yüzey alanı sonuçları	210
Şekil E.2	TUBİTAK'ta yapılan spesifik yüzey alanı sonuçları	211
Şekil F 1	TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları	212

Şekil F.2	TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları	213
Şekil F.3	TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları	214
Şekil G.1	ATDT'nin tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları	215
Şekil G.2	FKDT'nin tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları	216
Şekil G.3	FKDT-I'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları	217
Şekil G.4	FKDT-II'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.	218
Şekil G.5	Si-60GF <sub>254</sub> 'ün tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları	219
Şekil G.6	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'ün tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.	220





## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Adı	Sayfa No
Çizelge 1.1	Diyatome toprağının eser element içeriği.	3
Çizelge 1.2	Diyatome toprağından hazırlanmış olan ürünlerin kimyasal analiz verileri.	5
Çizelge 1.3	Ticari kizelgur örneklerinin bazı özellikleri.	22
Çizelge 1.4	Çeşitli kromatografik yöntemlerde uygulanan paket ve destek maddelerinin tipik tanecik boyutu aralığı.	24
Çizelge 1.5	Aktiflik derecesinin adsorbsiyon % sine göre değişimi.	34
Çizelge 1.6	TLC ile aktive edilmiş $Al_2O_3$ tabakasında standard boyaların $R_f$ değerleri.	34
Çizelge 1.7	Ticari adsorbanların ambalaj etiketlerindeki kısaltmalar ve anlamları.	35
Çizelge 2.1	Araştırmada kullanılan kimyasal maddeler ve alındıkları kaynaklar.	43
Çizelge 2.2	FKDT-I veya FKDT-II ile bağlayıcı miktarı değerleri.	62
Çizelge 2.3	Bulamaç hazırlamada su hacmi optimizasyonu değerleri.	63
Çizelge 3.1	Maddelerin IR spektrumlarında O-H bağı titreşimine ait bandın (A) değerleri.	77
Çizelge 3.2	Bazı kristallerin XRD desenlerinde görülen kritallerin kırılma açıları (uzaklık) $2\theta$ ( $d$ A°) değerleri.	88
Çizelge 3.3	Diyatome toprağı ve modifiye ürünleri, Celite 545, Celite 535 ve silikajel ( $Si-60GF_{254}$ , $Si-60HF_{254+366}$ ) örneklerinin XRD desenlerindeki kırılma açıları (uzaklık) $2\theta$ ( $d$ A°) değerleri.	88
Çizelge 3.4	FKDT'nın nicel analiz sonucu.	89
Çizelge 3.5	Afyon-Tınaztepe diyatome toprağının nicel analiz sonucu.	89
Çizelge 3.6	Kütahya-Alayunt diyatome toprağının nicel analiz sonucu.	90
Çizelge 3.7	ATDT'nın HCl ile modifikasyonundan elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonuçları.	90
Çizelge 3.8	ATDT'nın $HNO_3$ ile modifikasyondan elde edilmiş ürünlerin kimyasal analiz sonuçları.	91
Çizelge 3.9.	ATDT'nın $H_2SO_4$ ile modifikasyondan elde edilmiş ürünlerin	91

kimyasal analizi.

Çizelge 3.10	ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin nicel analiz sonuçları.	92
Çizelge 3.11	ATDT ve FKDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin nicel analiz sonuçları.	92
Çizelge 3.12	Celite 545 ve Celite 535'in nicel analiz sonuçları.	93
Çizelge 3.13	Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin nicel analiz sonuçları.	93
Çizelge 3.14	ATDT <sub>106-150</sub> 'nin elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	94
Çizelge 3.15	FKDT elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	95
Çizelge 3.16	FKDT-I'in elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	96
Çizelge 3.17	FKDT-II'nin elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	97
Çizelge 3.18	Si-60GF <sub>254</sub> 'ün elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	98
Çizelge 3.19	Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.	99
Çizelge 3.20	FKDT, FKDT-I ve FKDT-II Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin spesifik yüzey alanı değerleri.	100
Çizelge 3.21	FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ve Si-60GF <sub>254</sub> ve Si-60HF <sub>254+366</sub> 'nin, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri	100
Çizelge 3.22	Kör çözelti için elde edilen deneysel veriler	101
Çizelge 3.23	FKDT için elde edilen deneysel veriler.	101
Çizelge 3.24	FKDT-I için elde edilen deneysel veriler.	102
Çizelge 3.25	FKDT-II için elde edilen deneysel veriler.	102
Çizelge 3.26	Si-60GF <sub>254</sub> için elde edilen deneysel veriler	102
Çizelge 3.27	Si-60HF <sub>254+366</sub> için elde edilen deneysel veriler.	102
Çizelge 3.28	Adsorbanların yüzeye bağlı OH yoğunluğu değerleri	103
Çizelge 3.29	Metilen mavisi çalışmaları için ayar eğrisi verileri.	103
Çizelge 3.30	Modifiye edilmiş diyatome toprağı ürünleri ile Si-60GF <sub>254</sub> 'ün metilen mavisi adsorbsiyonu ile ilgili değerler.	104
Çizelge 3.31	Bulamaç hazırlamada gerekli su hacmi değerleri.	105
Çizelge 3.32	FKDT-IG den elde edilen tabakada yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler.	109
Çizelge 3.33	FKDT-IIG tabakalarında, toluen ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.	111
Çizelge 3.34	FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş ve aktive edilmemiş ince	111

tabakalarda toluen ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler.

Çizelge 3.35 Çizelge 3.35 FKDT-IIG den elde edilen aktive edilmiş 113 tabakalarda  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımlarından oluşan örnekler ile yapılan TLC uygulamaları ile elde edilen kromatografik veriler.

Çizelge 3.36 FKDT-IIG den elde edilen aktive edilmiş tabakalarda 114  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ ,  $\text{Co(PyDTC)}_2$  ve karışımlarının örnekleri ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Çizelge 3.37 Çinko (II) ve kurşun (II) ditizonat ve karışımının 115 kromatogramından elde edilmiş veriler.

Çizelge.3.38 Çinko (II) ditizonat ile  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımının 116 kromatogramından elde edilmiş veriler.

Çizelge 3.39 DEDTC komplekslerinin kromatogramın verileri. 117

Çizelge 3.40 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlan aktive 119 edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri.

Çizelge 3.41 FKDT-I:Si60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanmış aktive 120 edilmemiş tabakadaki PyDTC komplekslerinin kromatogramının özellikleri.

Çizelge.3.42 FKDT-I:Si60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanan aktive 122 edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ ,  $\text{Co(PyDTC)}_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri.

Çizelge 3.43 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive 123 edilmemiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri

Çizelge 3.44 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive 124 edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramlarına

- ait veriler.
- Çizelge 3.45 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive 125  
edilmemiş tabakalarla yapılan TLC uygulamalarında elde edilen  
kromatografik veriler.
- Çizelge 3.46 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive 127  
edilmiş tabakalarla yapılan TLC uygulamalarında elde edilen  
kromatografik veriler.
- Çizelge 3.47 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından elde edilmiş 128  
tabakalarda TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik  
veriler.
- Çizelge 3.48 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive 130  
edilmiş tabakalarda TLC uygulamalarında elde edilen  
kromatografik veriler.
- Çizelge 3.49 Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan tabakalarda yapılan TLC 135  
Uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.
- Çizelge.3.50 Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanana aktive tabakalarda Cu(PyDTC)<sub>2</sub> , 136  
Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında  
elde edilen kromatografik veriler.
- Çizelge.3.51 Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanmış ince tabakalarda yapılan 139  
uygulamaları ile elde edilen kromatografik veriler.
- Çizelge 3.52 Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda yapılan 141  
TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.
- Çizelge 4.1 'ATDT'nin HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifikasyon çalışmalarında 166  
e edilen ürünlerin XRF analiz verileri.
- Çizelge. 4.2 Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>, Celite 535, Celite 545 ve ATDT'nin 166  
modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin bazı nicel analiz  
sonuçları.
- Çizelge4.3 FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> 168  
tanecik boyutu analizi değerleri.
- Çizelge 4.4 FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün 1:3, 1:1 ve 3:1 oranında karıştırılması 184  
elde edilen kromatogramlardaki R<sub>f</sub> değerleri.
- Çizelge 4.5 Kırmızı mürekkep için FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> oranına göre R<sub>f</sub> 185  
işimi.

- Çizelge 4.6 Farklı tabakalarda Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için R<sub>f</sub> ve N değerleri. 190
- Çizelge 4.7 PyDTC ve DEDTC komplekslerinin, adsorban ve çözücü 193  
değişimine göre R<sub>f</sub> değerleri.
- Çizelge 4.8 PyDTC ve DEDTC komplekslerinin, adsorban ve çözücü 194  
değişimine göre N değerleri



## ÖNSÖZ

Pembenin beyaza döndüğü bir ortamda, gönüllülüğten ve gereklilikten zorunluluğa dönmüş bilimsel çalışma mücadelesi, imkansızlıklar içinde bireysel iletişimlerle başladı ve “Bilim Emekle Sınırlıdır” felsefesi ile gelişti.....

Bu çalışmada bana yol gösteren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI'ya teşekkür gönül borcumdur. Tez çalışmamda yol gösteren Tez İzleme Komitesi üyesi değerli hocam Prof Dr. Ümran YÜKSEL ve Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na ayrıca Dr. Ragıp KARAKAŞ'a teşekkür ederim.

XRF spektrometre ile kimyasal analizlerin yapılmasına olanak sağlayan Balıkesir Gürbüz Madencilik A.Ş.'ne ve analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Birol ÖZKAN'a, İTÜ Mühendislik Fakültesinde SEM resimlerinin ve XRD desenlerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ayten GÖÇMEN'e, ışık mikroskobu görüntülerinin alınmasında yardımcı olan İlkay AÇIKGÖZ'e, yüzey alanı ve gözeneklilik analizlerinin yapılmasını sağlayan T.C. Ziraat Bankası Fen Lisesi Müdürlüğü'ne, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı ve BAÜ Proje Yürütme Müdürlüğüne teşekkür ederim.

Afyon Tınaztepe'den diyatome toprağının getirilmesinde yardımlarını esirgemeyen, karşılıksız sevmeyi yaşam felsefesi edinmiş dostum Mehmet ALAY'a ve Ankara-Kızılcahamam'dan diyatome toprağı almamızı sağlayan Eyüp ÖZDEMİR amcama, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını ve moral desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Mevlüt ALNIAÇIK'a, yazım işlemlerinde yardımlarını gördüğüm Sevim AYHAN, Mehmet YAPICI ve Tayfun ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Yaşamımın orjiniinde bulunan sabırlı, dost, paylaşmasını ve katlanmasını bilen, eşim Suzan ve kızım Özgür'e teşekkür etmek az gelir. Var olsunlar....

Soner ERGÜL

## 1.GİRİŞ

Diyatome toprağı ve ürünleri, dünyada ve ülkemizde bir çok endüstriyel kuruluşun üretim sisteminde filtre yardımcısı olarak ve belediye atık arıtma sistemlerinde kullanım alanı bulması nedeni ile ilgi çekmektedir [1]. Hidroksiapatit, modifiye edilmiş perlit, aktive edilmiş ağartıcı toprak, bentonit, pudra gibi mineraller ve bunlardan elde edilen ürünler, ince tabaka kromatografisinde (Thin Layer Chromatography; TLC) sabit faz olarak kullanılan mineral kökenli adsorbanlardır [2]. Diyatome toprağı da bu mineraller gibi, özellikleri nedeniyle TLC uygulamalarında sabit faz olarak kullanılabilme potansiyeli göstermektedir.

### 1.1 Diyatome (Silisli Su Yosunları)

Diyatomeler, genelde volkanik hareket sahalarına yakın tatlı ve tuzlu sularda yaşayan, şekil bakımından çok çeşitlilik gösteren tek hücreli alglerdir. Esas yapısı pektin olup hücre çeperine % 95'e kadar değişebilen oranlarda SiO<sub>2</sub> girebilmektedir. Diyatomelerin hücre çeperine *kabuk* adı verilir. Çeper bir kutu ve üzerine geçen kapağı olmak üzere iki parçadan oluşur. Kapak ise içte ve dışta olmak üzere iki parçadır. Büyük olan dıştaki iki kapağı *epivalva (epiteka)*, daha küçük olan içtekine ise *hipovalva (hipoteka)* denir. Bu kapaklar (valva), değişik şekillerde delikler, kaburgamsı çıkıntılar ve yarıklar taşıdığından organizmalar süslü bir manzara gibi görünür. Çepere değişik görünüm veren bu yapılar çeper süsü olarak adlandırılır. Diyatome cinsine ve türüne göre bu süsler farklılık gösterir. Bu süslerin eksen doğrultusunda dizildiği tiplere *sentrik diyatomeler*, süslerin eksen çizgisine göre simetrik veya asimetrik iki taraflı olarak dizildiği tiplere ise '*pennat diyatomeler*' denir [3-6].

Diyatomelerin büyükleri 10-100 mikrometre arasında olup mikroskopla ölçülebilmektedir. Farklı morfolojiye sahip 25000 diyatome türü bilinmektedir. Diyatomelerin oluşma ve büyüme hızı, yaşadıkları ortama, suda çözülmüş silisyumlu bileşiklerin yoğunluğuna, suyun temizliği ve ortamın fotosentez yapmak

için uygun olup olmadığı gibi etmenlere bağlı olarak değişmektedir. Bu etmenlerin sağlandığı ortamda yaşamayı tercih eden diyatome, yaşamları bittikten sonra oluşacak diyatome toprağı rezervlerinin kalitesinin artmasına neden olurlar. Ortama bağlı olarak, diyatome türünün değişmesi nedeniyle çevre kirliliğini belirlemede belirteç görevi görürler. Ayrıca fotosentez yapabilmeleri ve sayılarının çokluğu nedeniyle dünyanın oksijen ihtiyacını karşılamada da önemli yerleri vardır [3-6].

## **1.2 Diyatome Toprağı**

### **1.2.1 Diyatome Toprağının Tanımı ve Adlandırılması**

Diyatome toprağı, ilkel olarak üçüncü ve dördüncü zamanlarda yaşamış diyatomelelerin fosilleşmesi ile oluşan biyolojik kökenli tortul minerallerdir [7,8].

Almanca ve Fransızca literatürde “kieselguhr” İngilizce literatürde “diatomaceous earth” ve “diatomite” Danimarka’da “moler; diyatomit ve kil karışımı” olarak adlandırılır. Diyatome toprağı ismi doğal mineral için kullanılırken, kizelgur ve diyatomit isimleri genelde işlem görmüş diyatome toprağı için kullanılan isimlerdir [1].

### **1.2.2 Diyatome Toprağının Bileşimi ve Özellikleri**

Diyatome toprağı ocaktan çıkarıldıktan sonra % 50 veya daha fazla nem içermektedir. Kuru diyatome toprağında % 60-90 oranında amorf SiO<sub>2</sub> olup, bunun yanında kalsiyum, alüminyum, magnezyum, sodyum, demir, fosfor, kükürt, nikel, çinko ve mangan bileşikleri de içermektedir [1,7]. Genel olarak bir diyatome toprağının eser element içeriğı Çizelge 1.1 de verilmektedir [1].



Çizelge 1.1 Diyatome toprağının eser element içeriği.

Element	Derişim (ppm)	Element	Derişim (ppm)
Antimon	2	Germanyum	10
Arsenik	5	Altın	0.5
Baryum	30	Platin	2
Berilyum	1	Gümüş	0.5
Bizmut	0.5	Uranyum	5
Bor	100	Vanadyum	200
Kadmiyum	2	Çinko	10
Klor	400	Mangan	60
Krom	100	Cıva	0.3
Kobalt	5	Molibden	5
Bakır	40	Tungsten	0.5
Flor	50	Nikel	120

Diyatome toprağı bileşimine bağı olarak rengi beyaz-griden, sarı-yeşile değışen kokusuz bir topraktır. Diyatome toprağında temel madde amorf SiO<sub>2</sub> tir. Tuzlu su kökenlilerde kütlece % 2-7 oranında kristal SiO<sub>2</sub> varken, tatlı su kökenlilerde ise yaklaşık % 1 veya daha az vardır. Sıkıştırılmış yoğunluk, diyatome toprağının kökenine ve tipine göre 0.220-0.670 g/mL aralığında, pH ise 4,4-9,2 aralığında değışmektedir. Kristal su içeriğı % 2-6 arasındadır. Suda çözünmez, yanmaz ve patlama riski olmayan bir maddedir [1,9].

### 1.2.3 Diyatome Toprağı İle İlgili Yapı Analizleri

Ham diyatome toprağının özellikleri, diyatome kabuklarının bileşimine ve türüne, oluşma dönemine göre değışmektedir. Diyatome toprağının nitelenmesi için mikroskopik görüntü, infrared spektrumu (IR), X ışını kırınımı (XRD) deseni, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTA) yapılır. Ayrıca bazı fiziksel özelliklerde (sertlik, renk gibi) belirlenmelidir [9].

Diyatomeler ışık ve elektron mikroskobu ile belirlenebilir. Elektron mikroskobu ile alınacak olan görüntülerde diyatome sınıfları, türleri ve şekilleri daha iyi belirlenir. Işık mikroskobu ile ise 10x20 ve daha fazla büyütmelerde, diyatome sınıfları ve şekilleri net olarak belirlenebilmektedir. Örneklerdeki diyatomelerin net olarak görülmesi için, örnek ısıtma ve/veya derişik asit çözeltileri ile muamele edilir.

Sonra mikroskop altında incelenir [5]. Bazı diyatomelerin mikroskobik görüntüleri Ek A.da verilmektedir.

Diyatome toprağında hidratlaşmış amorf  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  yapısı gereği silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), grupları bulunmaktadır.  $3695$  ve  $3620 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf ve dar bandlar serbest yüzey silanol gruplarının O-H bağı titreşimine,  $1101$  ve  $1031 \text{ cm}^{-1}$  deki kuvvetli ve geniş bandlar ise siloksan gruplarının Si-O-Si bağı gerilme titreşimlerine ve  $912 \text{ cm}^{-1}$  deki zayıf ve geniş band silanol gruplarının Si-OH bağı gerilme titreşimlerine aittir [10]. John Manville firması tarafından üretilen Fluka marka diyatomitin (Celite 545) IR spektrumu 3.30 da verilmektedir.

#### 1.2.4 Diyatome Toprağı ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Diyatome toprağı ve ürünleri, endüstride filtre yardımcısı, kromatografide destek maddesi olarak, ayrıca dolgu maddesi, ızalasyon maddesi, adsorban, aşındırıcı, katalizör taşıyıcısı, inşaat malzemesi ve böcek öldürücü olarak da kullanılmaktadır [9].

*Filtre yardımcısı olarak;* kimya, metalurji, gıda, ilaç, petrol sanayi, kuru temizleme ve diğer sanayi alanlarında kullanılmaktadır. *Dolgu maddesi olarak;* en çok boya, cila, asfalt v.b., koruyucu kaplama maddesi olarak kağıt ve plastik sanayisinde, gübre üretiminde, patlayıcı maddelerde ve kibrit sanayisinde geniş çapta kullanılmaktadır. *İzalasyon maddesi olarak;* fırınlarda, ocaklarda, buz dolaplarında, tuğla, kiremit ve çimento üretiminde kullanılmaktadır. *Adsorban olarak;* asitlerin emdirilerek taşınmasında, dinamit yapımında ve ayrıca hayvancılıkta ahır ve kümeslerin kurutulmasında kullanılmaktadır. *Aşındırıcı olarak;* metal ve otomobil cila tesislerinde temizleme ve cila işlerinde kullanılmaktadır [9]. *Katalizör taşıyıcısı olarak;* hidrojenasyon çalışmalarında, sülfürik asit üretiminde kullanılmaktadır [9]. *İnşaat malzemesi olarak;* tuğla, kiremit, kalıp üretiminde kullanılmaktadır [9].

### 1.2.5 Diyatome Toprağından Ticari Ürünlerin Hazırlanması

Diyatomit üretim işlemleri; nem uzaklaştırma, kalsine etme ve/veya flaks kalsine etme, sınıflandırma ve paketlenme olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Elde edilen ticari ürünler; doğal diyatome toprağı, kalsine diyatomit, flaks kalsine diyatomitdir.

Yataktan çıkarılan ham diyatome toprağındaki taş, kum, kil ve yaprak vs. giderildikten sonra, kurutma ve öğütme işlemlerinin uygulanması ile elde edilen ürüne '*doğal diyatome toprağı*' denir [9].

Doğal diyatome toprağı 900-1000 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtıldıktan sonra kırma ve öğütme işlemleri uygulanmasıyla elde edilen ürüne '*kalsine diyatomit*', fırında ısıtma işlemi 550-650 °C aralığında yapıldığında elde edilen ürüne ise '*yarı kalsine diyatomit*' denir [9].

Ham diyatome toprağının nemi ve taş, yaprak vs. giderildikten sonra flaks kalsine işlemi için hammadde silosuna alınan toprağına ağırlığının % 3-10 kadar soda, sodyum klorür veya çamaşır sodası ilave edilir ve 900-1000 °C de kalsine edilir. Bu şekilde elde edilen ürüne '*flaks kalsine diyatomit*' denir. Çizelge 1.2 de diyatome toprağından hazırlanmış olan ürünlerin kimyasal analiz verileri verilmektedir [9].

Çizelge 1.2 Diyatome toprağından hazırlanmış olan ürünlerin kimyasal analiz verileri.

Bileşenler	Doğal diyatome toprağı (kalsine edilmemiş) (%)	Kalsine diyatome toprağı (%)	Flaks Kalsine Diyatome toprağı (%)
SiO <sub>2</sub>	86.8	91.0	87.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	4.6	5.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	1.9	1.1
CaO	1.7	1.4	1.1
MgO	4	4	3
Ateş kaybı	4.6	3	1
Diğerleri	8	4	3.6

### 1.2.6 Diyatome Toprağı Yatakları

Dünyanın bir çok yerinde oldukça geniş diyatome toprağı yatakları bulunmakla beraber, ticari bakımdan elverişli olanları azdır. Dünya diyatome toprağı yataklarının büyük bir kısmı A.B.D'dedir [9]. Türkiye'de Afyon-Tınaztepe, Kayseri-Erkilet, Kütahya-Alayunt, Denizli-Sarayköy bölgelerinde diyatome toprağı yatakları vardır [9].

### 1.2.7 Diyatome Toprağı Kullanımının Sağlık ile İlişkisi

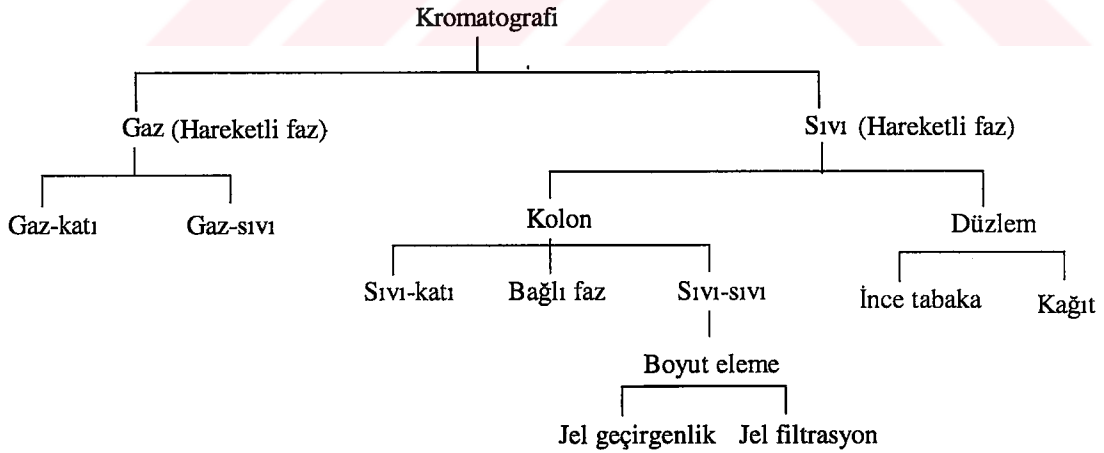
Doğal ve işlenmiş diyatome toprağı endüstriyel kuruluşlar tarafından büyük oranda kullanılmakta olup üretim sistemlerinde ise insanlar çalışmaktadır. Bu nedenle diyatome toprağının sağlık ile ilişkisi önemlidir. Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu'na göre (International Agency for the Research of Cancer; IARC); amorf SiO<sub>2</sub>, kanser yapıcı maddeler sınıfına girmemektedir. Diyatome toprağının deney hayvanlarına ve insanlara kanser yapıcı etki gösterdiğini ortaya koyan yeterli delil yoktur. Ancak, diyatome toprağı ocaklarında ve ürünlerinin üretim sistemlerinde çalışanlar eğer korunmazlarsa, diğer toz maddelerde de olduğu gibi tozun solunum yolu ile alınması durumunda önemli derecede akciğer sorunu yaşayabilirler. Diyatome toprağı ile çalışan profesyonel işçiler solunum maskesi gibi uygun ekipmanlar ile korunmalıdır. Aşırı miktarda tozdan etkilenmiş kişiler tozlu hava ortamından uzaklaştırmalı ve temiz havalı bir yere çıkarılmalıdır. Kişinin yüzü burnu ve tozlanmış derisi temiz su ile yeterince yıkanmalıdır [7].

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

### 1.3 Kromatografik Yöntemler

Bir karışımı bileşenlerine ayırmak için kullanılan yöntemlerin en önemlisi şüphesiz kromatografidir. Kromatografi hareketli bir fazın (gaz, sıvı veya süper kritik akışkan), sabit bir fazla (katı veya katı üzerine bağlanmış sıvı) dengeye getirildiği kapalı bir sistemde, örneği bileşenlerine ayırmak, bileşenlerin nitel ve nicel analizini yapmak için kullanılan bir analitik yöntemdir [11].

Kromatografik ayırma yöntemleri, sabit veya hareketli fazın fiziksel durumuna (katı, sıvı, gaz, süper kritik akışkan) göre, sabit fazın oluşturulduğu desteğin (düzlem veya kolon gibi) şekline göre, ya da ayırma mekanizmasının (adsorbsiyon, dağılma gibi) türüne göre sınıflandırılabilir. Düzlemsel kromatografi yöntemleri TLC, kağıt kromatografisi (Paper Chromatography; PC) ve elektrokromatografiyi içermektedir. Buna göre kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması ile ilgili bir şema Şekil 1.1 de verilmiştir [12].



Şekil 1.1. Kromatografik analiz yöntemlerinin sınıflandırılması.

### 1.4 TLC'nin Tarihsel Gelişimi

Bu kromatografi türü, açık kolon kromatografisi olarak da tanımlanabildiğine göre yöntemin gelişmesinin izlenmesine Botanikçi M Tswett'in çalışmaları ile

başlanabilir. Tswett, 1903 yılında yeşil bitki yapraklarını petrol eterinde ezerek elde ettiği özütü, ince öğütülmüş  $\text{CaCO}_3$  ile doldurulmuş bir cam kolona döktükten sonra çözücü ile yıkandığında yapraktaki pigmentlerin ikisi yeşil (klorofil a ve b) ve diğeri sarı üç band halinde ayrıldığını görmüştür. Bu renk dizilişini spektruma benzeterek yönteme renkli yazı anlamına gelen '*kromatografi*' adını vermiştir.

Daha sonra unutulmuş bu çalışmalar 1930 da Zechmeister, Chlondky ve diğeri tarafından yeniden ve daha etraflı olarak incelemeye alınmıştır. 1938 de Ismalov ve çalışma arkadaşı Schraiber tıbbi bitkilerin analizinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kaplanmış cam levhaları kullanmışlardır. Fakat tabakaları kolaylıkla dökülmesinden dolayı bu tip tabakalara bağlayıcı madde olarak nişastanın ilavesi 1949 da Meinhard ve Hall tarafından yapılmıştır.

Günümüzde geniş ölçüde yapılan laboratuvar uygulamaları E. Stahl'ın 1956 dan itibaren getirdiği yenilikler ve etraflı araştırmalar ile yakından ilgili olup '*ince tabaka*' deyimini onun tarafından verilmiştir. TLC 1980'li yıllarda aletsel teknoloji olarak ortaya konulmuştur.

#### **1.4.1 TLC'de Gelişmeler ve TLC'nin Üstünlükleri**

TLC'de ayırmalar genellikle kılcal kuvvetlerle hareketli faz göç hızının denetlendiği yürütme tipleri kullanılarak gerçekleştirilir. TLC, aynı anda birden çok örneğin bileşenlerine ayrılabilirdiği, metodolojik olarak basit, ayrıca benek yerlerini belirleme yöntemlerinin çok olduğu bir analitik yöntemdir [13].

TLC'nin yüksek performanslı sıvı kromatografisinin (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) yerini alacak bağımsız bir yöntem olarak görmekten çok, iki yöntemi birbirlerinin bütünleyicisi olarak değerlendirmek daha doğru olur. Özellikle hızlı ve etkin ayırmalar için hazırlanmış ticari ince taneciklerin ortaya çıkmasıyla, boyut aralıklarının darlığı (ayrıca taneciklerin eş büyüklükleri) nedeniyle plakaların performansı iyileşmiş ve böylece TLC'nin yeri daha da pekişmiştir. Bu özellikleri taşıyan plakalarla küçük miktarlardaki örneklerde kısa göç yoluyla başarılı bir ayırma yapılabilir ve analiz süresinde önemli kısaltmalar olur. Yapılan

uygulamalarda beneklerin çok sıkı olması ve tabaka üzerinde belirlemeye uygun optik özelliklere sahip olması nicel analiz açısından önemli bir özelliğidir. Günümüzde silika, bağlı faz ve selüloz içeren pek çok ince tabakalar sağlanabilir. Normal ve ters fazlı tüm HPLC sıvı fazları TLC için sağlanabilir. Enantiyomerlerin ayrılması için özel bağlı fazlar da hazırlanmaktadır [11].

Uzun zincirli alkil grupları içeren ters faz tabakalarında özellikle polar çözücülerin kullanılabilmesi için önlem olarak tanecik boyutu büyük tutulur veya modifiye tabakalar (kısmen silanlanmış) hazırlanır. Daha etkili olan başka bir yöntem plakada hareketli fazın zorlama ile yürütülmesidir. Bu durumda kılcal etkili çözücü göçünden gelen sınırlamalar ortadan kalkar, hareketli fazın hızı denetlenir ve çözücü göç aralığı bağımsız olarak optimize edilebilir. Böylesi durumda benek genişlemesi ortadan kalkar. Zorlanmış yürütme tekniği, santrüfuj kuvveti ve hareketli fazın tabakaya mekanik bir pompa yardımıyla verilmesi biçiminde olur. Bu yeni uygulamalarla klasik TLC artık yüksek performanslı TLC olur [13].

Düzlem kromatografisinde son yıllardaki gelişmeler tabaka teknolojisinde, örnek uygulamasında, yürütme yöntemlerinde ve densitometre ile miktar belirlenmesindeki gelişmelerin ortak sonucudur. Bu süre içinde TLC uygulamalarında en belirgin değişim, örnek uygulama işlemleri, kromatografik yürütmeler ve kromatogramların kaydedilmesi tümüyle aletsel olmuş ve genellikle işlemler otomatikleşmiş ve modern TLC'den söz edilecek boyutlara ulaşmıştır. Bu konu ile çalışanlar aletsel TLC'den HPLC'nin sağladığı yararlılardan daha fazlasını beklemektedir [13].

HPLC de yeni bir analiz rutindir, oysa TLC'de örnek uygulama, yürütme ve dedekte etme gibi adımlar otomatik olarak yapılabilir. TLC'de paralel olarak ayırma yapılabildiğinden HPLC'ne göre daha çok örnekle çalışılabilir. Bu nedenle örnek analizi başına düşen zamanın kısa ve analizin ucuza mal edilmesi TLC'ni HPLC'ne üstün kılar. TLC'ni HPLC'ne üstün kılan diğer özellikler; örnek hazırlama kolaylığı ve işlemlerin basit olmasıdır [13].

TLC uygulamaları, kolon kromatografisi çalışmalarının öncüsü olup kolonda örnek bileşenlerinin ayrılıp ayrılmayacağına TLC’de yapılan uygulamalara bakılarak karar verilir. Bu açıdan TLC uygulamaları yapılacak ayırma işlemlerinde işleri kolaylaştıran ve çalışmaya yön verebilen özelliktedir [13].

#### 1.4.2 TLC’de Kromatografik Parametreler

TLC; bir örneğin, bileşenlerine ayrılması, nitel ve nicel analizi için yaygın olarak kullanılan pratik ve kolay bir kromatografik ayırma yöntemidir [ 13,14].

TLC ile elde edilen bir kromatogram, geciktirme faktörü ( $R_f$ ), teorik tabaka sayısı , teorik tabaka yüksekliği ve ayırma gücü parametrelerine göre ifade edilir.

##### 1.4.2.1 Geciktirme Faktörü

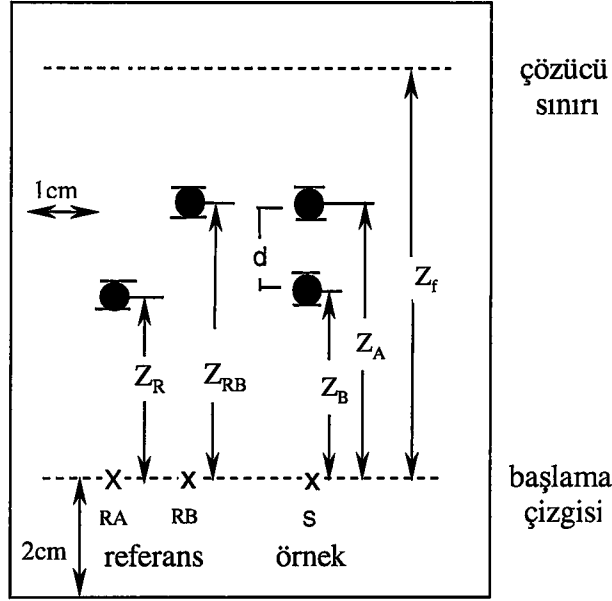
$R_f$ , kromatogramda bir bileşenin pozisyonunun karakteristik bir özelliği olup, referans maddeler için (1.1) eşitliği ile, örnekteki bileşenler için ise (1.2) eşitliği ile hesaplanır [11,15 ].

$$R_{f,RA} = Z_{RA} / Z_f , \quad R_{f,RB} = Z_{RB} / Z_f \quad (1.1)$$

$$R_{f,A} = Z_A / Z_f \quad R_{f,B} = Z_B / Z_f \quad (1.2)$$

Burada,  $Z_{f,RA}$ ; referans A bileşeninin benek merkezinin başlama noktasına uzaklığını,  $Z_{f,RB}$  ; referans B bileşeninin benek merkezinin başlama noktasına uzaklığını,  $Z_f$ ; çözücü sınırı,  $Z_A$ , örnekten ayrılmış A bileşeninin benek merkezinin başlama noktasına uzaklığını ve  $Z_B$ ; örnekten ayrılmış B bileşeninin benek merkezinin başlama noktasına uzaklığını göstermektedir. A ve B referans maddeleri ve bunların karışımından oluşan örneğe ait bir kromatogram Şekil 1.2 de verilmektedir [11,15].





Şekil 1.2 TLC’de bir kromatogram ve belirlenmesi gereken değerlerin şematik gösterimi.

$R_f$  değerini etkileyen çok sayıda etmen vardır. Bunlar tabakanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, hareketli fazın bileşimi ve saflığı, tanktaki çözücü buharının miktarı (tankın doyurulması için), tabaka hazırlama yöntemi, örnek miktarı, sıcaklık ve kurutma şartlarıdır [11,15].

#### 1.4.2.2 Teorik Tabaka Sayısı(N) ve Tabaka Yüksekliği(H)

TLC’de sabit fazın verimliliğinin nicel ölçüsü N ve H değerleridir. N değerinin büyük olması tabaka verimliliğinin de büyük olması demektir. Geleneksel TLC’de N değeri 1000-2000 arasında, yüksek performanslı TLC’de 5000-10000 arasında değişir. Bir örnekteki A bileşeni için N değeri ( $N_A$ ) (1.3) eşitliği ile hesaplanır. Burada,  $Z_A$ ; A bileşeninin benek merkezinin başlama noktasına uzaklığı,  $W_A$ ; A bileşenine ait benek genişliği, 16 katsayısı ise destilasyon teorisi veya tabaka teorisi ile ilişkili bir sabittir [11,17].

$$N = 16 (Z_A / W_A)^2 \quad (1.3)$$

Örnekteki A bileşeni için H değeri ( $H_A$ ) ise (1.4) eşitliği ile hesaplanır. [11,17].

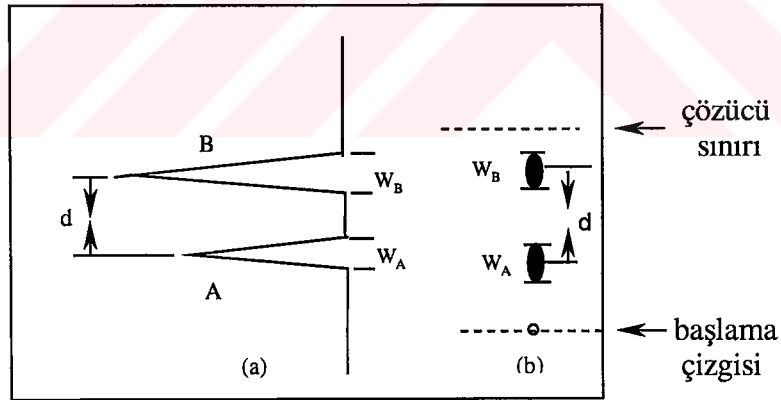
$$H_A = Z_A / N_A \quad (1.4)$$

### 1.4.2.3 Ayırma Gücü (R)

TLC'de bir tabakanın R değeri, birbirine yakın yürüten iki bileşeni ayırabilmesinin nicel bir ölçüsüdür. Örnekteki A ve B bileşenleri için R değeri, (1.5) eşitliği ile hesaplanır. Burada d; A ve B bileşenlerinin benek merkezi arasındaki uzaklık,  $W_A$  ve  $W_B$  sırasıyla A ve B bileşenlerine ait beneklerin genişlikleridir [11].

$$R = 2d / (W_A + W_B) \quad (1.5)$$

Tabakanın R değeri, geleneksel ya da aletsel olarak belirlenebilir. Şekil 1.3 de, A ve B den oluşan iki bileşenli bir örneğin (a) densitometrik tarama ile (b) klasik yöntem ile elde edilmiş kromatogramı verilmektedir. Bu kromatogramdan d,  $W_A$  ve  $W_B$  değerleri elde edilerek R değeri hesaplanır. Teorik olarak 0.05 ten daha küçük R değerine sahip bileşenleri ayırmak olanaksızdır [11,18].



Şekil 1.3 TLC'de A ve B den oluşan iki bileşenli bir örneğin kromatogramı. (a) densitometrik tarama ile (b) geleneksel olarak belirleme [13].

### 1.4.3 TLC Uygulamalarındaki Temel İşlemler

TLC uygulamalarında sabit fazın hazırlanması; sabit fazı oluşturacak adsorban belli oranda su veya organik bir çözücü ile süspansiyon edilip, plastik, metal (alüminyum gibi) veya cam yüzeyine bir yayıcı kit ile belli kalınlıkta yayılır ve önce

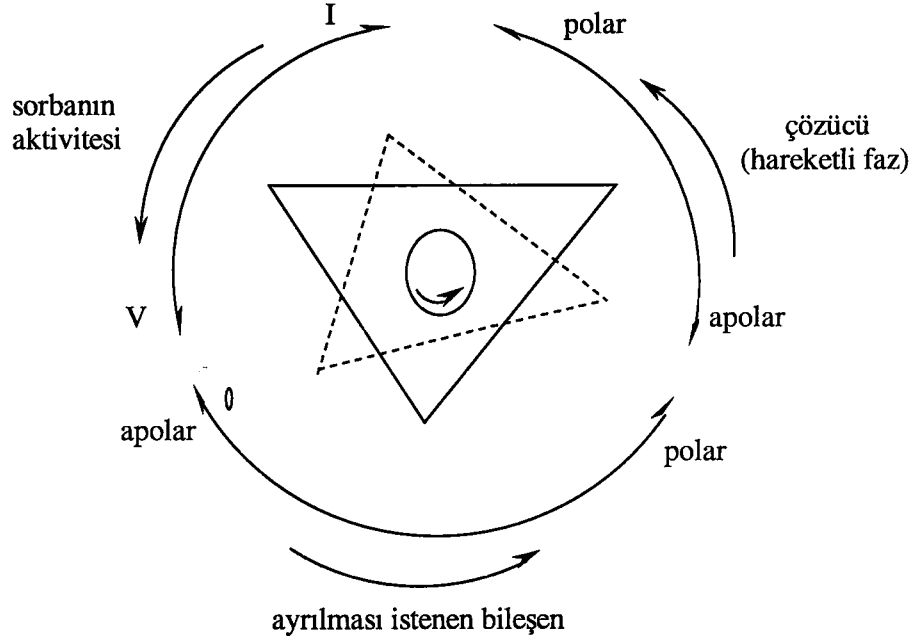
oda sıcaklığında sonra gerekirse 105-110 °C de 2 saat kadar bekletilerek aktive edilir [15].

*Örnek enjeksiyonu;* örnek, mikropipet, kapiler tüp ya da mikro şırınga ile benek ya da band şeklinde uygulanabilir. Örneğin band olarak uygulanması durumunda, band tabaka kenarına en fazla 15 mm yakınlıkta olmalı, benek olarak uygulama durumunda ise benek 2-3 mm çaplı olacak şekilde uygulanmalıdır. Örneğin çözücüsü oda sıcaklığında veya sıcak hava ile kurutulmalıdır. Örnek enjeksiyonu sırasında, uygulama noktasının zarar görmesi, beneklerin fasulye ya da hilal şeklinde olmasına neden olur ki bu da istenmeyen bir durumdur [15].

*Kromatografik yürütme;* örneğin ekili olduğu tabaka, sıvı buhar dengesi kurulmuş, hareketli fazı içeren yürütme tankına daldırılır. Hareketli faz tabakada kılcal kuvvetlerle hızlı bir şekilde yükselir ve beneğe ulaştığında bileşenleri farklı hızlarla yürütmeye başlar. Yürütme işlemi 15-90 dk'lık bir sürede tamamlanır. Ayrılma tamamlandığında tabaka tanktan çıkarılır ve çözücü sınırı işaretlenir. Tabaka etüv ya da havada kurutulur. Son olarak da beneklerin kromatogramdaki yeri belirlenir [15].

*TLC uygulamalarında analitik bir ayrılmanın sağlanması için,* örnek miktarının belli bir aralıkta enjekte edilmesi gerekir. Aşırı örnek enjeksiyonunda bileşenler tam olarak ayrılmaz ve beneklerde kuyruklanma olur [11,15].

*TLC uygulamalarında etkin bir şekilde ayrılma,* örnek, hareketli faz, sabit faz (sorban) ve tabaka hazırlama yönteminin seçimine bağlıdır. TLC uygulamalarında örnek, hareketli faz ve sabit fazın özelliklerinin dikkate alındığı bir ilişki sistemi Stahl tarafından Şekil 1.4'de verilen diyagram ile ortaya konulmaktadır. Bu diyagramda, ortadaki üçgenin köşeleri, kromatografik sistemde ayrılmanın gerçekleşmesi için, bileşen, sorban ve hareketli fazın olması gereken özelliğini göstermektedir. Üçgenin çevrilmesi ile ayrılmayı sağlamak için gerekli özellikler belirlenebilir [15].



Şekil 1.4 TLC uygulamalarında deneysel şartların seçimi.

Bir kromatogramda benek yerini belirlemek için kullanılan bir kaç yöntem vardır. Eğer örnekteki bileşen renkli ise bileşenin rengine bağlı olarak, bileşen renksiz ise bileşene duyarlı olan bir madde ile ( $H_2SO_4$ ,  $I_2$  buharı ya da ninhidrin gibi) renkli bileşikler oluşturularak belirlenir. Renksiz bileşenlere ait beneklerin belirlenmesi için kullanılan başka bir yöntem ise, bileşenlerin floresans özelliğinden yararlanmaktır. Bileşen floresans madde özelliği gösteriyorsa; floresans madde içermeyen sabit fazlar ile çalışma yapılır ve elde edilen kromatograma UV ışık (254 veya 366 nm) altında bakılarak bileşenin yaptığı ışımadan benekler belirlenir. Bileşen floresans özelliğe sahip değilse; floresans madde içeren sabit fazlarla çalışma yapılır ve elde edilen kromatograma UV ışık altında bakıldığında beneklerin olduğu yerlerde floresans yayınma olmaz ve beneklerin yeri bu şekilde belirlenir [15,16].

TLC uygulamalarında nitel analiz, bileşenin belirli şartlardaki  $R_f$  değerine göre yapılır. Bu analizde referans bileşenler ve örnek, tabakaya enjekte edilip yürütme gerçekleştirilir. Elde edilen kromatogramda çözücü sınırı işaretlenir ve referans bileşenler ve örnekten oluşan beneklerin  $R_f$  değerleri hesaplanır. Referans bileşenlerin  $R_f$  değerleri, örnekten elde edilen beneklerin  $R_f$  değerleri ile karşılaştırılarak nitel analiz yapılır. Kromatogramda referans bileşen ile aynı  $R_f$  değerine sahip olan benek, referans maddenin kendisidir [11].

*Preparatif ince tabaka kromatografisi uygulamalarında*, örnek pipetle geniş bir band olarak uygulanır ve tabaka 1-2 mm kalınlığa sahip adsorban ile kaplanır. Kromatogram tamamlandıktan sonra tabaka kurutulur. Ayrılmış bandlar bir spatula ile kazınarak alınır. Daha ileri analiz işlemleri için bir tüpe veya kağıt parçasına alınır. Preparatif ince tabaka kromatografisi uygulamalarının kolon kromatografisine göre avantajları vardır. Preparatif TLC uygulamaları çok fazla zaman gerektirmeyen daha hızlı bir yöntem olup, uygun çözücünün bulunması kolay ve az çözücü ile uygulamaların yapılabilirdiği bir yöntemdir. Ayrıca bileşenlere ait bandları belirlemek, bileşen bandlarını tabakadan almak ve diğer işlemler için kullanıma hazır duruma getirmek daha kolaydır [ 13,16].

#### 1.4.4 TLC'nin Çeşitleri

Sabit fazı oluşturmak için kullanılan sorbanın farklı özelliklere sahip olmasına ve örneğin bileşenlerine ayrılmasında etmen olan ana etkileşimlere bağlı olarak TLC'nin dört tipi vardır [11].

- 1.Normal faz kromatografisi,
- 2.Dağılıma kromatografisi,
- 3.Ters faz kromatografisi,
- 4.İyon değişim kromatografisi

##### 1.4.4.1 Normal Faz Kromatografisi

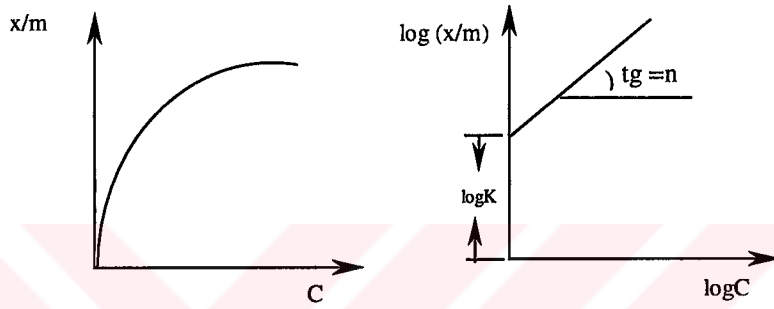
Normal faz kromatografisi, örnekteki bileşenlerin sabit faz yüzeyinde adsorbe edilmesine dayanan bir yöntemdir. Sabit faz bir katı adsorban, hareketli faz ise bir sıvıdır. Bu yöntemde örnekteki bileşenler sabit fazdaki polar yüzey merkezleri ve hareketli faz ile etkileşir. Örnekteki bileşenlerin ayrılması, sabit faz ile hareketli faz arasında adsorbsiyon ve desorbsiyon dengesinin ardışık olarak kurulması ile sağlanır. Sabit fazda örnek bileşenlerinin adsorbsiyonunu ifade eden ilişki (1.6) daki Freundlich adsorbsiyon izotermi eşitliği ile gösterilmektedir [11].

$$x/m = KC^n \quad (1.6)$$

Burada K ve n sabit, x; m gram adsorban başına adsorblanan maddenin kütlesi ya da mol sayısı, C ise dengedeki adsorblananın derişimidir. (1.6) eşitliğinin logaritması alındığında (1.7) eşitliği elde edilir.

$$\log(X/m)= \log K + n\log C \quad (1.7)$$

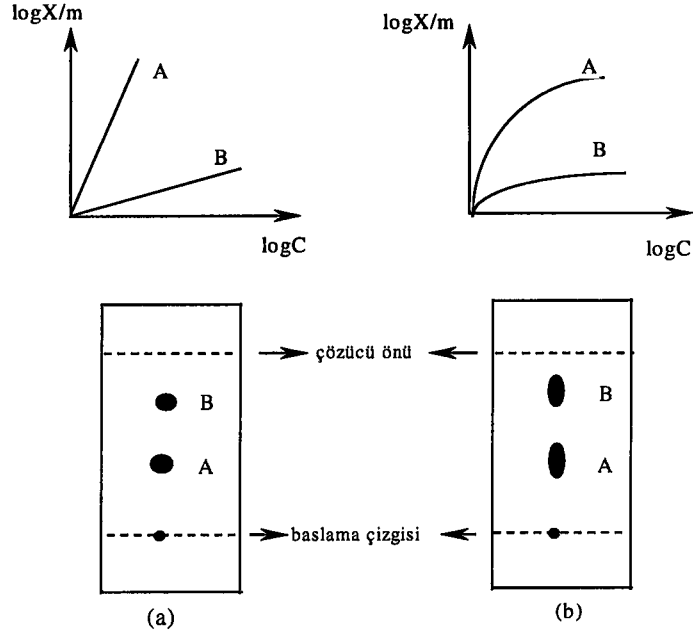
x/m ile C arasında ve log x/m ile logC arasında çizilen grafikler Şekil 1.5 de verilmektedir. Grafikte y eksenini kesen nokta logK, eğim ise n dir.



Şekil 1.5 Freundlich izotermi grafiği.

Örnek sabit faz tarafından adsorblanmazsa, adsorbsiyon izotermi x eksenini keser ve örnekteki bileşenler hareketli fazla birlikte gider. Sonuç olarak, örnekteki bileşenlerin hepsi için  $R_f$  değeri 1.0 olur. Bileşenlerine ayrılacak örneğin sabit faz tarafından tamamen adsorblanması durumunda izoterm eğrisi y eksenini keser ve bileşenler için  $R_f$  değeri 0.0 olur. Eğer adsorbsiyon izotermi bu iki uç durum arasında kalıyor ise,  $R_f$  değeri 0.0 - 1.0 arasında olur. Grafiğin eğiminin büyük olması durumunda  $R_f$  değeri küçük, aksi durumda ise  $R_f$  değeri büyük olur [11].

İdeal durumda adsorbsiyon izotermi doğrusal olup adsorbsiyon dengesinin hemen sağlandığı ve difüzyonun olmadığı kabul edilir. Şekil 1.6a da A ve B den oluşan iki bileşenli bir örneğin ideal kromatogramı ve izoterm eğrisini, Şekil 1.6b ise difüzyonun olduğu durumda elde edilen ideal olmayan kromatogramı ve izoterm eğrisini göstermektedir[11].



Şekil 1.6 (a) A ve B bileşenli bir örneğin ideal kromatogramı ve izoterm eğrisi (b) A ve B bileşenli bir örneğin ideal olmayan kromatogramı ve izoterm eğrisi.

#### 1.4.4.2 Dağılma Kromatografisi

Dağılma kromatografisinde; sabit faz katı bir desteğe bağlanmış bir sıvı, hareketli faz ise sıvıdır. Bu yöntem sıvı-sıvı kromatografisi olarak da adlandırılır. Sabit fazdaki sıvı ile hareketli fazın birbiri ile karışmaması durumunda dağılma dengesi kurulur. Örneğin bileşenlerine ayrılması, sabit faz ile hareketli faz arasında dağılma dengesinin ardışık olarak kurulması ile gerçekleşir. Dağılma dengesi Nerst dağılım kanununa uymakta olup denge sabiti eşitliği (1.8) ile verilmektedir [11].

$$C_s / C_h = K \quad (1.8)$$

Burada  $C_s$  ve  $C_h$ ; sabit fazda bileşenin derişimi ve hareketli fazda bileşenin derişimi,  $K$  ise dağılma sabitidir. Dağılma kromatografisinde dağılma sabiti bileşiğin göçme hızının bir ölçüsü olup  $R_f$  değerinin büyüklüğüne etki eder.

#### **1.4.4.3 Ters Faz Kromatografisi**

Ters faz kromatografisinde, sabit faz, parafin gibi lipofilik maddeler veya hidrofobik olarak modifiye edilmiş apolar özellikteki bir katı, hareketli faz ise polar özellikte bir sıvıdır. Bu özellikteki sabit fazlar, az polar veya apolar özellikteki örnek bileşenlerinin ayrılmasında etkilidir. Ayrıca çözünürlük farklılıklarından dolayı homologların ve izomerlerin ayrılması için uygundur [11].

#### **1.4.4.4 İyon Değişirme Kromatografisi**

İyon değişirme kromatografisinde, sabit faz iyon değişirme özelliğine sahip suda çözünmeyen gözenekli ve fonksiyonel grup taşıyan bir madde, hareketli faz ise sıvıdır. Bu maddeler, iyonlarla yer değişirme özelliğine sahip oynak iyonlar içeren gruplara sahiptirler [11].

### **1.5 TLC’de Kullanılan Adsorbanlar**

TLC’de kullanılan adsorbanları inorganik ve organik kökenli olmalarına göre sınıflandırmak mümkündür. İnorganik kökenli adsorbanlar; silikajel, alumina, kizelgur, silikatlar, fosfatlar, kalsiyum sülfat, cam tozu, heteropolimerik tuzlar, demir oksit, krom oksit, çinko karbonat, çinko ferrosiyanyür, aktif karbon, zirkonyum fosfat, hidro zirkonyum oksit, lantan oksit, bentonitler ve çeşitli adsorban karışımlarıdır. Organik kökenli sorbanlar; selüloz ve türevleri, nişasta, sakkaroz, mannitol, dekstron jeller gibi maddelerdir [11,16].

#### **1.5.1 İnorganik Adsorbanlar**

##### **1.5.1.1 Silikajel**

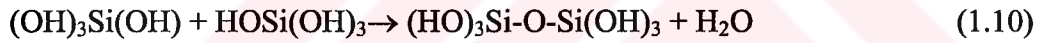
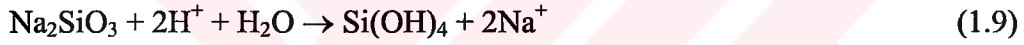
Silikajel,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formülüne sahip, amorf ve gözenekli yapıda bir maddedir. Katı iskelet örgüsü, gözenek yapısı ve yüzeyindeki fonksiyonel grupların



özellikleri nedeniyle kromatografi için uygun bir sorbandır. TLC'nin gelişimi boyunca en uygun absorban silikajeldir [11].

Silikajel yüzeyindeki polar hidroksil grupları yerine, alkil zincirli amino, siyano ve diol grupları veya yalnızca amino ve siyano grupları SiO<sub>2</sub> iskeletine bağlanarak TLC ve yüksek performanslı TLC için modifiye silikalar elde edilmiştir [21].

Silikajel, çözünebilir silikatlardan asitle çöktürme ile veya silisyumtetraklorür ve tetraetoksisilan gibi silika türevlerinin hidrolizi ile hazırlanır Sodyum silikat çözeltisi asitlendirildiğinde; silisilik asite, silisilik asit molekülleri ise birbiri ile birleşerek polisilisilik asite dönüşmektedir. Polisilisilik asit koloidal silika parçacıklarının oluşumu için çekirdektir. Sodyum silikatın (su camı) asitlerle kondenzasyon tepkimesi (1.9) ve (1.10) da verilmektedir [11].



veya daha genel olarak (1.11) tepkimesi yazılabilir.



Kondenzasyon tepkimesi sonucunda, yavaş yavaş polimerik ya da temel olarak koloidal taneciğe dönüşen silisilik asit oluşur. Kondenzasyonun belirli bir basamağında jelleşme başlar. Jelleşmede koloidal SiO<sub>2</sub>xnH<sub>2</sub>O tanecikleri üç boyutlu bir örgü oluşturmak üzere bağlanırlar. Makroskobik olarak silika sol yavaş yavaş daha vizkoz hale gelir ve kritik bir jelleşme noktasında katılaşır. Jel oluşumu temel olarak taneciklerin birleşmesinden kaynaklanır. Kondenzasyonda, yüzeydeki hidroksit grupları ayrılır ve siloksan bağları oluşur. Bu ürüne "hidrojel" denir. Hidrojelin ısıtılmasıyla su uzaklaşır ve sert, gözenekli yapıya sahip "kserojel" oluşur. Örgü içi bağların oluşumu dehidratasyon ile ilgili olup tanecik yoğunluğunu

arttırır. Oluşan silikajelin özellikleri, çözeltinin pH'ı, SiO<sub>2</sub> derişimi, tuz derişimi, ve sıcaklık gibi parametrelerden etkilenir [11,16].

Kromatografi amaçlı kullanılacak silikajelin, spesifik yüzey alanı; 400-800 m<sup>2</sup>/g, spesifik gözenek hacmi; 0,5-1,2 mL/g, ortalama gözenek çapı ise 4-12 nm (40-120<sup>0</sup>A) arasındadır [19]. Ortalama hidroksit grubu yoğunluğu ise yaklaşık olarak 8 µmol/m<sup>2</sup> değerine ulaşır [11].

### 1.5.1.2 Alumina

Kromatografide kullanılacak alumina, hidrojelit, Al(OH)<sub>3</sub>'in, dehidratasyonu ile elde edilmektedir [16]. Dehidratasyonun gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak alüminanın özelliği değişmektedir [16]. Gözenek yüzeyi çeşitli yollarla bağlanmış OH grupları ile kaplıdır. Hidrojillettten hazırlanan alumina, asit ile muamele edilmemiş ise % 10 kadar sodyum oksit içerir ve bazik özelliktedir. Süspansiyonun bazikliği asitle muamele etme işlemi ile az ya da çok giderilir ve yeni elde edilen ürün nötral veya zayıf asidik özellik gösterir. Bu şekilde nötral ve asidik alüminalarda hazırlanır [11,16].

Kromatografide kullanılan alüminalar; asidik, bazik veya nötr özelliktedir. Spesifik yüzey alanı; 100-350 m<sup>2</sup>/g, ortalama gözenek çapı; 20-80<sup>0</sup>A arasındadır. Su içeriği; 1100<sup>0</sup>C de kızdırmadaki kütle kaybına bağlı olarak yapılan hesaplamada % 8'dir. Su içeriği, sonradan su ilavesi ile % 20'lere kadar arttırılabilir. Kromatografi amaçlı süspansiyon hazırlama için gerekli su miktarı kütlece 1:1 – 1:3 aralığında olmalıdır. Nötral alumina kullanımı gerektiğinde sulu süspansiyonun pH değeri 7,0 yapılır. Ayırma işlemi için bazik tabaka gerektiğinde pH ayarlaması gerekmez. Alumina ile bağlayıcı kullanarak ya da kullanmadan tabaka hazırlanabilir. Benek belirleme amacıyla inorganik veya organik floresans katkı maddeleri içeren alumina da hazırlanmaktadır. Alumina hem nitel analiz için hem de preparatif ayırma içinde uygundur. Piyasada Alumina G veya alumina GF<sub>254</sub>, alumina GF<sub>254+366</sub> olarak satılmaktadır [11,16].

### 1.5.1.3 Kizelgur

Piyasada kizelgur G olarak satılan ürün, elde edilişi daha önce anlatılmış olan flaks kalsine diyatome toprağına, bağlayıcı olarak belli oranda kalsiyum sülfat karıştırılması ile elde edilen üründür.

Kromatografi amaçlı kullanılacak olan kizelgur, dikkatli bir şekilde saflaştırılmalıdır. Bu işlem bir kaç adımda yapılır ve işlem sayısı ve çeşidi diyatome toprağının alındığı bölgeye göre değişir. Bu işlemler sırası ile genel kirliliklerin giderilmesi, kurutma, yakma ve sodyum klorür veya sodyum karbonat ile eritiş işlemlerinden oluşur.

Yapılan işlemler sonucunda yüzey alanını azalır ve gözenekler ise genişler fakat diyatome toprağının mikroskobik yapısı değişmeden kalır. Bunun yanında spesifik yüzey alanı 12-40 m<sup>2</sup>/g dan 1-5 m<sup>2</sup>/g'a değiştiği bilinmektedir [16].

Diyatome toprağının organik ve demir oksit gibi istenmeyen inorganik safsızlıkları, flaks kalsine işlemi ile giderilmekte ve saflık yüzdesi oldukça artmaktadır. Bunun yanında bağlı hidroksil grubu yoğunluğu değeri ise sıfıra yakın bir değere değişmektedir. Bu ise, kizelgura normal TLC uygulamalarında aktivitesi az olan bir adsorban özelliği kazandırmaktadır. Flaks kalsine işlemi sonunda elde edilen veriler Çizelge 1.3 de verilmiştir [16].

Kizelgurun amorf SiO<sub>2</sub> yapısı, flaks kalsine işlemi ile çok az SiO<sub>2</sub> kristallerinin oluştuğı, XRD yöntemi ile elde edilen grafiklerde görülmüştür. Bunun yanında SiO<sub>2</sub> yüzeyinde silanol ve siloksan grupları bulunmaktadır. Kizelgurda SiO<sub>2</sub> harici bileşenlerin % sinin çok küçük olması nedeni ile gözenek duvarlarında harici element ve bileşiklerinin olmadığı kabul edilebilir [16]

Çizelge 1.3 Ticari kizelgur örneklerinin bazı özellikleri.

Kizelgur	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Makro gözenek hacmi (%)	Ortalama gözenek çapı (Å <sup>0</sup> )
1	4.2	1.14	92	11000
2	<1	1.7	88	70000
3	1	2.78	-	110000

Kizelgur yüzey aktivitesinin küçük ve bağıl olarak büyük gözenek hacmine sahip olması nedeniyle, dağılma kromatografisi için daha uygundur. 60 µm den daha küçük tanecik boyutundaki kizelgur TLC uygulamalarında kullanılabilir [16].

#### 1.5.1.4 Adsorban Karışımları

İnorganik adsorbanlara ilave olarak çeşitli maddelerin karışımları da TLC’de sabit faz olarak kullanılmaktadır. Silikajel G ve Alumina G’nin kütlece 1:1 oranındaki karışımı şekerler ve fenollerin ayrılmasında, Silikajel G ve kizelgur G’nin çeşitli oranlardaki karışımları klor içeren herbisidlerin belirlenmesi ve teşhisi için, yağlı maddelerde antioksidan maddelerin, steoridlerin, ve karbonhidratların belirlenmesi için kullanılmaktadır [16].

#### 1.5.2 Organik Adsorbanlar

##### 1.5.2.1 Selüloz

Selüloz organik kökenli adsorban maddelerin başında gelmekte olup, dağılma kromatografisinde kullanılan bir absorbandır. Selüloz, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub> genel formülüne sahip olup doğal polisakkaritlerdir. TLC’de kullanılmadan önce doğal selüloz saflaştırılmalıdır. Çoğu zaman doğal selüloz tekrar kristallendirilerek mikrokristal yapılı selüloz elde edilir. Mikrokristal selüloz elde edildikten sonra, selülozun kullanılması yürütme zamanı ve ayırma performansı açısından üstünlükler sağlar. Yapısındaki hidroksit grubu ve dağılma kromatografisi mekanizması ile hidrofilik maddelerin ayrılması için uygun bir sorbandır. TLC’de, selüloz lifleri PC dekine göre daha kısadır ve spesifik yüzey alanı yaklaşık olarak 2 m<sup>2</sup>/g dır. Selüloz tozu ile oluşturulan ince tabakalarda tanecikli yapı gereği benekler PC uygulamalarında elde edilenlere göre daha sıklıdır [11,16].

### 1.5.2.2 Adsorban Olarak Poliamidler

Dağılma kromatografisinde kullanılan başka bir organik kökenli sorban poliamitlerdir. Bu amaç için polikaprolaktam (PA6) ve poliundekaamid (PA 11) kullanılmaktadır. Polar yapıdaki maddeler, poliamidin yapısındaki amid grupları ile hidrojen bağı oluşturabildiğinden poliamid ile oluşturulan ince tabakalarda ayrılabilirler.

### 1.5.3 TLC'de İyon Değiştiriciler

İyon değişim kromatografisinde kullanılan destek maddeleri, düz veya ters faz kromatografisinde kullanılan silika kökenli sorbanlar yanında daha az önemlidir. TLC'de çeşitli iyon değiştirici maddeler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçinelerin TLC ile ilgili özellikleri tam detaylı olarak taranmıştır. İyon değiştiriciler genellikle yapılarındaki fonksiyonel grupları ile, yüklü tanecikler arasındaki çekim kuvveti farklılığına bağlı olarak etkinlik gösterirler. Bunun yanında reçine matrisinden kaynaklanan London kuvvetleri ve diğer fiziksel etkileşimlerde vardır. İyon değiştiriciler büyük mol ağırlıklı çapraz bağlı polimerler olup, genellikle hareketli fazdaki iyonlar ile yapısındaki fonksiyonel gruplardaki oynak iyonlar ( $H^+$  ya da  $OH^-$ ) ile yer değiştirme özelliğe sahiptirler. Reçine türü değiştiriciler genellikle inorganik bileşikler için kullanılırken selüloz türü değiştiriciler çoğunlukla organik bileşiklerin ayrılmasında kullanılır. Çoğu selüloz türü iyon değiştirici kimyasal olarak modifiye edilmiş selülozdan yapılıdır. Selüloz kökenli iyon değiştiriciler, biyokimyada; proteinlerin, nükleik asit türevlerinin ayrılmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sulu oksitlerden ya da heteropoliasit ve bunların tuzlarından hazırlanan inorganik iyon değiştirici tabakalar metal iyonlarının ayrılmasında kullanılmaktadır [11].

## 1.6 Kromatografide Kullanılan Adsorbanların Özellikleri

Kromatografik uygulamada kullanılan adsorbanın, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi, alıkonma mekanizmasının anlaşılmasını kolaylaştırır [11,19]. Adsorbanın fiziksel özellikleri; tanecik boyutu ve boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, gözenek şekli, gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı parametrelerine göre değişmektedir. Kimyasal özellikleri ise; adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların özelliğine göre değişmektedir.

### 1.6.1 Tanecik Boyutu ve Dağılımı

Kromatografik uygulamada kullanılacak bir adsorbanın, ortalama tanecik boyutunun belli bir değerin altında ve dar bir aralıkta simetrik dağılıma sahip olması gerekmektedir. Aksi durumda tabaka performansının düşük olmasına ve ideal olmayan bir kromatogramın oluşmasına neden olur. Tanecik boyutu ve dağılımının kromatografi için uygun olması öğütme ve eleme işlemlerine bağlıdır. Adsorbana standart bir öğütme ve eleme işlemi uygulandığında, adsorbanın dar bir aralıkta simetrik dağılıma sahip olması sağlanabilir [11].

Kromatografik yöntemlere göre, kullanılan adsorbanın sahip olması gereken tipik tanecik boyutu aralığı Çizelge 1.4 de verilmektedir [11,20].

Çizelge 1.4 Çeşitli kromatografik yöntemlerde uygulanan paket ve destek maddelerinin tipik tanecik boyutu aralığı.

Yöntem	Ortalama tanecik çapı aralığı, ( $\mu\text{m}$ )
Gaz kromatografisi (GC)	100-200
Yüksek basınçlı GC	50-100
TLC	10-50
Yüksek performanslı TLC	5-15
Kolon-sıvı kromatografisi	
Large scale	50-200
Preparatif	10-60
HPLC	2-40

Tanecik boyutu ve boyut dağılımı, tanecik boyutuna göre kütleli, yüzeysel ve hacimsel dağılım olarak ifade edilmektedir. Tanecik boyutu ve boyut dağılımı,  $D[4,3]$ ,  $D[3,2]$ ,  $D[v, 0,1]$ ,  $D[v, 0,1]$ ,  $D[v, 0.90]$ ,  $D[v, 0.5]$  ve span gibi istatistiksel sonuçlarla ifade edilir.  $D[4,3]$ ; hacimsel olarak ortalama çap olup, tanecikle aynı hacme sahip olan bir kürenin çapını,  $D[3,2]$ ; yüzeysel olarak ortalama çapı göstermekte olup tanecikle aynı yüzeye sahip olan bir kürenin çapını verir.  $D[v, 0,1]$ ; taneciklerin % 10'nu bu değerin altında tanecik boyutuna,  $D[v, 0.90]$ ; taneciklerin % 90'nı bu değerin altında tanecik boyutuna sahiptir.  $D[v, 0.5]$ ; tanecik boyutu dağılımında tam ortadaki tanecik boyutu değerini verir. Span ise dağılımın dar ya da geniş olup olmadığının ölçüsü olup (1.12) eşitliği ile hesaplanır.

$$\text{Span} = \frac{D(v, 0.90) - D(v, 0.10)}{D(v, 0.50)} \quad (1.12)$$

Yüksek performanslı TLC'de adsorban çok küçük tanecik boyutuna ve dar bir tanecik boyutu dağılımına sahiptir. Yüksek performanslı TLC'de kullanılan sabit fazın ortalama tanecik boyutu, geleneksel TLC'de kullanılan adsorbanın tanecik boyutunun yarısı kadardır [21].

### 1.6.2 Spesifik Yüzey Alanı

Kromatografik işlemlerde sabit faz olarak kullanılan adsorban maddenin adsorblama kapasitesini standardize ve karakterize etmede kullanılan en önemli parametrelerden birisi de spesifik yüzey alanıdır. Bir adsorbanın spesifik yüzey alanı adsorbanın iç ve dış yüzey alanlarının toplamına eşittir. Dış yüzey alanı, her bir taneciğin dış yüzeyini çevreleyen alanı olup adsorbanın 1.0 gramındaki taneciklerin yüzeyine eşdeğerdir. Bu alan bütün çukurluk, çatlak ve çiziklerin yüzeyini de içermektedir [11]. İç yüzey alanı ise, adsorbsiyon olayının gerçekleşebileceği oyuk ve gözeneklerin duvarlarını kaplayan alandır. Adsorban maddenin spesifik yüzey alanı (1.13) eşitliği ile hesaplanır [19,20].

$$a_s = 6/\rho \cdot d \quad (1.13)$$

Burada  $a_s$ ; spesifik yüzey alanı,  $d$ ; küresel taneciğin çapı ve  $\rho$ ; gözenekli katının yoğunluğudur. Dış ve iç yüzeyin toplam alanına katkısı, tanecik boyutu ve gözenek boyutuna bağlıdır.

Spesifik yüzey alanını belirlemede, optik yöntemler, gazların (He, N<sub>2</sub> gibi) veya boyar maddelerin (metilen mavisi, metil kırmızısı gibi) ve NaOH adsorbsiyonu gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır [11].

### 1.6.2.1 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Yöntemi İle Spesifik Yüzey Alanının Belirlenmesi

Bir adsorbanın toplam yüzey alanını belirlemek için en çok BET yöntemi kullanılır [11]. Bu yöntemde azot adsorblanan olarak uygulanmakta ve ardından azotun sıvı olduğu sıcaklıkta (77 K) sorbsiyon ölçümleri yapılmaktadır. BET eşitliği (1.14) de verilmektedir.

$$P/P_0/V_a (1-P/P_0) = 1/V_m C + C-1/V_m C(P/P_0) \quad (1.14)$$

Burada  $V_a$ ; adsorblanan gazın hacmi,  $V_m$ ; katının bütün yüzeyini tek tabaka molekül ile kaplanmak için gerekli gazın hacmidir.  $C$ ; ilk tabakadaki moleküllerin adsorbsiyon zamanı ile ikinci ve bunu izleyen tabakalardaki moleküllerin adsorbsiyon zamanı arasındaki oranı ifade eden bir sabittir.  $P/P_0$  ise bağıl basıncı ifade eder. Eğer  $(P/P_0 / V_a(1-P/P_0))$  değerinin  $P/p_0$  değerine karşı grafiği çizilirse doğrusal bir grafik elde edilir. Grafiğin eğimi ve doğrunun kesiştiği noktadan  $V_m$  bulunur.  $V_m$  den spesifik yüzey alanının hesaplanması için bir molekül tarafından kaplanan alanın bilinmesi gerekir. N<sub>2</sub> molekülünün kapladığı alan  $16.27 (A^0)^2$  ve adsorbanın spesifik yüzey alanı (1.15) eşitliği ile verilir.

$$a_s = 6.023 \cdot 10^{23} \times 16.27 \cdot 10^{-20} \times V_m / 22414 \text{ m}^2/\text{g} \quad (1.15)$$

Sorbsiyon ölçümlerine bağlı olarak spesifik yüzey alanının ölçümünü kolaylaştırmak için başka hesaplama yöntemleri de vardır [19]. BET yöntemi de dahil olmak üzere bütün yöntemler bağıl  $a_s$  değerini verir. Her yöntem kendine ait bir



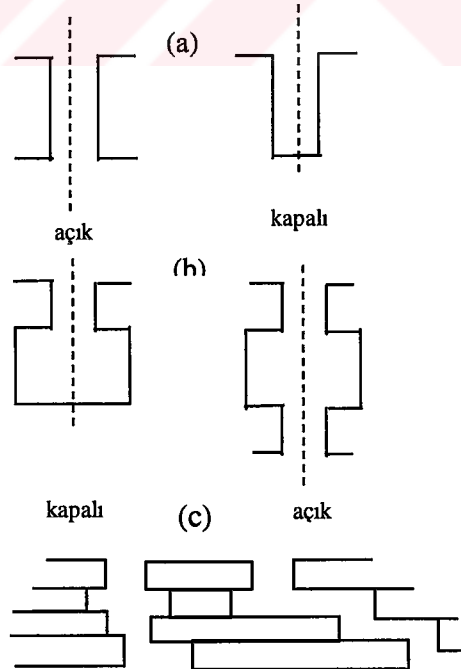
sistematik hataya sahiptir. Ayarlanmış araçlarla titizlikle standardize edilmiş koşullarda BET yöntemine göre spesifik yüzey alanının tekrarlanabilirliği  $\% \pm 2-5$  arasındadır [11].

### 1.6.2.2 Sear Yöntemi İle Spesifik Yüzey Alanının Belirlenmesi

Bu yöntem kolay, pratik ve aynı zamanda ekonomik olan bir yöntem olup ampirik deneysel sonuçlara dayanmaktadır. Yöntem spesifik yüzey alanı büyük olan adsorbanlar için geçerlidir. Adsorbandan hazırlanan süspansiyonun pH'nı 4.0 ten 9.0'a değiştirmek için gerekli NaOH hacmine bağlı olarak spesifik yüzey alanı hesaplanır [22].

### 1.6.3 Gözenek Şekli, Boyutu ve Boyut Dağılımı

Katı haldeki bir maddenin yüzeyi ile bağlantılı olmak üzere, derinliği genişliğinden daha fazla olan delik, oyuk ya da kanallara gözenek denir. Gözenekler (a) silindiriksel (b) mürekkep şişesi şekilli (c) yarık-şekilli olmak üzere Şekil 1.7 de gösterilmektedir [20].



Şekil 1 7 Gözenek modelleri (a) silindiriksel (b) mürekkep şişesi şekilli (c) yarık-şekilli gözenekler.

Gözenekler genişliklerine göre üç sınıfa ayrılır [11].

- 1.Mikrogözenekler  $d < 2$  nm
- 2.Mezogözenekler  $2 < d < 50$ nm
- 3.Makro gözenekler  $d > 50$ nm

Bir hidrolik gözenek çapı,  $d_h$  , (1.16) eşitliği ile verilir [11].

$$d_h = 4V_p/a_s \quad (1.16)$$

Burada  $a_s$  ; spesifik yüzey alanı,  $V_p$ ; adsorbanın gram başına toplam gözenek hacmini doldurmak için gerekli sıvının miktarı ile belirlenen spesifik gözenek hacmidir. Bu, bir adsorbanın kromatografik özelliklerini belirtmekte kullanılan önemli bir parametredir [19].

Mikro veya mezo gözenekli adsorbanın hacmi genellikle gaz adsorbsiyonu yöntemi ile belirlenir [11]. Makro gözenekli katıların  $V_p$  değeri, cıva porozimetri yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde cıva gözenekli katı içine basınçla tamamen doldurulur. Gözenek hacmi, uygulanan basıncın bir fonksiyonudur. Adsorbanı cıva ile doldurmak için gerekli olan basınç değerinde sıkıştırılan cıva hacmi ölçülerek  $V_p$  hesaplanır. Teorik olarak, cıvayı silindirik şeklindeki kapılara doldurmak için gerekli olan minimum basınç,  $P$  (bar olarak), eşitlik (1.17)'deki Washburn eşitliği ile verilir [11].

$$P = -4\gamma \cos\theta/d_w \quad (1.17)$$

Burada  $d_w$ ; ortalama gözenek çapı (nm),  $\gamma$ ; Cıvanın yüzey gerilimi (293 K de 0.480 N/m),  $\theta$ ; yüzey ve cıva arasındaki değme açısını (293 K de  $140^\circ$ ) göstermektedir. (1.17) eşitliğinde  $\gamma$  ve  $\theta$  değerleri yerine konulursa (1.18) eşitliği elde edilir.  $d_w > 14708$  nm ( $\sim 15$   $\mu$ m) genişlikteki gözenekler 1.0 bar ile,  $d > 15$  nm olan gözenekler ise 1000 barlık basınç uygulaması ile tam olarak cıva ile doldurulur. Gözeneklerin silindirik olduğu kabul edildiğinde,  $P$  ve  $d_w$  arasında ters orantılı bir ilişki vardır.

$$d\omega = 14708/P \quad (1.18)$$

#### 1.6.4 Gözenekli Adsorbanlarda Fiziksel Özelliklerin İlişkisi

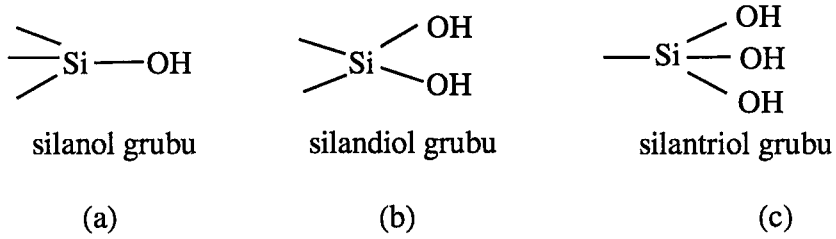
Gözenek yapısını karakterize etmede kullanılan  $a_s$ ,  $V_p$ ,  $d$  parametreleri arasındaki ilişki Wheeler tarafından bulunan (1.19) eşitliği ile verilir [11].

$$d_w = (4 \times 10^4 \times V_p) / a_s \quad (1.19)$$

#### 1.6.5 Yüzey Hidroksit Grubu

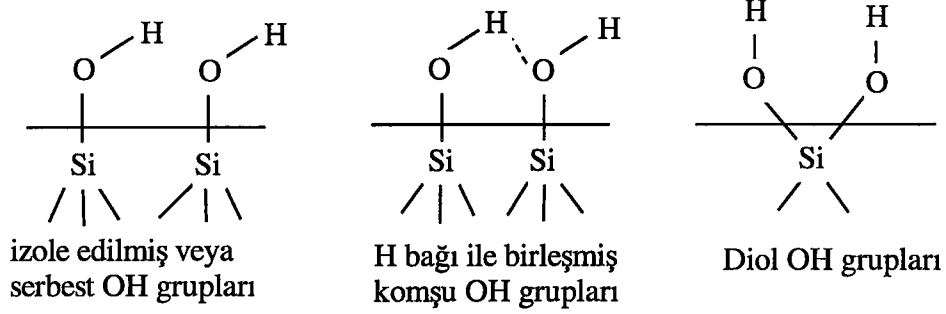
Yüzeyinde hidroksit grupları bulunan adsorbanlarla yapılan kromatografik uygulamalarda etkileşimin meydana geldiği aktif merkezler, polar özellikteki hidroksit gruplarıdır. Kromatografik uygulamalarda kullanılacak adsorbanın yüzeyindeki hidroksit grubunun nicel ölçüsü bağlı hidroksit grubu yoğunluğu parametresidir. Bu parametre,  $\alpha_{OH(s)}$  ile gösterilmekte olup birimi  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  dir [11].

Hidroksit grubu, adsorbanın yüzeyindeki silisyum atomlarına bağlanarak silanol gruplarını oluşturur. Teorik olarak bir silisyum atomuna iki veya üç hidroksit grubu bağlanarak silandiol ve silantriol oluşturabilir. Silanol grupları Şekil 1.8 de (a) silanol grubu (b) silandiol grubu (c) silantriol grubu olarak gösterilmektedir [11,23].



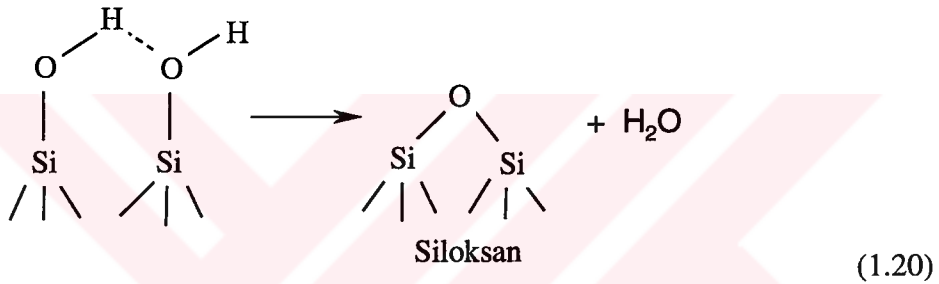
Şekil 1.8 Silanol gruplarının farklı tipleri (a) silanol grubu (b) silandiol grubu (c) silantriol grubu.

Şekil 1.9 da,  $\text{SiO}_2$  yüzeyinde üç tip hidroksit grubunun dizilişi gösterilmektedir.



Şekil 1.9 Bir SiO<sub>2</sub> yüzeyinde hidroksil gruplarının dizilişi.

473 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda vicinal gruplar, (1.20) eşitliğine göre siloksan gruplarına dönüşecek şekilde dehidroksile olurlar.



900 K nin üzerinde izole edilmiş hidroksil grupları siloksan gruplarına dönüşür. Buna göre hidroksit gruplarının derişimi artan sıcaklık ile basamak basamak azalır. 1400 K de yüzeyin tamamına yakını dehidroksile olmakta ve yapı, yalnızca siloksan grupları içermektedir [24].

### 1.6.5.1 Yüzey Hidroksit Gruplarının Belirlenmesi

$\alpha_{\text{OH(s)}}$  değeri, çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle belirlenebilir.

#### 1.6.5.1.1 Fiziksel yöntemler

IR spektroskopisi ile 2000-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında elde edilen spektrumda O-H bağı titreşimine ait bandın şiddetinden yararlanarak yapılan belirleme en yaygın yöntemdir. Buna ilave olarak, ağır su (D<sub>2</sub>O) buharı veya trityum etiketlenmiş su (HTO) ile izotopik değişime dayanan yöntemler, yüzey hidroksit gruplarının nicel analizi için uygun bir yöntem olarak geliştirilmiştir [11].

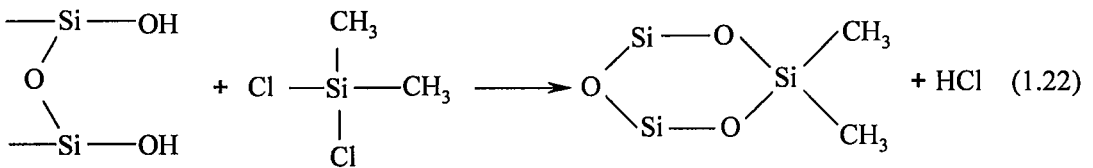
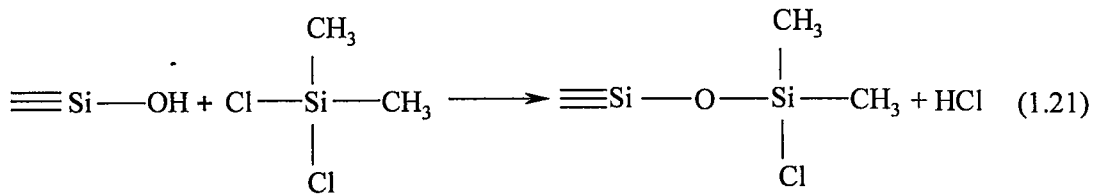
### 1.6.5.1.2 Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler; yüzeydeki hidroksit grupları ile seçici bir maddenin stokiyometrisi bilinen tepkimelerini temel alır. Bu yöntemlerde,  $\alpha_{OH(s)}$  değeri, tepkimeye girmiş madde miktarından yararlanarak hesaplanabilir.

Bu yöntemlerden bazıları  $SiO_2 \cdot nH_2O$ 'nın dimetildiklorosilan veya metil lityum ile tepkimesine dayanır. Ayrıca iyon değişimi ve klasik analiz yöntemlerinin birleştirilmesi ile yapılabilen analiz yöntemleri de vardır [11].

#### 1.6.5.1.2.1 Dimetildiklorosilan ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi

$SiO_2 \cdot nH_2O$  ile dimetil diklorosilan arasındaki tepkime bir hidroliz tepkimesidir.  $SiO_2 \cdot nH_2O$  yüzeyinde fiziksel olarak bağlanmış olan hem su, hem de hidroksil grupları dimetilsilil bağlanmış maddeler oluşturmak üzere tepkimeye girer. Bu nedenle, tek başına  $\alpha_{OH(s)}$  değerini ölçmek için tepkimeden önce 473 K de vakum altında ön işlemden geçirilerek su uzaklaştırılmalıdır. Bu işlem sonrasında, dimetil diklorosilan; yüzeydeki serbest hidroksi grupları ile (1.21) eşitliğine göre, birbirine komşu hidroksit grupları ile ise (1.22) eşitliğine göre tepkime verirler [11].



### 1.6.5.1.2.2 Metillityum ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi

Bir adsorbanın  $\alpha_{OH(s)}$  değeri en güvenilir olarak yüzey hidroksil gruplarının metil lityum ile tepkimesinden yararlanılarak belirlenir. Metil lityum, hidroksil grupları ile (1.23) eşitliğine göre, su ile ise (1.24) eşitliğine göre tepkimeye girer. Bu nedenle adsorbanın kuru olması önemlidir. (1.23) eşitliğine göre açığa çıkan metan gazı miktarı, fiziksel olarak adsorbe edilen su yok ise yüzeydeki OH gruplarının miktarı ile stokiyometrik olarak ilişkilidir [11].



### 1.6.5.1.2.3 İyon değiştirme Yöntemi ile $\alpha_{OH(s)}$ Değerinin Belirlenmesi

$\alpha_{OH(s)}$  değeri iyon değişimi yöntemi ve klasik analiz yöntemleri birlikte kullanılarak belirlenebilir. Adsorban yüzeydeki hidroksit grubuna ait asidik hidrojen ile  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisindeki  $\text{Ca}^{++}$  iyonlarının, yer değiştirme tepkimesinden yararlanılarak belirlenmiştir [11]. Yöntemde, başlangıçtaki ve sondaki  $\text{Ca}^{++}$  iyonu miktarını belirlemek için, 4N NaOH li ortamda müreksid indikatörü eşliğinde EDTA ile yapılan kompleksimetrik titrasyon yöntemi kullanılır [11,25].

### 1.6.6 Adsorbanın Hidrojen Bağı Yapabilirliği

Kromatografik amaçlı adsorbaların önemli bir kısmı örnekteki bileşen veya çözücü ile hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik Al ve Mg oksitlerde, oksijenler ve yüzeye bağlanabilen su ile sağlanır. Poliamidde ise polimerdeki  $-\text{C}=\text{O}$  gruplarının madde veya çözücü hidrojenleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkar. Selüloz, silikajel ve diğer silikatlar yapılarındaki hidroksitler nedeniyle bu özelliği doğal olarak taşırlar. Adsorban yüzeyindeki hidroksid

gruplarının türü ve miktarının, kurutma sıcaklığına bağlı olarak değişimi adsorbanın aktivitesini önemli derecede etkiler [15,16].

### 1.6.7 Adsorbanın Aktivitesi

Ayrılacak maddeler, polar veya polarize olabilenler şeklinde düşünülecek olursa bunlar, adsorban yüzeyinde elektrostatik olarak tutulurlar. Bu durumda aktif merkezlerden söz edilebilir. Bunlar ise yüzeydeki elektriksel kuvvetlerin etkisi ile apolar bileşiklerde dipoller oluşabileceği gibi, polar bileşiklerde var olan dipol momentleri büyür [15,16].

Böylece maddenin adsorban üzerinde tutulması iyon-dipol veya dipol-dipol kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşir. Nadirde olsa polarizasyon tutulan maddede iyonizasyona neden olabilir. Adsorban, yüzey özellikleri nedeniyle katalitik aktivite gösterebildiği gibi bazen de  $Al_2O_3$  de olduğu gibi bu aktivite nedeniyle madde parçalanabilir [15,16].

Kromatografide kullanılacak olan bir adsorbanın aktivitesi, ihtiva ettiği su miktarı ile ilgilidir. Su miktarının değişmesi adsorbandaki aktif merkezlerin su ile tamamen veya kısmen kaplanması anlamını taşır [15,16].

Bir adsorbanın aktivitesinin kalitatif olarak ölçülmesi yeterlidir ve bazı boyar madde karışımları ile yapılır. Bunun için boyar madde karışımı, hacmine eşdeğer miktarda adsorban üzerinden geçirilir, ve aynı hacimdeki saf çözücü ile yıkanır. Boyar maddenin aldığı yol adsorbanın aktivitesine bağlı olarak değişir [15,16].

İlk aktivite skalası  $Al_2O_3$  için Brockmann ve Schödder tarafından yapılmıştır. Buna göre  $Al_2O_3$  kızıl dereceye ısıtılıp, soğutulur. Sonra değişik yüzdelerde su ilave edilip dengenin sağlanması için kapalı kaptaki bir süre bekletilir ve bunların azobenzen adsorbsiyonları ölçülür. Aktiflik derecesinin adsorbsiyon % sine göre değişimi Çizelge 5 de verilmektedir [15,16].

Çizelge 5. Aktiflik derecesinin adsorbsiyon % sine göre değişimi.

İlave su % si	Aktiflik derecesi	% Azobenzen adsorbsiyon ( $10^{-5}$ mol/g)
0	I	26
3	II	21
6	III	18
10	IV	13
15	V	0

Kolon kromatografisi ile yapılan bu değerlendirme TLC ile de gerçekleştirilebilir. Aktivite ile TLC'de elde edilen  $R_f$  değerleri arasında ilişki Çizelge 6 de verilmektedir [15,16].

Çizelge 6. TLC ile aktive edilmiş  $Al_2O_3$  tabakasında standart boyaların  $R_f$  değerleri.

Boya	Aktivite (Brockmann-Schodder)			
	II	III	IV	V
Azobenzen	0.59	0.74	0.85	0.95
p-metoksiazobenzen	0.16	0.49	0.69	0.89
Sudan sarısı	0.01	0.25	0.57	0.78
Sudan kırmızısı	0.00	0.10	0.33	0.56
p-aminoazobenzen	0.00	0.03	0.08	0.19

Farklı adsorbanlar benzer aktivite gösterebileceği gibi, benzer aktiviteli adsorbanlar farklı ayırmalar yapabilir. Bu nedenle iyi bir ayırma olmazsa başka bir adsorbanla çalışılır. Ancak daha pratik olan ve sonuç veren yol iyi bir ayırma yapınca kadar aynı adsorban için çözücü değiştirmektedir [15,16].

### 1.6.8 Adsorbanlardaki Katkı Maddeleri ve Sembolleri

Kromatografik amaçlı kullanılacak olan maddelere ihtiyaca göre çeşitli maddeler ilave edilir. TLC uygulamalarında ince tabakanın desteğe yapışabilmesi için  $CaSO_4$ , nişasta gibi bağlayıcı maddeler ilave edilir. Kromatogramda ayrılan beneklerin yerinin belirlenmesi için floresans indikatörler ilave edilir. Bunun yanında adsorbanın bazı özelliklerini ifade etmesi için isminin sonuna çeşitli harf ve sayılar yazılır. Ticari adsorbanların isimlerinde bulunan ekler ve anlamları Çizelge 1.7 de verilmektedir.



Çizelge 1.7 Ticari adsorbanların ambalaj etiketlerindeki kısaltmalar ve anlamları.

Kısaltma	Anlamı
G, D	CaSO <sub>4</sub> (alçı)
S, HR	Çok saf
F, UV	Floresans indikatör; harfin altındaki 254 veya 366 sayıları nm olarak dalga boyudur.
H	Tutturucu madde yok (Patentli tutturucu olabilir fakat belirtilmez)
P	Preparatif amaçlı
RP	Ters faz taşıyor
RP-2	Ters fazı dimetil silillemeyle yapılmış
N	Katkı maddesi yok
NH <sub>2</sub>	Amino grupları bağlı
CN	Siyano grupları bağlı
40, 60, 150	Ortalama gözenek çapı (Å°)
Type E	Pestisidlerin ayrılmasında tercihli ve AgNO <sub>3</sub> ile belirtme uygundur.
Type T	Spesifik yüzeyi az, gözenek çapı büyük özellikle steroidlerin ve büyük peptitlerin ayrılmasında kullanılır.

### 1.7 Şelat-Adsorban Etkileşimi

Şelatların, hidroksil grubu içeren adsorbanlarla, sıvı adsorbsiyon kromatografisi uygulamaları yaygındır. Bu tip uygulamalarda, şelat etkileşimlerindeki en önemli etki ligandın elektron verici atomu ile;

\*yüzey hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlanmaları,

\*metal atomu ile adsorbanın elektron çifti verici aktif merkezleri arasındaki tepkimelerdir [13].

Bu mekanizmalardan hangisinin etkili olacağı şelat yapısına, özellikle şelatin koordinasyon doygunluğuna bağlıdır. Koordinasyon doygun şelatlar hidrojen bağlanması ile alıkonurlar. Metal atomları, tutulma olayına doğrudan katılmamakla birlikte, şelat halkasındaki elektron yoğunluğu dağılımını etkileyerek etkin olurlar. Koordinasyon doygun olan şelatlar ayırma için çok uygundur [13].

Koordinasyon doymamış şelatlar durumunda metal atomunun baskın olarak katıldığı adsorbsiyon etkileşimleri vardır. Bu etkileşim ya iyon değişimi (ligand değişimi) ya da donör-akseptör mekanizmasıyla (adsorbsiyon merkezinin koordinasyon küresini bozmaksızın girmesiyle) olur. Bu durumda kuvvetli ve çoğu

kez tersinmez adsorbsiyon kompleksin bozunması ile sonuçlandığından koordinasyon doymamış şelatlar sınırlı kullanılırlar [13].

Koordinasyon doygun O,O ve N,O tipi (betadiketonlar, dibezoil metanatlar, fenol trifloro asetonatlar gibi ligandlar ile oluşan) şelatlar aynı ligandlı kompleksler durumunda yakın  $R_f$  değerleri göstermeleri ve metal etkisinin zayıflığı nedeniyle daha az kullanılırlar [13].

N,S ile O,S tipi ligandlarla ( tiyobetadiketonlar, dialkil ditiyokarbamatlar, ditizonatlar, dietil ditiyofosfatlar) metaller koordinasyon doygun şelatlar oluştururlar. Bu şelatlar büyük oluşum hızları, kromatografik davranışın büyük ölçüde metal tarafından etkilenmesi nedeniyle metallerin ayrılması için en çok kullanılan şelat tipidir. Bu şelatlar, kuvvetli polar  $Al_2O_3$  üzerinde polar çözücülerle hızlı yürürler, düşük polarlıkta çözücüler kullanıldığında hızları düşüktür. Bu tip şelatlarla çalışıldığında selüloz zayıf polar adsorban olduğundan kullanılmaz, kompleksler apolar hidrokarbonlarla bile çözücü sınırına yakın hareket ederler [13].

Koordinasyon doygun şelatlar için silikajelden başka adsorbanların kullanımı çok azdır [26]. Ender olarak bağlı silika tabakaları da kullanılır [27,28].

### **1.7.1 Şelatlandırıcının Seçimi**

Sıvı adsorbsiyon kromatografisi ile metallerin ayrılması ve belirlenmesi için kullanılacak şelat açısından temel sorun, uygun şelatlandırıcının seçimidir. Metal karışımında metallerin belirlenmesi, kromatografik veya grup olarak metallerin özütlenmesi için uygun şelatlandırıcıda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir [13].

1- Çok sayıda metalle nötral kompleks oluşturması : Bunun nedeni kendi doğasından kaynaklanmaktadır. Yöntemin ana amacı çok bileşenli bir karışımı etkin olarak ayırmasıdır. Oluşma koşullarında kompleksler sabit ve bilinen bir yapıda olmalıdır.

2- Komplekslerin koordinasyon doyması: Böyle şelatların kromatografik davranışında metalin kendi doğası daha etkindir. Kural olarak koordinasyon doymuş şelatlar elektron verici aktif merkezlerin, adsorbanla etkileşmesi nedeniyle yüksek adsorblanmaya uğrarlar. Koordinasyon doymuş şelatlar sülfür içeren reaktiflerle büyük ölçüde sağlanabilir.

3-Elektron verici atomların elektronegativitesi: Ligandın elektron verici atomları ile yüzey hidroksit gruplarının oluşturduğu hidrojen bağları şelat adsorbsiyonunun temelidir. Bu nedenle komplekslerin absorblanabilirlikleri bu atomların toplam elektronegatiflikleri ile orantılıdır. Elektron verici atomların elektronegativiteleri yüksek olmalıdır (S,S; N,S ve O,S tipi şelatlar).

4-Bağlı grupların düşük indiksiyon ve sterik etki göstermesi: Reaktif molekülündeki bağlı gruplar genel olarak yüksek indiksiyon ve yüksek sterik etkiye sahip olmamalıdır. Aksi halde şelat halkası yakınındaki sterik engelleme komplekslerin tutunma farklılıklarını ortadan kaldırır. Eğer molekülün elektron yoğunluğu, ligandın elektron verici atomlarına doğru ya da bunlardan uzaklaşacak biçimde kayarsa tüm ayrılan komplekslerin hızları duruma göre ya çok düşecek ya da çok hızlanacaktır.

5- Şelat halkasının yakın komşuluğunda elektronegatif atomların bulunması: İstenilen bir durumdur. Bu şelatlarda ( ditiyokarbamatların ligand olması durumunda) böyle atomlar adsorbsiyon etkileşimlerine katılırlar. Öte yandan bu atomların şelat halkasına yakınlığı metal atomunun adsorblanabilirliğini etkiler. Sonuç olarak ayırma seçimliliği daha da artar.

6-Kompleksin yüksek kararlılığı: Kompleksler yeterli termodinamik kararlılığa sahip olmalıdır. Kararlılığı düşük kompleksler kromatografik işlem sırasında ayrışma, redoks tepkimeleri sabit ve hareketli fazlarda hidroliz ile önemli derecede tutulma, tersinmez adsorbsiyon ve ligand değişimi olaylarına uğrayabilir. Kinetik açıdan inert kompleksler bu tür istenmeyen olaylara daha az uğrarlar. Aynı

koşullarda oynak şelatlardan daha iyi kromatogramlar hazırlanır. Kararsızlık bazen olumlu rol de oynayabilir. Örneğin karışık ligandlar içeren kompleksler oluşabilir, bu ayırma seçimliliğin artmasına neden olur.

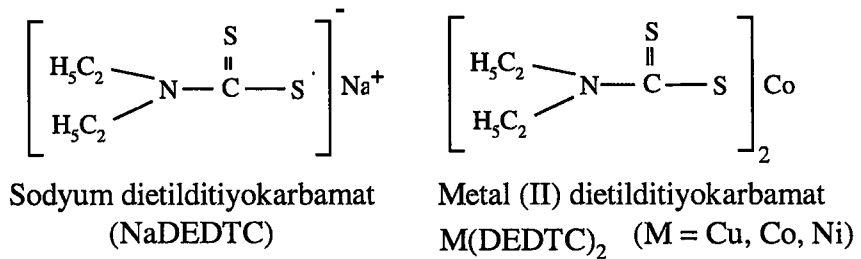
7-Kompleks apolar çözücülerde oldukça iyi çözünmelidir (şelatlandırıcı reaktifin aksine): Bu, yüksek dağılma katsayısı ve özütleme sırasında metallerin derişme faktörlerinin artmasını sağlar. pH değişimi ya da maskeleye ile kompleks oluşum seçimliliğinin denetlenmesi olanağı çoğu metaller için özütleme pH aralığının genişliği ve koşullarının benzerliği bu özelliğe bağlıdır.

8- Kompleksler şiddetli UV görünür bölge adsorbsiyonuna sahip olmalı: TLC'de densitometrik ölçümde yaygın mod yansıyan ışık ölçümü olduğu için bu özellikler eser metallerin belirlenmesi için önemlidir.

Bu özelliklere göre en uygun ligandlar ditiyokarbamatlar ve ditizonatlardır [29,30].

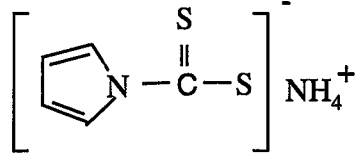
### 1.7.2 Ditiyokarbamatlar ve Ditizonatlar

Dietilditiyokarbamat (DEDTC) ve prolidinditiyokarbamat (PyDTC) yaygın olarak kullanılan ditiyokarbamatlardır. Sodyum dietilditiyokarbamat; Na(DEDTC), metal dietilditiyokarbamat; M(DEDTC)<sub>2</sub> şeklinde formüllendirilir ve açık formülleri Şekil 1.10 da verilmektedir [13].

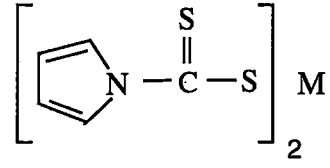


Şekil 1.10 NaDEDTC ve M(DEDTC)<sub>2</sub> bileşiklerinin açık yapıları.

Amonyum prolidin ditiyokarbamat; NH<sub>4</sub>(PyDTC), metal prolidin ditiyokarbamat; M(PyDTC)<sub>2</sub>, şeklinde formüllendirilir. NH<sub>4</sub>(PyDTC) ve M(PyDTC)<sub>2</sub> bileşiklerinin açık formülleri Şekil 1.11 de verilmektedir [13].



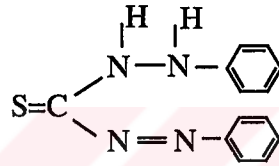
Amonyum prolidinditiyokarbamat  
(NH<sub>4</sub>PyDTC)



Metal prolidinditiyokarbamat  
M(PyDTC)<sub>2</sub> (M = Cu, Co, Ni)

Şekil 1.11 NH<sub>4</sub>(PyDTC) ve M(PyDTC)<sub>2</sub> bileşiklerinin açık yapıları.

Ditizon ve kompleksleri kloroform ve karbon tetraklorürde çözünebilen maddeler olup ditizonun açık formülü aşağıda verilmiştir [12].



Ditizon ( difenil carbazon )

Şekil 1.12 Ditizonun açık formülü.

### 1.7.3 Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Diyatome toprağı kalsine ve flaks kalsine edilmiş olarak kullanılabilirdiği gibi doğal olarak da kullanılmaktadır. Amerika ve diğer ülkelerde filtre yardımcısı ihtiyacı bu yöntemlerle elde edilmektedir. Diyatome toprağı ve ürünleri, dünyada ve ülkemizde bir çok besin maddesi ve besin maddesi üretmeyen endüstriyel kuruluşların üretim sisteminde, süspanse veya koloidal haldeki karışımlarda bulanıklığın ve renkliliğinin giderilmesi amacıyla filtre yardımcısı olarak ve prosesten çevreye atık olarak verilen atık suların arıtılması işleminde de kullanılmaktadır. Ayrıca boya ve plastik endüstrisinde dolgu maddesi olarak, yalıtıcı materyal olarak, katalizör ve pestisid taşıyıcısı olarak, gübrelerde nemlenmeyi engellemek için ve kromatografik uygulamalarda destek maddesi olarak kullanılmaktadır [31].

Jigs ve arkadaşları bira fabrikası atıklarının diyatome toprağı ile filtrasyonu ile atığın özelliklerindeki bazı değişmeleri incelemişlerdir [32]. Erdoğan ve arkadaşları, şeker pancarı suyunun diyatome toprağı ile etkileşimine bağlı olarak rengin ve bulanıklığın değişimini incelemişlerdir [33]. Spencer ve arkadaşları, diyatome toprağı ile ham su örneklerinde bulanıklık ve çözünmüş organik madde miktarının azaltılması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [34]. Stevensen filtrasyon işlemlerinde filtre edici maddenin özelliklerinin belirlenmesi için gereken parametreler ile ilgili bir çalışma yapmıştır [35]. Guiambo ve arkadaşları filtrasyon etkinliğini etkileyen parametreleri incelemişlerdir [36]. Burrow ve arkadaşları banyo atık sularının diyatome toprağı ile filtrasyonunda atığın fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik parametrelerinin değiştiğini toplam organik madde miktarı ve bulanıklık değerlerine bağlı olarak incelemişlerdir [37]. Rees diyatome toprağı ile filtrasyonun çok sayıda endüstri kuruluşunun atık sularının arıtılmasında yararlı olduğunu ortaya koymuştur [38]. Howard ve arkadaşları elmadaki tiyokarbamat pestisitlerinin kromatografik olarak analizi için ön zenginleştirme işlemlerinde diyatomit kullanmışlardır [39]. Takashima ve arkadaşları diyatome toprağının ana uygulama alanlarının filtrasyon ve dolgu maddesi olduğunu ve en uygun filtre yardımcısının nasıl seçilmesi gerektiğini anlatmıştır [40]. Diyatome toprağındaki amorf silisteki hidroksit grubunun asidik hidrojeniyle  $Mg^{+2}$  iyonunun yer değiştirmesiyle elde edilen ürün ve diyatome toprağı biyoteknolojik amaçlı kullanmışlardır [41]. Diyatome toprağının  $Mn^{+2}$  ile modifikasyon yapılarak daha iyi nitelikte filtre yardımcısı elde edilmiştir [10]. Diyatome toprağının  $Ca(II)$ ,  $Al(III)$  ve  $Sn(IV)$  iyonlarıyla, modifikasyonundan oluşan ürünler ve diyatome toprağının filtre etme özellikleri belirlenmiştir [42]. Bir bentonit kilinin farklı derişimdeki  $H_2SO_4$  ile aktivasyonundan elde edilen ürünlerin adsorblama özellikleri incelenmiştir [43]. Metal oksitler ve metal peroksitlerle kaplanmış diyatome toprağı ile biyoteknolojik amaçlı virüs adsorbsiyonu çalışmaları yapılmıştır [44]. Türkiye'de Kütahya Alayunt diyatome toprağında benzidin ve bipyridinin adsorbsiyonu FT-IR spektroskopik olarak incelenmiştir [45]. Diyatomitin polianilin ile yüzey modifikasyonu ile iletken özellikte dolgu maddeleri elde edilmiştir [46]. Savaşcı tarafından, bazı metal katyonlarının ditiyokarbamat kompleksleri kullanılarak, TLC uygulamaları ile türleme ve fotodensitometrik olarak metallerin nicel analizi yapılmıştır [13].

Modifiye edilmiş diyatome toprağı (Kizelgur F<sub>254</sub>) kullanılarak, kırmızı biberdeki renk verici maddeler TLC uygulamaları ile bileşenlerine ayrılmıştır [47]. Hidrojen izotoplarının, gaz-katı kromatografik olarak ayrılması işlemlerinde, kizelgur, alumina ve modifiye paladyum destek maddesi olarak kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır [48]. Silanlanmış diyatome toprağı gaz-sıvı kromatografisi uygulamalarında destek maddesi olarak kullanılmıştır [49]. İnce tabaka kromatografisinde adsorban olarak kullanım için perlitin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyonu yapılarak elde edilen ürün ile boyar madde karışımının bileşenlerine ayrılması çalışmaları yapılmıştır [2].

Literatürde diyatome toprağı ile ilgili filtre, adsorbsiyon ve kromatografik amaçlı bir çok çalışma yapılmıştır. Modifikasyon çalışmalarında diyatome toprağı yüzeyinde fiziksel ve kimyasal yapıda değişiklik sağlamak amacıyla yapılmış olan modifikasyon çalışmaları bulunmaktadır. Fakat HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi maddelerle yüzey modifikasyonu çalışmaları yapılmamıştır. Ayrıca Türkiye'deki diyatome toprağı yataklarındaki diyatome türleri ve sınıfları da belirlenmemiştir.

Bu araştırma iki ana amaçtan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi; diyatome toprağının modifikasyonu ile kromatografik uygulamalar için adsorban elde etmek, ikincisi ise; elde edilen adsorbanların bazılarının TLC'de kullanılabilirliğini incelemektir.

Bu çalışmada diyatome toprağının HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi maddelerle modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin bazıları, TLC uygulamalarında sabit faz olarak kullanılarak, Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dietilditiyokarbamat ve prolidinditiyokarbamat komplekslerinden oluşan karışımların ve ticari mürekkep örnekleri ve karışımlarının da bileşenlerine ayrılıp ayrılmayacağı incelenmiştir. Ayrıca, Türkiye'deki bazı diyatome toprağı yataklarından örnekler alınmış ve mikroskopik olarak nitel analizi de yapılmıştır.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1 Kullanılan Maddeler**

#### **2.1.1 Diyatome Toprağı Örnekleri**

Diyatome toprağı Türkiye'nin Afyon-Tınaztepe, Kayseri-Erkilet, Ankara-Kızılcahamam ve Kütahya-Alayunt bölgelerinden elde edilmiştir.

Modifikasyon çalışmalarında Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınan diyatome toprağı ve Ankara-Etimesgut Şeker Fabrikası Müdürlüğünce Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınan diyatome toprağının, fabrikanın kizelgur tesislerinde flaks kalsinasyonu ile üretilen kizelgur isimli ürün kullanılmıştır.

#### **2.1.2 Kimyasal Maddeler**

Kullanılan kimyasal maddeler ticari kaynaklardan alınmış olup analitik safliktadır. Kimyasal maddeler ve sağlandıkları kaynaklar Çizelge 2.1 de verilmiştir.



Çizelge 2.1 Araştırmada kullanılan kimyasal maddeler ve alındıkları kaynaklar.

Kimyasal madde	Ticari Marka	Katalog No
HCl	Riedel-deHaén	1789
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Carlo Erba	306657
HNO <sub>3</sub>	Carlo Erba	408025
NaOH	Merck	1.064462.1000
AgNO <sub>3</sub>	Carlo Erba	320904
Silikajel 60GF <sub>254</sub>	Merck	1.07730.1000
Silikajel 60HF <sub>254</sub>	Merck	7741
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Riedel-deHaén	12056
Amonyumprolidinditiyokarbamat	Roth	5486
Sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat	Merck	6689
Ditizon	Merck	3092
CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	UPARC	03249602
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Fluka	60833
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Fluka	72253
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Fluka	96482
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	Fluka	44952
Toluen	Merck	8323
Siklo hekzan	Carlo Erba	1.02832.2500
Metilen mavisi	Carlo Erba	428984
(EDTA)Na <sub>2</sub>	Merck	8421
Müreksit	Carlo Erba	463608
Ticari mürekkep (mavi, kırmızı,yeşil)	Pelikan	-
NH <sub>3</sub>	Carlo Erba	41993
CH <sub>3</sub> COOH	CarloErba	31201

## 2.2 Kullanılan Cihazlar

Adsorbsiyon çalışmalarında, spektral ölçümler, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki 'Varian Marka, Cary 1E UV-VIS Spectrophotometer ile yapılmıştır. Ölçümlerde 1 cm kuvars UV hücreleri kullanılmıştır. UV-VIS Spektrofotometrenin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Çift ışın yollu
- Dalga boyu aralığı : 190-900 nm,
- Doğruluğu : 0.20 nm
- Tekrarlanabilirliği : + 0.04 nm
- Fotometrik ölçüm aralığı : 0-(+3.5) absorbans
- Transmitans aralığı :0.00-200 % T,

Kimyasal analizler için, Balıkesir Gürbüz Madencilik A.Ş. laboratuvarındaki, bilgisayar bağlantılı, aynı anda 20 adet örnek analizi yapabilen, Spektro X-Lab marka X-Işınları Floresans (X-Ray Fluorescence:XRF) spektrometre kullanılmıştır.

X ışınları difraksiyonu desenleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesindeki, Philips 1140 difraktometresinde Ni-filtreli  $CuK\alpha$  radyasyonu kullanılarak incelenmiştir.

Spesifik yüzey alanı ölçümleri, Gebze TUBİTAK laboratuvarlarındaki, bilgisayar bağlantılı, Micromeritics Flowsorb II 2300 Instruments cihazı ile yapılmıştır.

Gözeneklilik ile ilgili gözenek hacmi ve gözenek çapı analizleri, Gebze TUBİTAK laboratuvarlarındaki, bilgisayar bağlantılı, Micromeritics Instrument Corp. Autopore II 9220 model cıva porozimetre ile yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron microscope:SEM) görüntüleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesindeki, JEO-JMS840 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

Işık mikroskobu görüntüleri, Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Biyoloji laboratuvarındaki, Nikon marka ışık mikroskobu altında Nikon marka fotoğraf makinesi ile elde edilmiştir. Makinenin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

-Fotoğraf makinesi bağlanabilir.

-Büyütme kapasitesi: 10x20, 10x40, 10x100

Tüm IR ölçümleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, aşağıda bazı özellikleri verilmiş olan, Perkin Elmer marka BX-II model FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır.

-Bilgisayar bağlantılı, tek ışın yollu

-Absorbans aralığı :0-4

-Transmitans aralığı :0-200

-Dalga sayısı aralığı :4000-200 $cm^{-1}$

Öğütme işlemleri için, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ndeki paslanmaz çelikten yapılmış bilyeli değirmen kullanılmıştır.

Eleme işlemleri için, BAÜ Mühendislik Fakültesi'ndeki, Almanya yapımı Retch marka, 20 cm çaplı paslanmaz çelik çember ve elekler kullanılmıştır.

pH ölçümleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, cam membran elektrod bağlı, Cyberg marka 2500 model pH metre ve pH=4, 7 ve 10 ayar tamponları kullanılmıştır.

Tanecik boyutu ve boyut dağılımı analizleri için, Aydın'daki Kaltun Madencilik ve Balıkesir Bigadiç Bor İşletmeleri laboratuvarlarındaki bilgisayar bağlantılı Malvern marka Mastersizer cihazı kullanılmıştır.

Geri soğutucu altında kaynatma işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Velp Scientifica marka tablalı ısıtıcı kullanılmıştır. Tablalı ısıtıcının bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık aralığı	:0-350 <sup>0</sup> C
Karıştırıcı	:Manyetik

Su banyosunda çalkalama işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Memmert marka çalkalayıcı kullanılmıştır. Çalkalayıcı bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

Hazne sayısı	: 10 adet (250 mL erlen konulabilir)
Sıcaklık aralığı	:0-85 <sup>0</sup> C
Sıcaklık kararlılığı	:0.05 <sup>0</sup> C

Kurutma işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Binder marka dijital olarak ayarlanabilme özelliğine sahip paslanmaz çelikten yapılmış, üstten havalandırılmalı etüv kullanılmıştır. Etüvün bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Yapısı :paslanmaz çelik, üstten havalandırılmalı
- Sıcaklık aralığı :0-300 °C
- Zaman aralığı :0-99 saat

Yarı kalsinasyon işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Nüve marka MF 140 model kül fırını kullanılmıştır. Kül fırının bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Sıcaklık aralığı :0-900 °C
- Zaman aralığı :0-99 saat

Tartım işlemleri için, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, 'Shimadzu Libror AEG-220' marka elektronik terazi kullanılmıştır. Terazinin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Tartım kapasitesi :220 g
- Duyarlılığı :0.10 mg
- Standart sapma :≤0.10 mg

İnce tabaka yaymada, BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki, Loughborough-Griffin&George marka, İngiltere yapımı yayıcı kit kullanılmıştır. Yayıcı kitin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Sabit destekli, elle ayarlanabilir.
- Tabaka kalınlığı aralığı : 50-1000 µm
- Plaka boyutu :15x7.5 cm, 10x7.5 cm

İnce tabaka bulamacını hazırlamak için porselen havan ve tokmağı kullanılmış ve ince tabakalar 7.5x15 cm boyutlu standart cam plakalara çekilmiştir.

Tabaka kalınlığını ayarlamak için, Vogel marka Alman yapımı, 50 µm -1mm aralığında çeşitli kalınlığa kadar değişebilen, paslanmaz çelikten yapılmış sentil veya Feeler Çakısı kullanılmıştır.

Kromatografi uygulamalarında, örneklerin ekilmesi işlemi için 2 µL lik mikro kapiler ve puarı kullanılmıştır.

Kromatografik uygulamalar, ağzı kapaklı camdan yapılmış 5x10x20 cm boyutlu kromatografi tanklarında yapılmıştır.

## **2.3 Kullanılan Yöntemler**

### **2.3.1 Analiz Yöntemleri**

#### **2.3.1.1 Mikroskopik Görüntü Elde Etme Yöntemi**

*SEM ile görüntüleme;* Kurutulmuş adsorban (silikajel ve diyatome toprağı) örnekleri aseton ile ıslatılmış ve karbon disk üzerine yerleştirilmiştir. Sonra vakum altında altın kaplama işlemi yapılarak preparatlar hazırlanmıştır. 10000 büyütme ile SEM görüntüleri, JEO-JMS840 marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

*Işık mikroskobu ile görüntüleme;* Görüntüsü alınacak örneğin (diyatome toprağı ve silikajel) saf sudaki süspansiyonun 1-2 damlası bir lam üzerine alınıp üzeri lamel ile kapatılarak preparat hazırlanmış ve Nikon marka ışık mikroskobu altında, Nikon marka fotoğraf makinesi ile 10x20 ve 10x40 büyütme ile görüntüler alınmıştır. Diyatome sınıfları, diyatome uzmanı Biyolog Dr. İlkey Açıkgöz tarafından mikroskopik görüntüler ile bilinen diyatome sınıflarının karşılaştırılmasıyla teşhis edilmiştir.

### **2.3.1.2 IR Spektroskopisi Yöntemi**

110 °C de 24 saat kurutulmuş, analitik saflıktaki KBr agat havanda iyice öğütülmüştür. Hidrolik pompa ile 10 ton/m<sup>2</sup> basınç uygulanarak vakum altında pelet hazırlanmış ve IR spektrumu alınarak cihaz ayarlanmıştır.

Diyatome toprağı ve silikajel örnekleri 110 °C de 24 saat kurutulmuştur. Örneklerin her birinden kuru ve analitik saflıktaki KBr ile kütlece % 1.0'lik karışımı hazırlanmış ve agat havanda iyice öğütülmüştür. Homojen karışımlara, hidrolik pompa ile 10 ton/m<sup>2</sup> basınç uygulanarak, vakum altında pelet haline getirildikten sonra Perkin Elmer marka BX-II model FT-IR spektrofotometre ile spektrumları alınmıştır.

### **2.3.1.3 XRF Spektroskopisi ile Nicel Analiz**

XRF Spektrometre ile bilinen diyatomit standartlarına karşı örneklerin kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. Analizi yapılacak örnek, bilyeli paslanmaz çelikten yapılmış analitik değirmenlerde 50 µm'den daha küçük tanecik boyutuna öğütülmüştür. Öğütülmüş olan örneğe % 20 oranında mum karıştırılmıştır. Karışım 15 ton/m<sup>2</sup> basınçla sıkıştırılarak yüzeyi pürüzsüz peletler oluşturulmuş ve Spektro X-Lab marka spektrometre ile kimyasal analizi yapılmıştır.

### **2.3.1.4 pH Ölçümü**

pH metre, pH= 4, 7 ve 10 olan standart tampon çözeltilerle ayarlanmıştır. 10.00 g örnek (diyatome toprağı veya silikajel) üzerine 90.00 mL saf su ilave edilerek % 10'luk süspansiyonları hazırlanmış ve ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Cam elektrod süspansiyona yeterince daldırılmış ve magnetik bar ile karıştırılırken ölçümler yapılmıştır. Örneklerin pH ölçümleri, cam membran elektrod bağı, Cyberg marka 2500 model pH metre kullanılarak yapılmıştır.

### 2.3.1.5 Spesifik Yüzey Alanı Analizi

Diyatome toprağı ve silikajel örneklerinin spesifik yüzey alanı, 77 K'de BET N<sub>2</sub> adsorbsiyon yöntemi kullanılarak, bilgisayar bağlantılı Micromeritics Flowsorb II 2300 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### 2.3.1.6 Gözenek Boyutu Analizleri

Gözenek boyutu analizleri, bilgisayar bağlantılı Micromeritics Instrument Corp. Autopore II 9220 model cıvalı porozimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler aşağıda belirtilen sabit deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Yöntemle ilgili teorik bilgi 1.6.3 de verilmiştir.

-Islatma açısı	:130 <sup>0</sup>
-Cıva yüzey gerilimi	:485.0 dyn/cm
-Maksimum cıva basıncı	:40000 psi

Deney sonuçları ve % gözenek (Porozite) miktarı ile ilgili hesaplamalar aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Porozite} = (A/B) \times 100 \quad (2.1)$$

A: Nüfuz eden toplam cıva hacmi (mL/g)

B: (1 / Örneğin teorik yoğunluğu) + Nüfuz eden toplam cıva hacmi

### 2.3.1.7 Bağlı OH Grubu Miktarının Belirlenmesi

Bağlı OH grubu yoğunluğu analiz, Chertov, ve Belcher, [11] yöntemleri birlikte kullanılarak yapılmıştır.

0.74 g Ca(OH)<sub>2</sub> 1.0 L'ye yakın saf suda çözülüp bir gece bekletilmiş ve sonra mavi band süzgeç kağıdı ile çözünmeyen türler süzülerek uzaklaştırılmış ve süzüntü balon jodede 1.0 L ye seyreltilmiştir.

120 °C de bir fırında bir gece kurutulmuş örneğin ( silikajel ve diyatome toprağı ) 0.20 - 0.50 g arasında tam tartımı (W) şilifli ve ağzı kapaklı bir erlene alınmıştır. Üzerine 100 mL Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilmiştir. Bu şekilde üç örnek ve bir de yalnızca Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisinin 100 mL'sinden kör hazırlanmıştır. Örnekler ve kör 24 saat kadar tablalı çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra, mavi band süzgeç kağıdından süzülüp, destile su ile yıkanarak balon jodede 100 mL ye (V<sub>süzüntü</sub>) tamamlanmıştır. Çalkalama süresince gerçekleşen tepkime denklemi, eşitlik (2.2) de verilmiştir.



Balon jodedeki örnek süzüntülerin her birinden ve kör süzüntüsünden 30 mL (V<sub>titre edilen</sub>) alınıp, üzerine 4N NaOH çözeltisinden 0.5 mL ilave ettikten sonra müreksid belirteci eşliğinde kırmızı-bordo renkten mavi renge kadar 0.0100 M EDTA ile titre edilmiştir. EDTA çözeltisinin sarfiyatı, derişimi ve örneğin kütesinden yararlanarak, 1.0000 gram adsorbandaki OH grubu miktarı (2.4) eşitliği ile, bağlı OH grubu yoğunluğu ise (2.5) eşitliği ile hesaplanmıştır. Titrasyonda gerçekleşen tepkime (2.3) eşitliği ile verilmiştir.



Pembe

menekşe

*Hesaplama için Eşitlik*

$$\text{adsorbandaki OH miktarı(mikromol/g)} = (M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA(kör)}} - M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}) \times V_{\text{süzüntü}} \times 2 \times 10^3 / V_{\text{titre edilen}} \times W_{\text{adsorban}} \quad (2.4)$$

$$\text{Bağlı OH grubu yoğunluğu} = \frac{\text{m}^2 \text{ başına OH miktarı}}{\text{1 g daki OH grubu mikromol sayısı}} / \text{spesifik yüzey alanı} \quad (2.5)$$



### 2.3.1.8 Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Tanecik boyutu ve boyut dağılımı, bilgisayar bağlantılı Malvern marka Mastersizer cihazı ile belirlenmiştir.

Örnek (diyatom toprağı veya ürünleri) çelikten yapılmış bilyeli değirmenlerde öğütülmüş ve eleme makinesinde 50 µm gözenek çaplı, Retch marka elek ile elenmiştir. Daha sonra tanecik boyutu ve dağılımını belirlemek için analiz yapılmıştır.

Tanecik boyutu ve boyut dağılımı analizinde,  $D[4,3]$ ,  $D[3,2]$ ,  $D[v, 0,1]$ ,  $D[v, 0,1]$ ,  $D[v, 0.90]$ ,  $D[v, 0.5]$  ve span değerleri elde edilmiştir.

$D[4,3]$  : Hacimsel olarak ortalama çap

$D[3,2]$  : Yüzeysel olarak ortalama çapı

$D[v, 0,1]$  : Taneciklerin % 10'nu bu değerin altında tanecik boyutuna,

$D[v, 0.97]$  : Taneciklerin % 97'nin sahip olduğu en büyük değer.

$D[v, 0.5]$  : tanecik boyutu dağılımında tam ortadaki tanecik boyutu değeri.

Span : Dağılımın genişliğinin ölçüsü.

$$\text{Span} = \frac{D(v, 0.90) - D(v, 0.10)}{D(v, 0.50)} \quad (2.6)$$

### 2.3.1.9 Metilen Mavisi Adsorbsiyon %'sinin Belirlenmesi

Metilen mavisinin 0.00 -  $8.48 \times 10^{-3}$  mM aralığında farklı derişimdeki standart çözeltileri hazırlanılmıştır. Kör olarak saf su kullanılıp 663 nm dalga boyunda,

spektrometre ile absorbans değerleri ölçülmüş ve elde edilen değerlerden ayar eğrisi çizilmiştir.

1.0 g civarında tam tartım adsorban (FKDT, FKDT-I) alınmış ve üzerine  $4.00 \times 10^{-5}$  M metilen mavisi çözeltisinden 100 mL konulmuştur. Süspansiyon 25 °C de 15 dk süre ile çalkalanmıştır. Sonra süzüntü 10 dk santrüfüjleme ile katı kısımdan ayrılmış ve tekrar santürüfüjleme yapıldıktan sonra elde edilen süzüntünün absorbansı ölçülmüştür. Ayar eğrisinden yararlanarak adsorblanan metilen mavisinin mmol miktarları hesaplanmıştır.

0.1 gram civarında tam tartım (FKDT-II veya silikajel 60GF<sub>254</sub>; Si-60GF<sub>254</sub>) alınmış ve üzerine  $1.20 \times 10^{-4}$  M metilen mavisi çözeltisinden 100 mL konulmuştur. Süspansiyon 25 °C de 30 dk süre ile çalkalanmıştır. Sonra süzüntü 10 dk santrüfüjleme ile katı kısımdan ayrılmış ve tekrar santürüfüjleme yapıldıktan sonra elde edilen süzüntünün absorbansı ölçülmüştür. Ayar eğrisinden yararlanarak adsorblanan metilen mavisinin mmol miktarları hesaplanmıştır.

### **2.3.1.10 X Işını Difraksiyonu İncelemeleri**

Bu çekimlerde, CuK $\alpha$  radyasyonu, Ni-filtre, tüp akımı 16mA, tüp gerilimi 40kV, duyarlılık  $2 \times 10^{-3}$ , kayıt hızı 1cm/dk, gonyometre:  $2\theta = 1^\circ/\text{dk}$  olan Philips 1140 marka X Işınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

### **2.3.1.11 Klorür Testi**

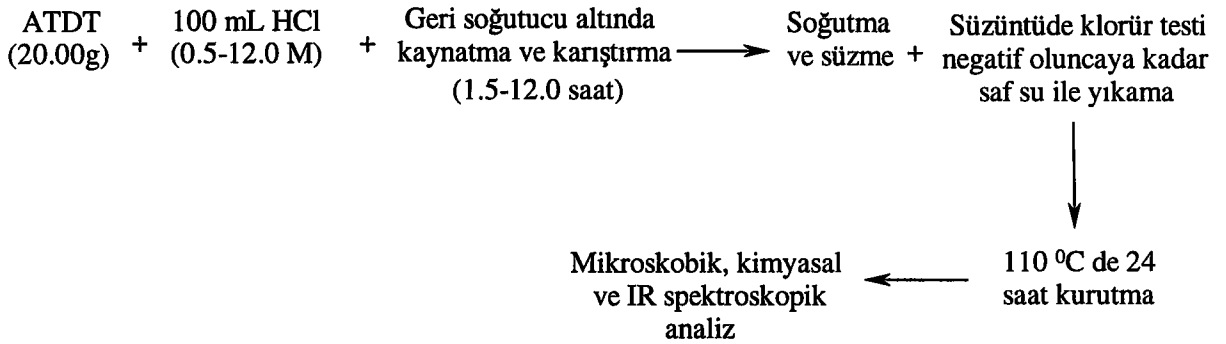
Modifikasyon işlemleri sonrasında yapılan süzme işlemlerinde, süzüntünün 1,0 mL'sine 0.1 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisinden 1-2 damla ilave edilmiştir. Beyaz bulanma var ise klorür testi pozitif, yok ise negatiftir. Testin negatif olması modifikasyon ürününün suda çözünebilir klorür içermediğini göstermektedir.

## 2.3.2 Modifikasyon Yöntemleri

### 2.3.2.1 Afyon-Tınaztepe Diyatome Toprağının HCl ile Modifikasyonu

Afyon- Tınaztepe ilçesi Unluk mevkiinden alınan doğal diyatome toprağının belirgin kirlilikleri (yaprak, çakıl gibi) ayrıldıktan sonra 110 °C de kurutularak ham diyatome toprağı elde edilmiştir. Bu çalışmada Afyon-Tınaztepe doğal diyatome toprağı 'ATDT' olarak adlandırılmıştır.

ATDT'nin kuru örneklerinin 20.00 g ile 0.5 M;1.0 M; 2.0 M; 3.0 M ve 6.0 M HCl'in 100 mL'leri sırasıyla kaynatma balonuna alınmıştır. Karışım geri soğutucu altında yaklaşık 110 °C de 1.5; 3.0; 6.0 ve 12 saatlik sürelerle karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve süzgeç kağıdından süzölmüştür. Sonra klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. HCl ile yapılan modifikasyon çalışmaları ile ilgili genel deneysel akış şeması Şekil 2.1 de verilmiştir.

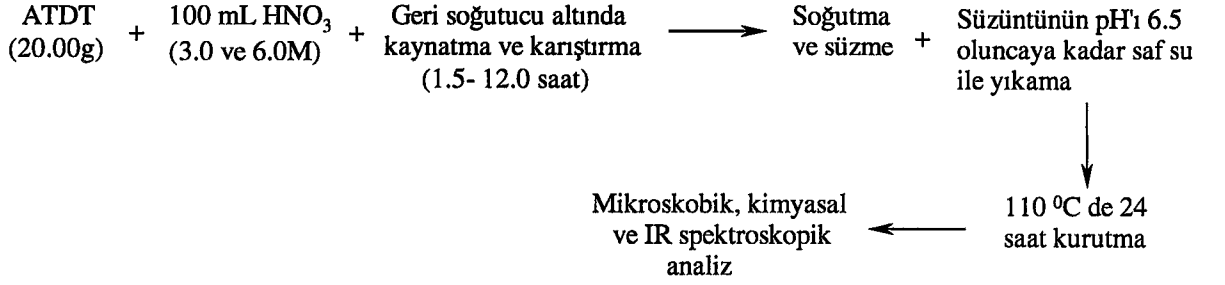


Şekil 2.1 ATDT'nin HCl modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.2 ATDT'nin HNO<sub>3</sub> ile Modifikasyonu

ATDT'nin kuru örneklerinin 20.00 g ile 3.0 M ve 6.0 M HNO<sub>3</sub>'in 100 mL'leri sırasıyla kaynatma balonuna alınmıştır. Karışım geri soğutucu altında yaklaşık 110

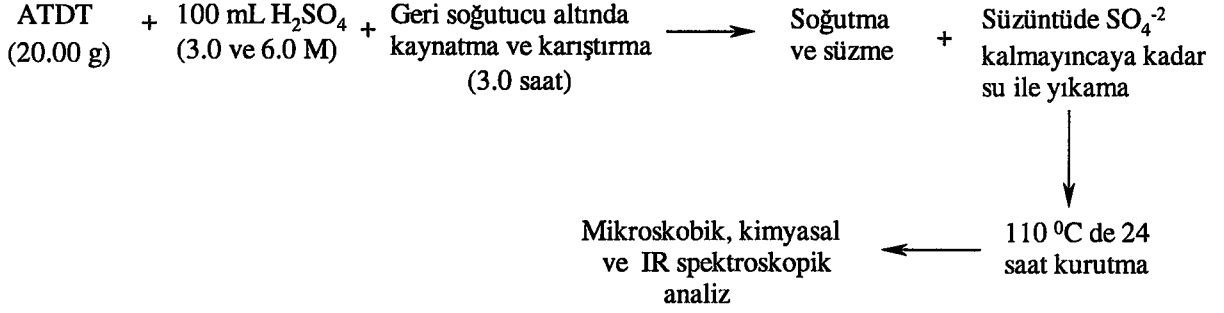
°C de 1.5, 3.0, 6.0 ve 12.0 saatlik sürelerle karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve süzgeç kağıdından süzölmüştür. Sonra süzöntünün pH'ı ~6.5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanmış ( $\text{NO}_3^-$  içermeyen) ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir.  $\text{HNO}_3$  ile yapılan modifikasyon çalışmaları ile ilgili genel deneysel akış şeması Şekil 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2.2 ATDT'nin  $\text{HNO}_3$  modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.3 ATDT'nin $\text{H}_2\text{SO}_4$ ile Modifikasyonu

ATDT'nin kuru örneklerinin 20.00 g ile 3.0 M ve 6.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'in 100 mL'leri sırasıyla kaynatma balonuna alınmıştır. Karışım geri soğutucu altında yaklaşık 110 °C de 3.0 saatlik sürelerle karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve süzgeç kağıdından süzölmüştür. Sonra  $\text{SO}_4^{2-}$  testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır.  $\text{SO}_4^{2-}$  testi 1.0 mL süzöntü üzerine bir kaç damla 0.1M  $\text{BaCl}_2$  çözeltisi damlatılarak bulanıklık oluşumu gözlenerek yapılmıştır.  $\text{SO}_4^{2-}$  içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile yapılan modifikasyon çalışmaları ile ilgili genel deneysel akış şeması Şekil 2.3 de verilmiştir.

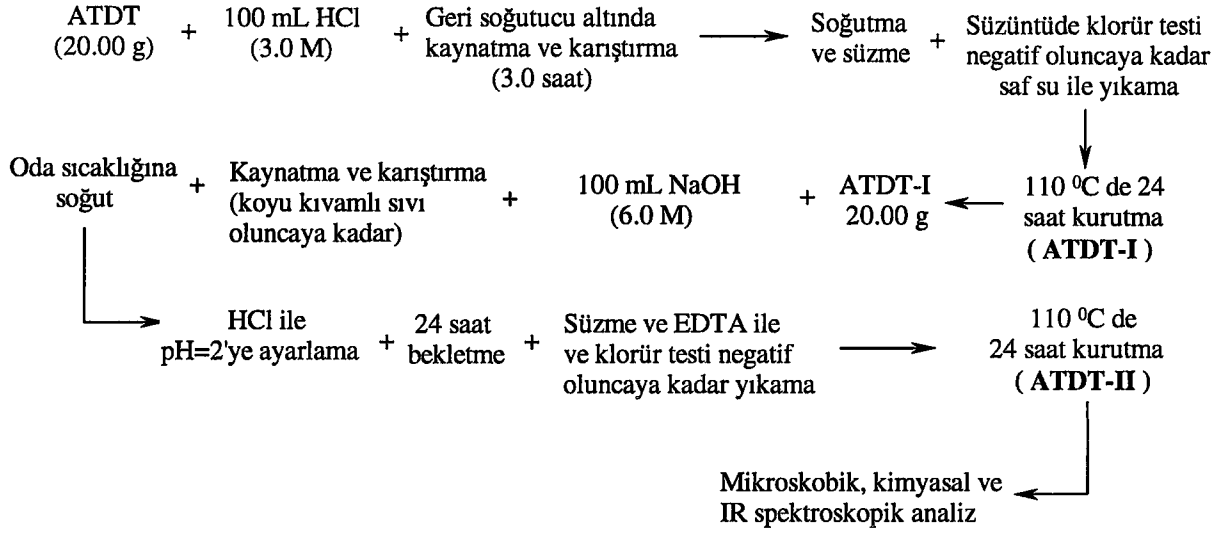


Şekil 2.3 ATDT'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modifikasyonunun deneysel akış şeması.

#### 2.3.2.4 ATDT'nin NaOH ile Modifikasyonu

ATDT'nin kuru örneğinin 20.00 g ile 100 mL 3.0 M HCl kaynatma balonuna alınmıştır. Karışım geri soğutucu altında yaklaşık 110 °C de 3.0 saat süre ile karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve süzgeç kağıdından süzülmüştür. Sonra klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. Bu ürün '**ATDT-I**' olarak adlandırılmıştır.

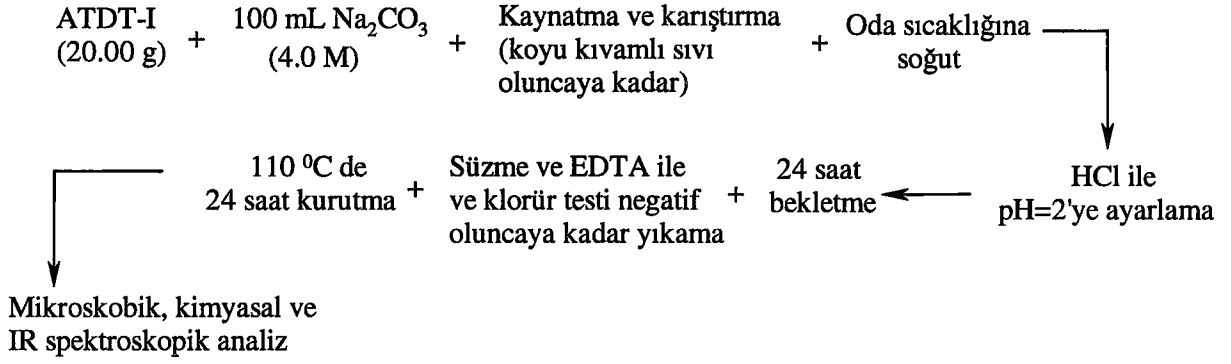
Kuru ATDT-I'in 20,00 gramı ile 6.0 M NaOH çözeltisinin 100 mL si 500 mL lik bir behere alınmış ve baget ile karıştırılarak süspanse edilmiştir. Beherin ağzı saat camı ile kapatılmış ve koyu kıvamlı sıvı elde edilinceye kadar magnetik olarak karıştırılmış ve kaynatılmıştır. Sıvı, oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine hacimce 1/1 oranında seyreltilerek hazırlanmış HCl'den damla damla ilave edilip magnetik olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. ~pH 11'de beyaz jel oluşmaya başlamıştır. Karışımın pH'ı 3 oluncaya kadar HCl ilavesi yapılmıştır. Sonra pH'ı 0.1M'lık HCl ile 2'ye ayarlanmış ve beherin ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Sonra süspanسیون süzölmüş ve 100 mL 0.05 M EDTA çözeltisi ile sonra da klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürünün, 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. 6.0 M NaOH ile elde edilen ürün '**ATDT-II**' olarak adlandırılmıştır. NaOH ile modifikasyonu gösteren bir deneysel akış şeması Şekil 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2.4 ATDT'nin NaOH modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.5 ATDT'nin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile Modifikasyonu

2.3.2.3 deki yöntemle ATDT'den elde edilen kuru ATDT-I'in 20,00 gramı ile 4.0 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinin 100 mL si 500 mL lik bir behere alınmış ve baget ile karıştırılarak süspansiyon edilmiştir. Beherin ağzı saat camı ile kapatılmış ve koyu kıvamlı sıvı elde edilinceye kadar magnetik olarak karıştırılmış ve kaynatılmıştır. Sıvı, oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine hacimce 1/1 oranında seyreltilerek hazırlanmış HCl çözeltisinden damla damla ilave edilip magnetik olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. ~pH 11'de beyaz jel oluşmaya başlamıştır. Karışımın pH'ı 3 oluncaya kadar HCl ilavesi yapılmıştır. Sonra pH'ı 0.1M'lık HCl ile 2'ye ayarlanmıştır. Beherin ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Süspansiyon süzülmüş ve 100 mL 0.05 M EDTA çözeltisi ile sonra da klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyonu gösteren bir deneysel akış şeması Şekil 2.5 de verilmiştir.

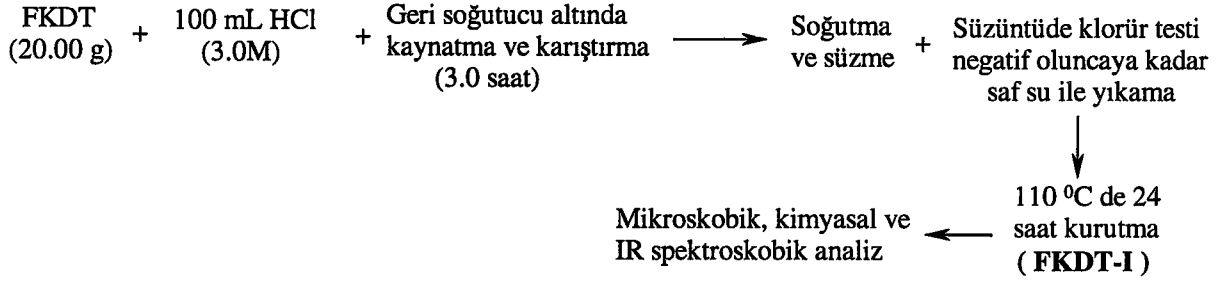


Şekil 2.5 ATDT'nın Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.6 Flaks Kalsine Diyatome Toprağının HCl İle Modifikasyonu

Çalışmada kullanılan flaks kalsine diyatome toprağı (FKDT) Ankara Şeker Fabrikası Müdürlüğüne Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınarak yine bu kurumca flaks kalsine edilen diyatome toprağıdır. FKDT'nin kimyasal analizi Erdoğan ve arkadaşları tarafından yapılmış olup Çizelge 3.4 de verilmiştir [33].

FKDT kuru örneğinin 20.00 g ile 3.0 M HCl çözeltisinin 100 mL'eri sırasıyla kaynatma balonuna alınmıştır. Karışım geri soğutucu altında yaklaşık 110 °C de 3.0 saat süre ile karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve süzgeç kağıdından süzülmüştür. Sonra klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürünün, 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. 3.0 M HCl ile 3 saat kaynatma ile elde edilen ürün 'FKDT-I' olarak adlandırılmıştır. Bu yöntem için genel bir deneysel akış şeması Şekil 2.6 da verilmiştir.

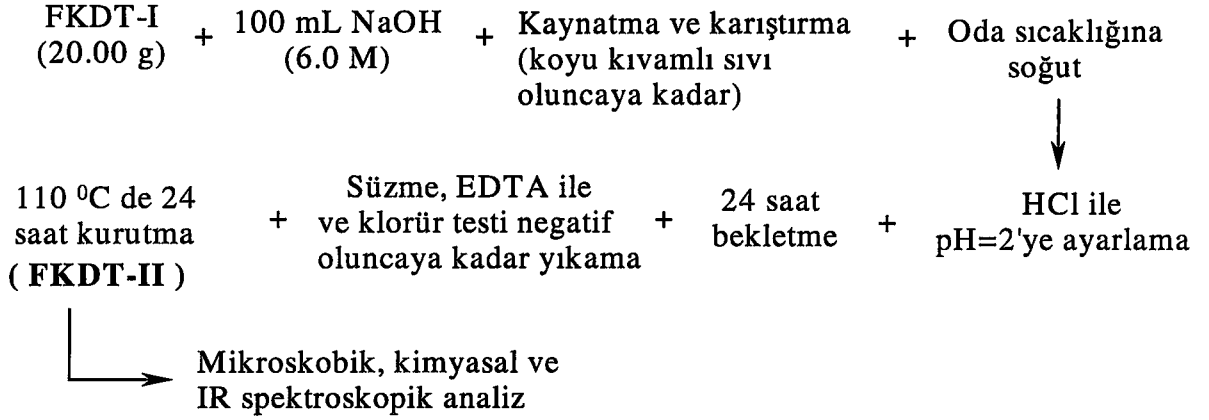


Şekil 2.6 FKDT'nin HCl modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.7 Flaks Kalsine Diyatome Toprağının NaOH İle Modifikasyonu ve pH 2 de Jel Oluşturma Yöntemi

Kuru FKDT-I'in 20,00 gramı ile 6.0 M NaOH çözeltisinin 100 mL'si 500 mL lik bir behere alınmış ve baget ile karıştırılarak süspanse edilmiştir. Beherin ağzı saat camı ile kapatılmış ve koyu kıvamlı sıvı elde edilinceye kadar magnetik olarak karıştırılmış ve kaynatılmıştır. Sıvı, oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine hacimce 1/1 oranında seyreltilerek hazırlanmış HCl'den damla damla ilave edilip magnetik olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. ~pH 11'de beyaz jel oluşmaya başlamıştır. Karışımın pH'ı 3 oluncaya kadar HCl ilavesi yapılmıştır. Sonra pH'ı 0.1M'lık HCl ile 2'ye ayarlanmış ve beherin ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Sonra süspanسیون süzölmüş ve 100 mL 0.05 M EDTA çözeltisi ile sonra da klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. 6.0 M NaOH ile elde edilen ürün 'FKDT-II' olarak adlandırılmıştır. Bu yöntem için genel bir deneysel akış şeması Şekil 2.7 de verilmiştir.

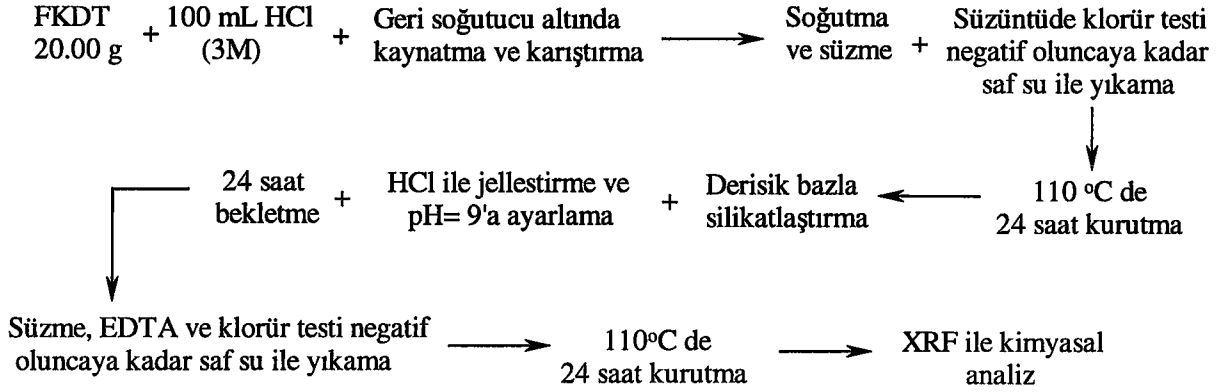




Şekil 2.7 FKDT-I'in 6M NaOH ile modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.8 Flaks Kalsine Diyatome Toprağının NaOH Modifikasyonu ve pH 9 da Jel Oluşturma Yöntemi

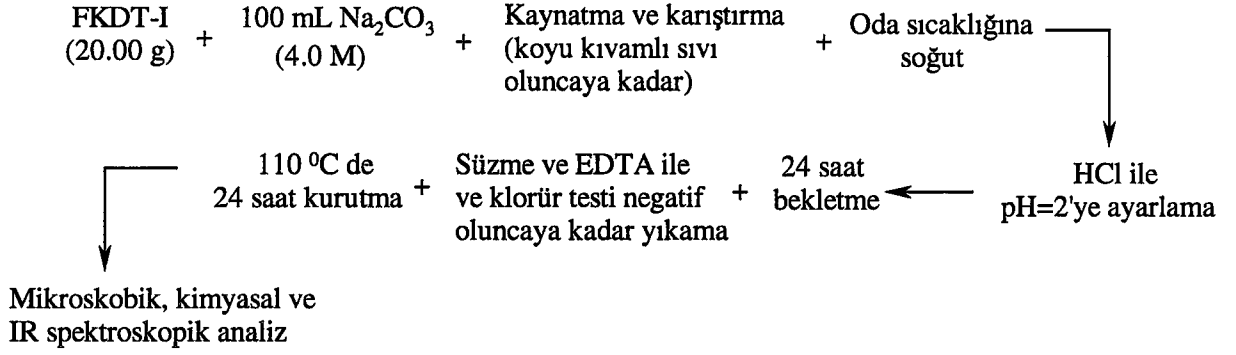
Kuru FKDT-I'in 20,00 gramı ile 6.0 M NaOH çözeltisinin 100 mL'si 500 mL lik bir behere alınmış ve baget ile karıştırılarak süspanse edilmiştir. Beherin ağzı saat camı ile kapatılmış ve koyu kıvamlı sıvı elde edilinceye kadar magnetik olarak karıştırılmış ve kaynatılmıştır. Sıvı, oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine hacimce 1/1 oranında seyreltilerek hazırlanmış HCl çözeltisinden damla damla ilave edilip magnetik olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. ~pH 11'de beyaz jel oluşmaya başlamıştır. Karışımın son pH'ı 9 oluncaya kadar HCl ilavesi yapılmıştır. Karışımın pH'ı ~10 iken pH'ı 9'a ayarlamak için 0.1 M'lık HCl çözeltisi kullanılmıştır ve pH 9'a ayarlandıktan sonra beherin ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Sonra süspansiyon süzölmüş ve 100 mL 0.05 M EDTA çözeltisi ile sonra da klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir. Bu yöntem için genel bir deneysel akış şeması Şekil 2.8 de verilmiştir.



Şekil 2.8 FKDT'nin NaOH modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.2.9 FKDT'nin $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ile Modifikasyonu

FKDT'nin 20,00 gramı ile 4.0 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinin 100 mL si 500 mL'lik bir behere alınmış ve baget ile karıştırılarak süspansiyon edilmiştir. Beherin ağzı saat camı ile kapatılmış ve koyu kıvamlı sıvı elde edilinceye kadar magnetik olarak sürekli karıştırılarak kaynatılmıştır. Sıvı, oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine hacimce 1/1 oranında seyreltilerek hazırlanmış HCl'den damla damla ilave edilip magnetik olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. ~pH 11'de beyaz jel oluşmaya başlamıştır. Karışımın pH'ı 3 oluncaya kadar HCl ilavesi yapılmıştır. Sonra pH'ı 0.1M'lık HCl ile 2'ye ayarlanmış ve beherin ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Süspansiyon süzülmüş ve 100 mL 0.05 M EDTA çözeltisi ile sonra da klorür testi negatif oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Klorür içermeyen ürün 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, IR spektrumu ve kimyasal analiz verileri elde edilmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile modifikasyonu gösteren bir deneysel akış şeması Şekil 2.9 da verilmiştir.



Şekil 2.9 FKDT'nin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyonunun deneysel akış şeması.

### 2.3.3 Kromatografik Uygulamalarda Kullanılan Komplekslerin Sentezi

Bu uygulamalarda suda çözünebilir Cu (II), Co (II) Ni (II), Fe (III) tuzlarının pH'ı 5.5-6.0 arasında olan asetik asit/sodyum asetat tamponunda hazırlanmış çözeltileri, NaDEDTC ve NH<sub>4</sub>PyDTC'nin sulu çözeltileri ile oluşacak komplekslerin stokiometrisine bağlı olarak uygun oranda karıştırılıp çalkalandığında, hızlı bir şekilde kararlı ve suda çözünmeyen Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> Ni(DEDTC)<sub>2</sub> ve Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> Ni(PyDTC)<sub>2</sub> kompleksleri oluşmuştur [13]. Bu kompleksler CHCl<sub>3</sub> fazına özütlenmiş ve kloroform fazı ayrıldıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurularak kromatografik uygulamalar için kullanılmıştır. Komplekslerin açık formülleri Şekil 1.10, 11 de verilmiştir.

Pb<sup>+2</sup> Zn<sup>+2</sup> kationlarının ditizon ile pH'ı 8.0-8.5 arasındaki sulu ortamda, kompleksleri oluşturulmuş ve kloroform fazına özütlenmiştir. Kloroform fazı ayırma hunisi ile ayrılmış ve elde edilen özütün nemi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile giderilmiştir [50].

### 2.3.4 TLC Uygulamaları için Yöntemler

#### 2.3.4.1 Bağlayıcı Madde Miktarının Optimizasyonu

Bağlayıcı madde olarak CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Bağlayıcı miktarı optimizasyonu için CaSO<sub>4</sub> ve FKDT-I'in toplamı 10.00 g olacak şekilde % 0-20 arasında CaSO<sub>4</sub> içerecek şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Elde edilen karışımların

2.3.4.2 deki yöntemle göre bulamaçları hazırlanmış ve 2.3.4.3 deki yöntemle göre plakalara yayılmış ve 2.3.4.4 deki yöntemle göre de aktive edilmiştir.  $\text{CaSO}_4$  içeren FKDT-I, 'FKDT-IG' olarak adlandırılmıştır. Benzer işlemler FKDT-II içinde yapılmış ve  $\text{CaSO}_4$  içeren FKDT-II, 'FKDT-IIG' olarak adlandırılmıştır.

Bağlayıcı miktarı optimizasyonu için FKDT-I veya FKDT-II miktarı ve  $\text{CaSO}_4$  miktarı Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2 FKDT-I veya FKDT-II ile bağlayıcı miktarı değerleri.

$m_{\text{FKDT-I veya FKDT-II}}$ (g)	$m_{\text{CaSO}_4}$ (g)	% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (m/m)	$m_{\text{Toplam}}$ (g)
10.00	0.00	0.00	10.00
9.50	0.50	5.0	10.00
9.00	1.00	10	10.00
8.70	1.30	13	10.00
8.50	1.50	15	10.00
8.30	1.70	17	10.00
8.00	2.00	20	10.00

### 2.3.4.2 Bulamaç Hazırlama Yöntemi

Bulamaç hazırlamada sıvı olarak su kullanılmıştır. FKDT-I, FKDT-IG ve FKDT-IIG'nin 10 gramlık kütleleri üzerine Çizelge 2.3 de verilen miktarlarda su dikkatlice ilave edilerek yaklaşık 15 dk süre ile havanda karıştırılarak bulamaçlar hazırlanmıştır.

FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub> ten kütlece 1:3, 1:1 ve 3:1 oranında hazırlanan karışımların 10 gramlık kütleleri içinde Çizelge 2.3 de verilen oranlarda su ile karıştırılarak bulamaçları hazırlanmıştır.

Çizelge 2.3 Bulamaç hazırlamada su hacmi optimizasyonu değerleri.

$m_{\text{adsorban}} \text{ (g)}$	$V_{\text{su}}$
10.00	15
10.00	18
10.00	20
10.00	21
10.00	22
10.00	23
10.00	24
10.00	26
10.00	28
10.00	30
10.00	32
10.00	35
10.00	40

#### 2.3.4.3 Bulamaçın Tabakaya Yayılması

7.5x 15 cm boyutlu standart cam plakalar Loughborough Griffin&George marka, yayıcı kite yerleştirilmiş ve tabaka kalınlığı 250 µm olacak şekilde sentil ile ayarlanmıştır. Bulamaç, kitin haznesine doldurulup, cam plaka üzerine yayılmıştır.

#### 2.3.4.4 İnce Tabakaların Aktivasyonu

Tabakaların oda sıcaklığında, kapalı bir ortamda, 1 gece bekletilmesiyle, aktive edilmemiş ince tabakalar elde edilmiştir. Aktive edilmemiş ince tabakaların 110 °C de 2 saat bekletilmesi ile aktive edilmiş tabakalar elde edilmiştir.

#### 2.3.4.5 Örneklerin Ekilmesi

TLC uygulamalarında 2 µL lik mikropapiller ile kompleks çözeltileri alınıp 2 µL lik hacimlerde tabakalara uygulanmıştır.

#### 2.3.4.6 Kromatografik Yürütme

Kompleks bileşikler (ditizonatlar ve karbamatlar) ve karışımları ile ilgili uygulamalarda toluen, toluen:sikloheksan (3:1 v/v), toluen:sikloheksan (1:1 v/v),

toluen:sikloheksan (1:3 v/v) ve sikloheksan hareketli faz olarak kullanılmıştır. Kırmızı, mavi, yeşil ve siyah mürekkep örnekleri ile yapılan uygulamalarında ise butanol:etanol:amonyak(2M) (3:1:1, v/v) ve butanol:asetik asit: su (12:3:5, v/v) karışımları kullanılmıştır.

Hareketli faz olarak kullanılan çözücü ve çözücü karışımlarının 60 mL si 10x15x20 cm boyutlu kromatografi tanklarına konulmuştur. Tank, kapağının şilifli kısmı vazelinle kapatılmıştır. Çözücünün buharı ile dengeye gelmesi için 1.0 saat bekletilmiştir. Kompleks bileşikler ve karışımları, ince tabakalara 2 µL mikrokapilerle ekilmiş tabakaların her biri tanka ~45°'lik açı ile kromatografi tanklarına yerleştirilmiş ve tankın ağzı hemen kapatılmıştır. 5-6 cm çözücü sınırı değerine kadar yürütme yapılmıştır.

#### 2.3.4.7 Kromatografik Parametrelerin Hesaplanması

Elde edilen kromatogramlardaki bileşenler için  $R_f$ , N, H, R değerleri (2.10-13) eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

$$R_f = Z_x / Z_f \quad (2.10)$$

$$N = 16 (Z_x / W)^2 \quad (2.11)$$

$$H = Z_x / N \quad (2.12)$$

$$R = 2d / (W_1 + W_2) \quad (2.13)$$

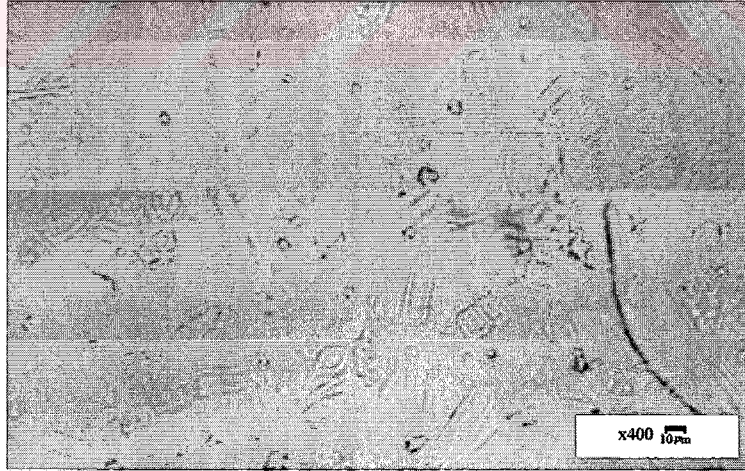
### 3. BULGULAR

#### 3.1 Işık Mikroskobu Görüntüleri

Işık mikroskobu ile 200 ve yukarısı büyütme ile alınan görüntülerde diyatome sınıfları ve şekilleri belirlenebilmektedir. Diyatome kabuklarına özgü görüntüdeki değişme modifikasyonun göstergesidir.

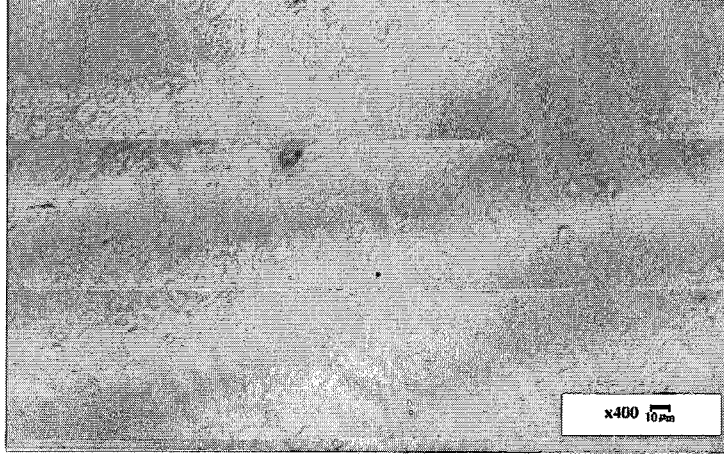
##### 3.1.1 Türkiye'deki Bazı Diyatome Toprağı Örneklerinin Işık Mikroskobu Görüntüsü

Türkiye'de Afyon-Tınaztepe, Kayseri-Erkilet, Kütahya-Alayunt ve Ankara-Kızılcahamam bölgelerinden alınmış diyatome toprağı örneklerinin 2.3.1.1 deki yöntemle göre elde edilen ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 3. 1-4 de verilmiştir.



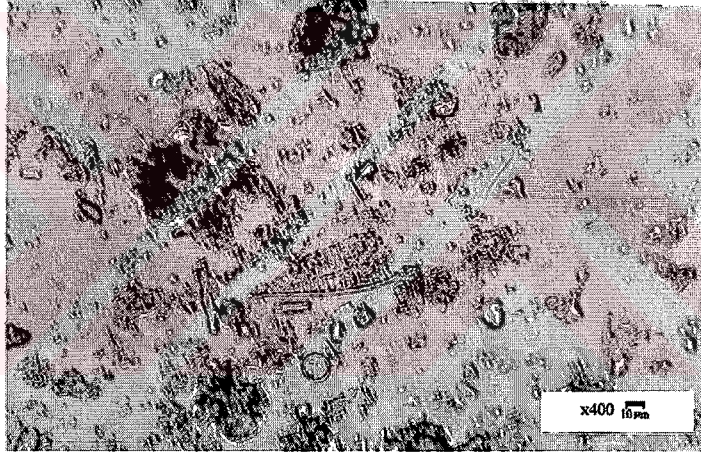
AFYON

Şekil 3.1 Afyon-Tınaztepe diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



**KAYSERİ**

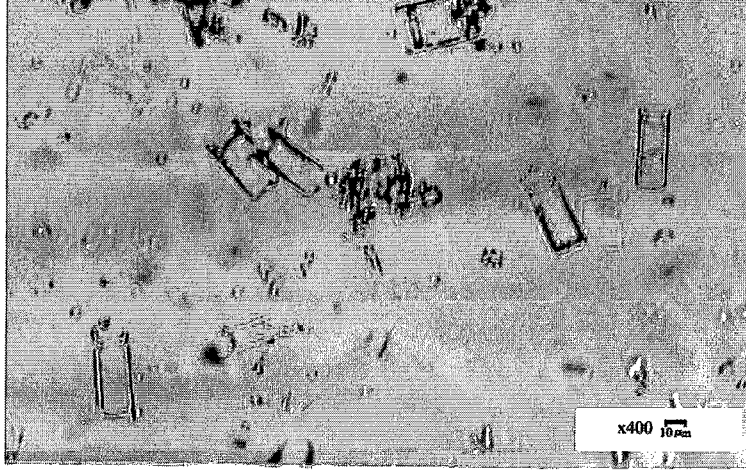
Şekil 3.2 Kayseri-Erkilet diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



**KÜTAHYA**

Şekil 3.3 Kütahya-Alayunt diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



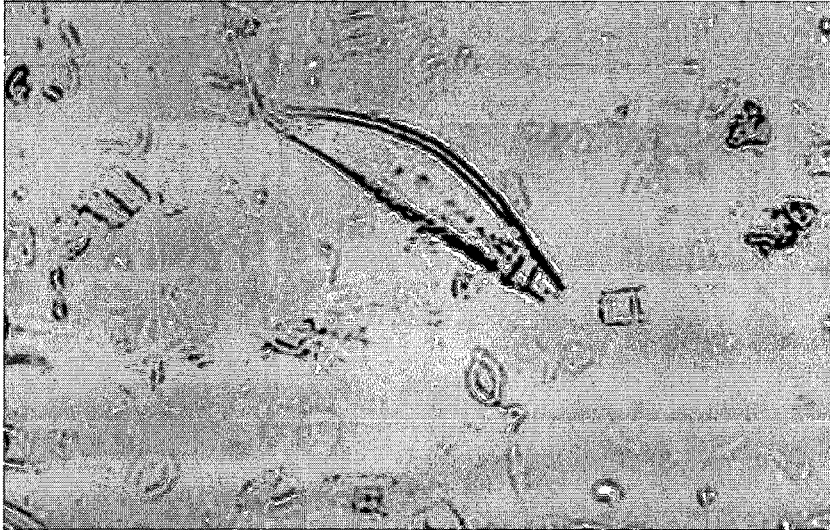


**ANKARA KIZILCAHAMAM**

Şekil 3.4 Ankara-Kızılcahamam diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

### **3.1.2 ATDT'nin Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri**

2.3.2.1 deki yönteme göre ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilen ATDT-I ve 2.3.2.4 deki yönteme göre elde elden ATDT-II'nin, 2.3.1.1 deki yönteme göre alınmış ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 3.5-6 de verilmiştir.



Şekil 3.5 ATDT-I'in 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

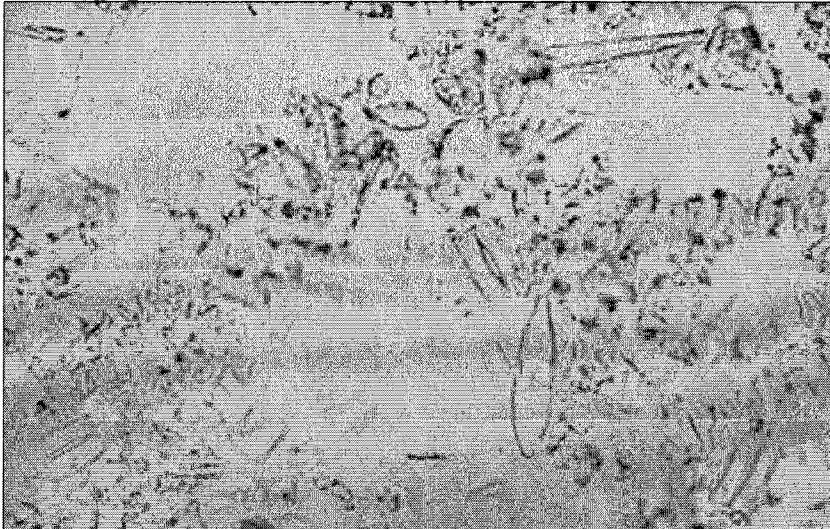


Şekil 3.6 ATDT-II'in 0x20 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

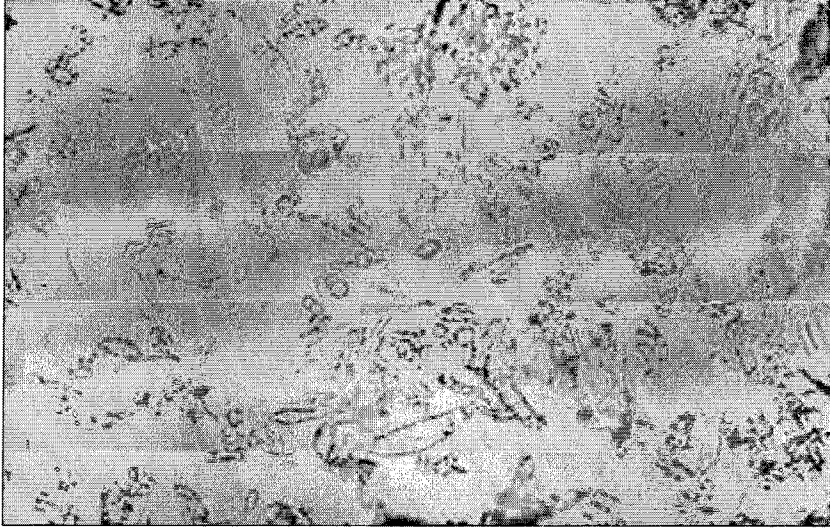
2.3.2.1-3 yöntemlerinde, ATDT'nin 0.5M, 1.0M, 2.0M ve 6M HCl ile, 3M, 6M HNO<sub>3</sub> ile, 3M ve 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılan modifikasyon çalışmalarında elde edilen ışık mikroskobu görüntüleri, Ek B de verilmiştir.

### 3.1.3 FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri

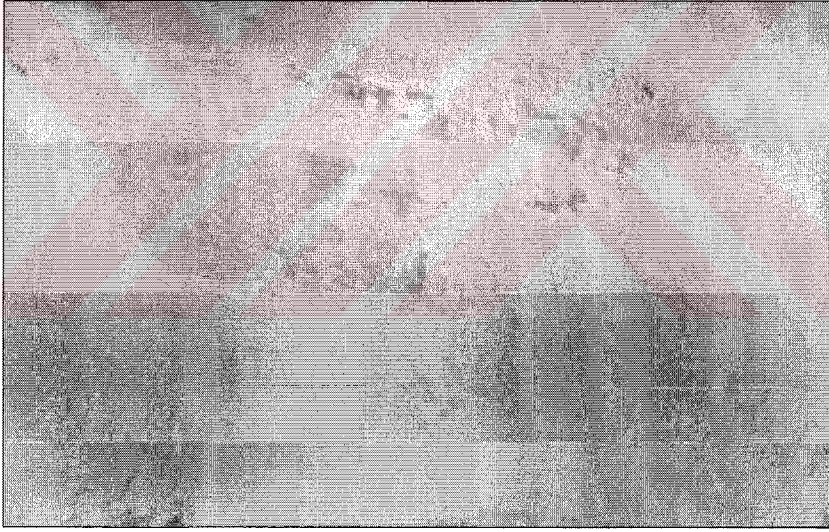
FKDT ve 2.3.2.6 deki yöntemle göre elde edilen FKDT-I ve 2.3.2.7 deki yöntemle göre elde edilen FKDT-II'nin, 2.3.1.1 deki yöntemle göre alınmış ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 3.7-9 da verilmiştir.



Şekil 3.7 FKDT'nin 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



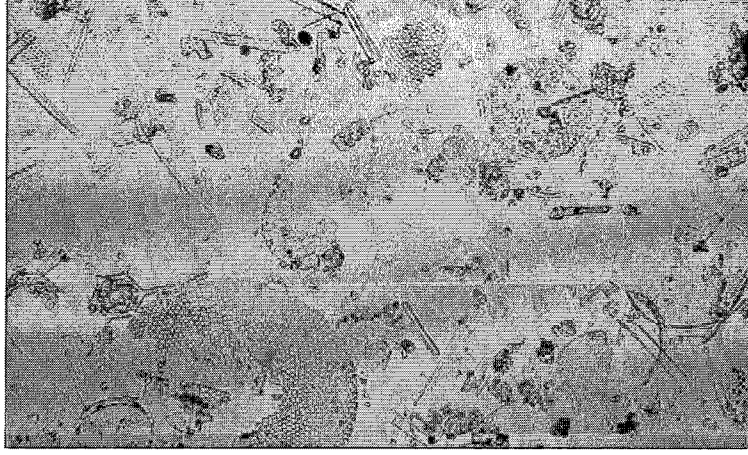
Şekil 3.8 FKDT-I 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



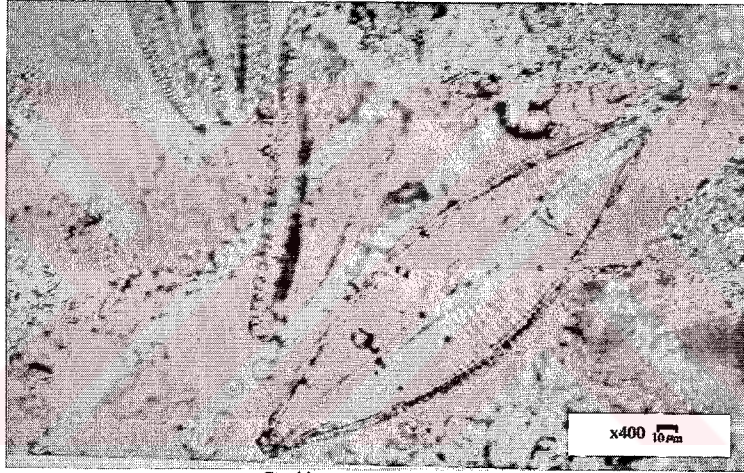
Şekil 3.9 FKDT-II'in 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

#### **3.1.4 Celite 545 ve Celite 535 Marka Ticari Diyatomit Örneklerinin Işık Mikroskobu Görüntüleri**

Fluka firmasından satın alınmış Celite 545 ve Celite 535'in, 2.3.1.1 deki yönteme göre alınmış ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 3. 10-11 de verilmiştir.



Şekil 3.10 Celite 545'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

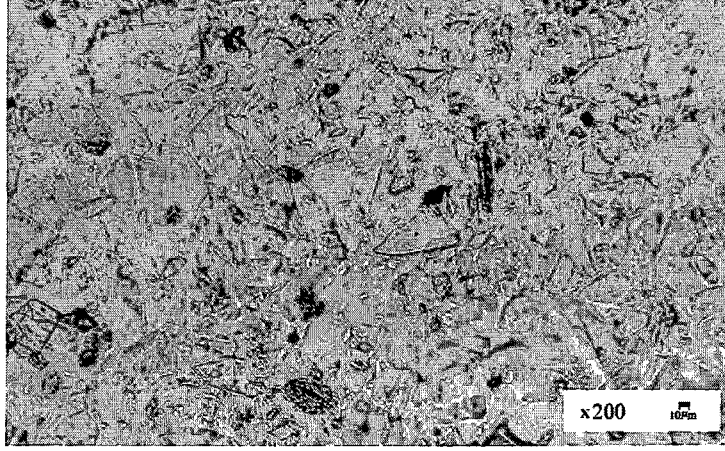


Celite 535

Şekil 3.11 Celite 535'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

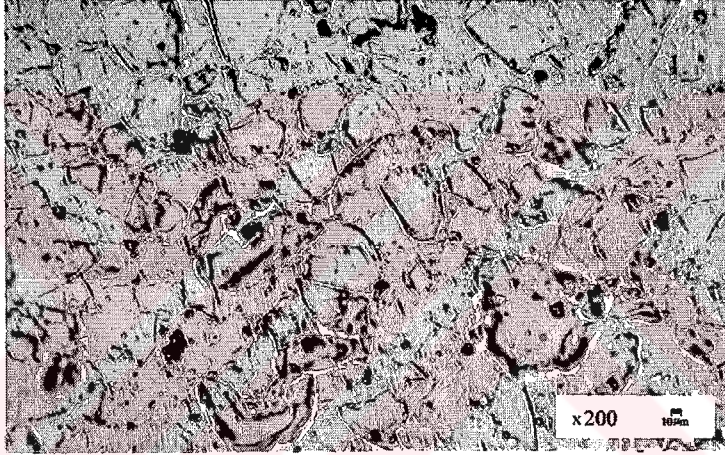
### 3.1.5 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın Işık Mikroskobu Görüntüleri

Merck firmasından satın alınmış Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın 2.3.1.1 deki yönteme göre alınmış ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 3. 12-13 da verilmiştir.



Si60GF<sub>254</sub>

Şekil 3.12 Si-60GF<sub>254</sub>'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.



Si60HF<sub>254+366</sub>

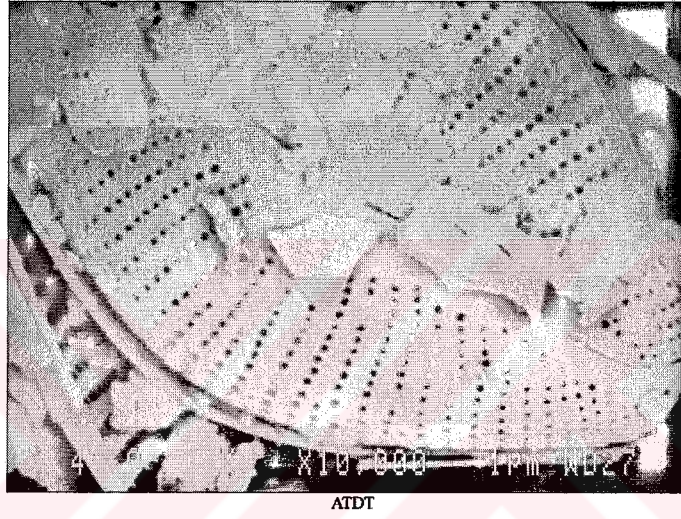
Şekil 3.13 Si-60HF<sub>254+366</sub> 'in 200 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü.

### 3.2 SEM Görüntüleri

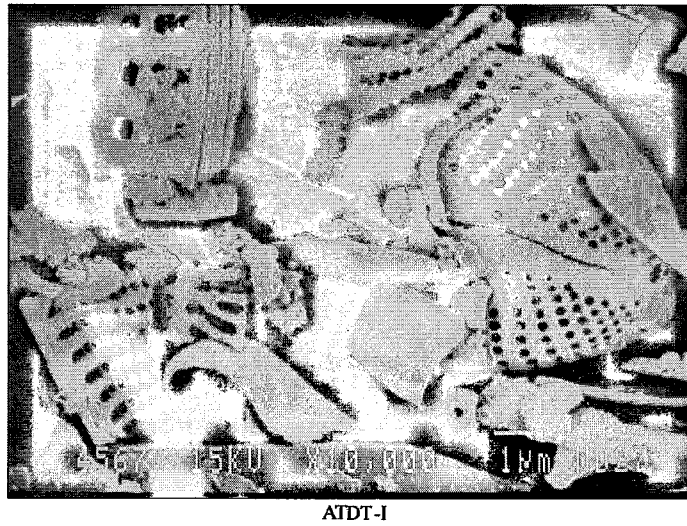
SEM ile alınan görüntülerde, gözenek çaplarının ve yüzey görüntülerinin değişimi modifikasyon ile ilişkilidir. Bu görüntülerde yarıklar, çizgiler ve karakteristik diyatome kabukları net bir şekilde görülmekte olup diyatome tür, sınıf ve şekilleri net olarak görülmektedir.

### 3.2.1 ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri

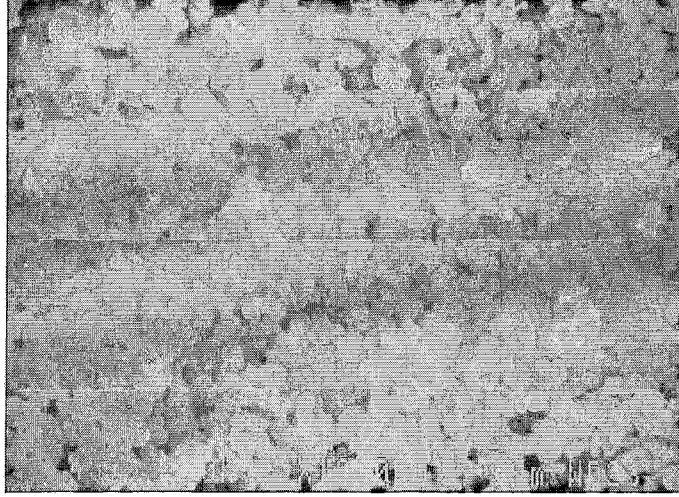
ATDT ve 2.3.2.1 deki yönteme göre elde edilen ATDT-I ve 2.3.2.4 deki yönteme göre elde edilen ATDT-II'nin, 2.3.1.1 deki yönteme göre 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri, Şekil 3. 14-16 de verilmiştir.



Şekil 3.14 ATDT'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 3.15 ATDT-I'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

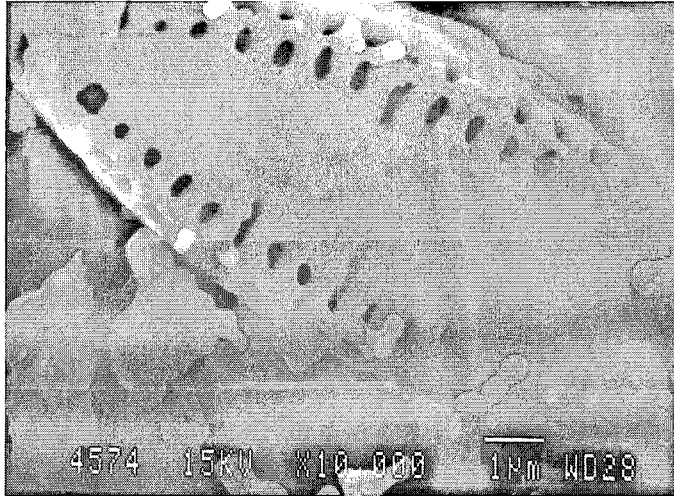


ATDT-II

Şekil 3.16 ATDT-II'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

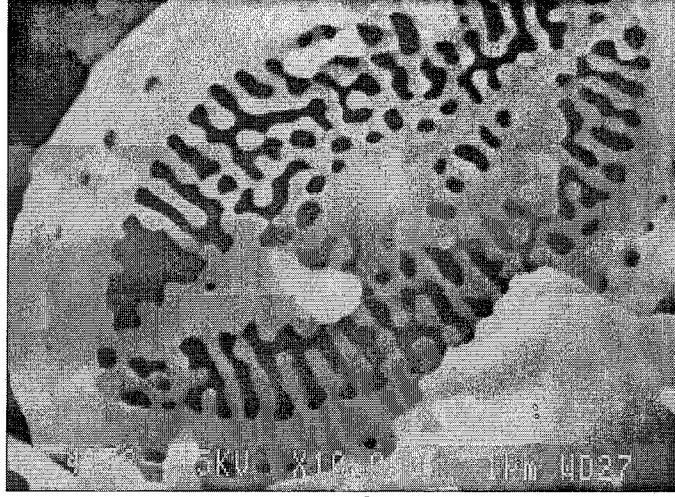
### 3.2.2 FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri

FKDT ve 2.3.2.6 deki yöntemle elde edilen FKDT-I ve 2.3.2.7 deki yöntemle elde edilen FKDT-II'nin, 2.3.1.1 deki yöntemle elde edilen FKDT'nin, 2.3.1.1 deki yöntemle elde edilen FKDT'nin SEM görüntüleri, Şekil 3.17-19 da verilmiştir.



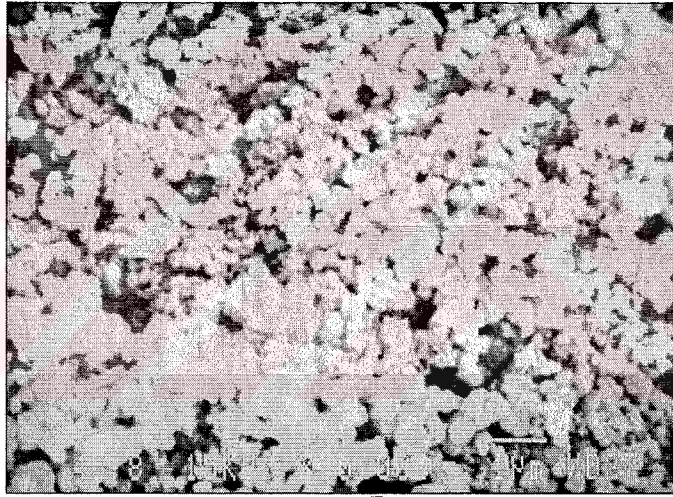
FKDT

Şekil 3.17 FKDT'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.



FKDT-I

Şekil 3.18 FKDT-I'in 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.



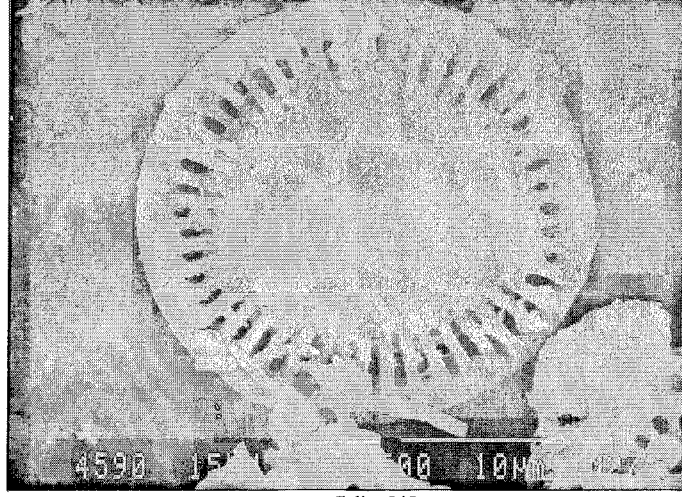
FKDT-II

Şekil 3.19 FKDT-II'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

### 3.2.3 Celite 545 ve Celite 535 Ticari Diyatomit Örneklerinin SEM Görüntüleri

Fluka firmasından satın alınmış Celite 545 ve Celite 535'in, 2.3.1.1 deki yönteme göre 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri, Şekil 3. 20-21 de verilmiştir.





Celite 545

Şekil 3.20 Celite 545'in 2500 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

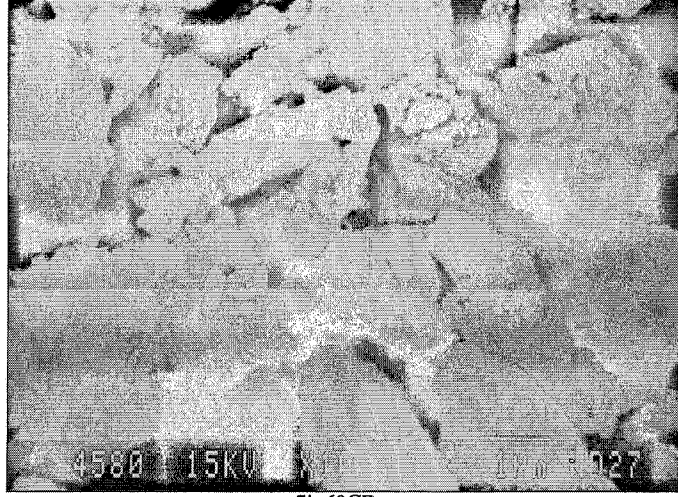


Celite 535

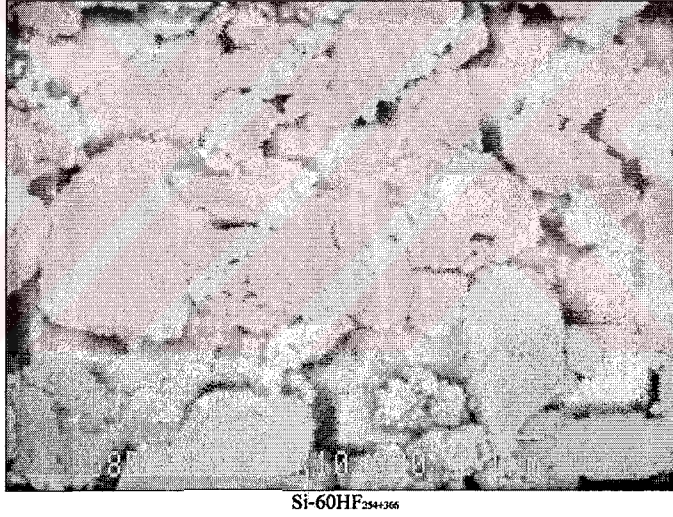
Şekil 3.21 Celite 535'in 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

### 3.2.4 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın SEM Görüntüleri

Merck firmasından satın alınmış Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın 2.3.1.1 deki yönteme göre alınmış SEM görüntüleri, Şekil 3. 22-23 de verilmiştir.



Şekil 3.22 Si-60GF<sub>254</sub>'ün 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.



Şekil 3.23 Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüsü.

### 3.3 IR Spektrumları

Diyatome toprağı, modifiye edilmiş ürünleri, ticari diyatomit ve ticari silikajel örneklerinin IR spektrumları, 2.3.1.2 deki yöntemle alınmıştır. Örneklerin KBr ile pelletleri kütlece ~% 1'lik bilinen değerlerde hazırlanmıştır.

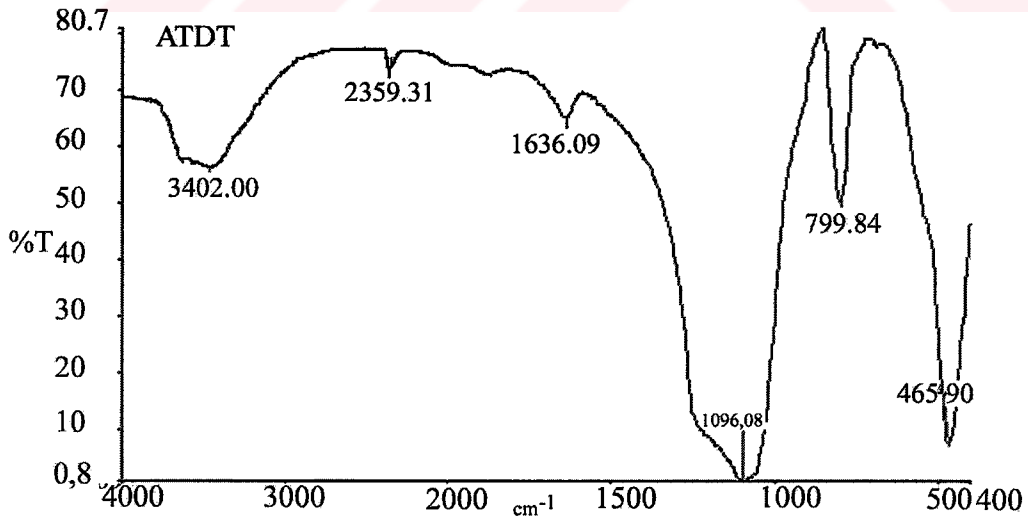
Diyatome toprağı, silikajel ve ticari diyatomit örneklerinin IR spektrumlarında, O-H bağı titreşimine ait 3600-3400 cm<sup>-1</sup> deki bandın absorbans (A) değerleri, Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Maddelerin IR spektrumlarında O-H bağı titreşimine ait bandın (A) değerleri.

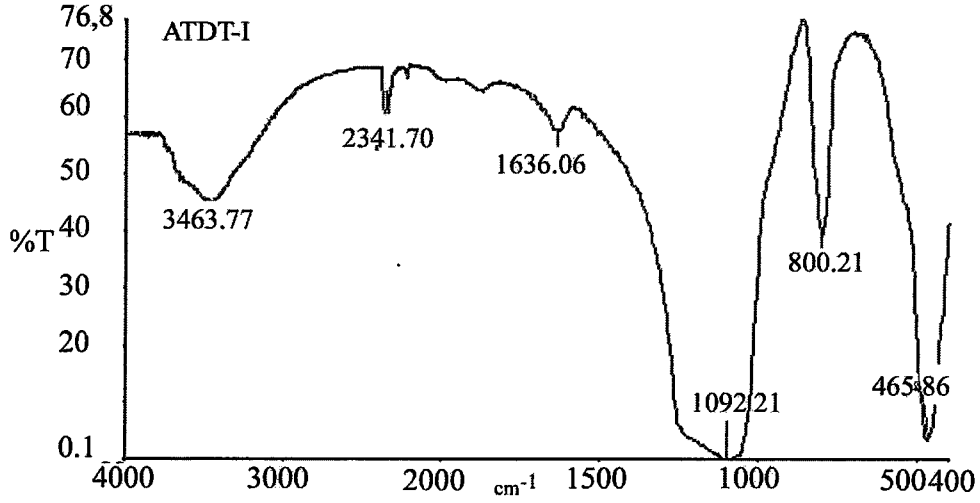
Madde	m <sub>KBr</sub>	m <sub>Madde</sub>	m <sub>toplam</sub>	%madde	A <sub>ölçülen</sub>	A <sub>% 1</sub>
FKDT	0.3008	0.0035	0.3043	1.150	0.21	0.182
FKDT-I	0.3009	0.0033	0.3039	1.085	0.29	0.267
FKDT-II	0.3009	0.0030	0.3039	0.987	0.39	0.395
Si-60HF <sub>254+366</sub>	0.3005	0.0034	0.3039	1.119	0.48	0.428
Si-60GF <sub>254</sub>	0.3000	0.0031	0.3031	1.022	0.32	0.313
Celite 545	0.3000	0.0034	0.3034	1.120	0.19	0.169
Celite 535	0.2094	0.0029	0.2123	1.365	0.24	0.175
ATDT	0.3001	0.0032	0.3033	1.055	0.25	0.236
ATDT-I	0.3002	0.0030	0.3032	0.989	0.34	0.343
ATDT-II	0.3005	0.0036	0.3041	1.184	0.53	0.447

### 3.3.1 ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin IR Spektrumları

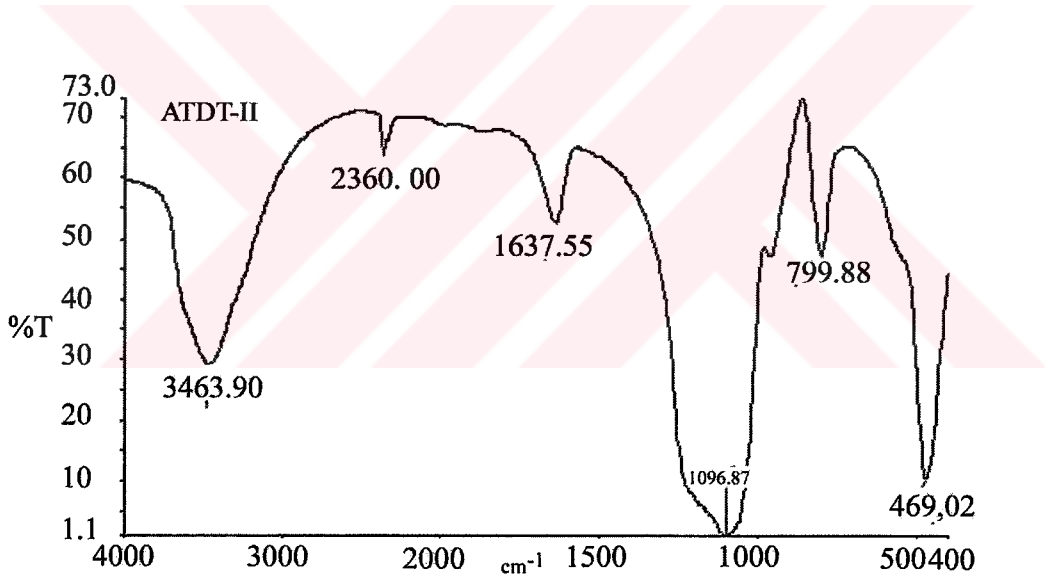
ATDT, ATDT-I ve ATDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığı için 2.3.1.2 deki yönteme göre alınmış IR spektrumları, Şekil 3.24-26 de verilmiştir.



Şekil 3.24 ATDT'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.



Şekil 3.25 ATDT-I'in % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.

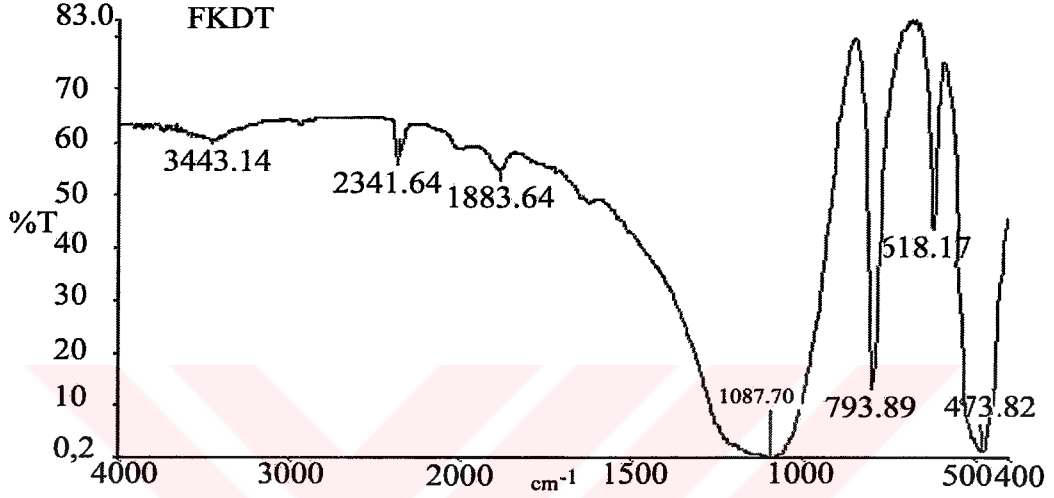


Şekil 3.26 ATDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.

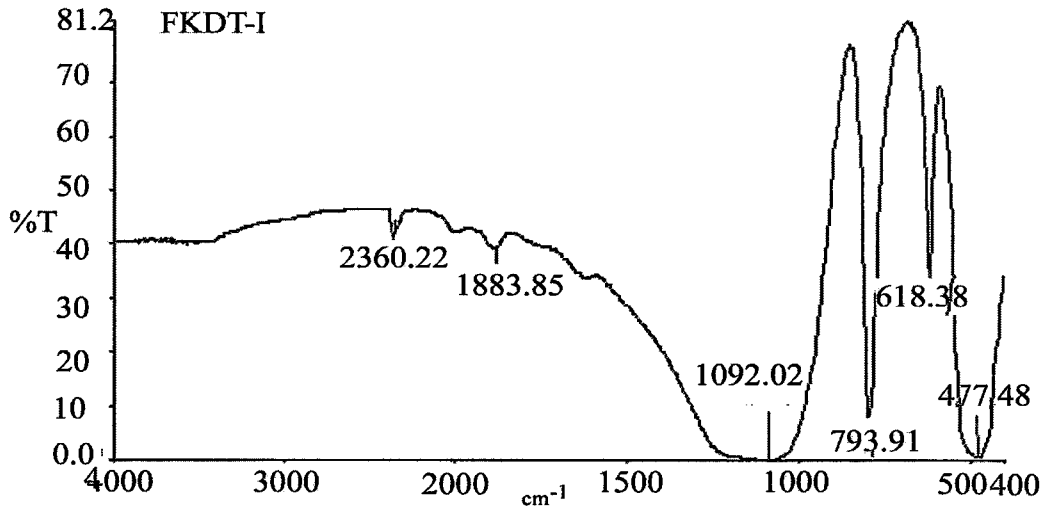
ATDT'nin 0.5M, 1.0M, 2.0M ve 6M HCl ile, 3M, 6M HNO<sub>3</sub> ile, 3M ve 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılan modifikasyon çalışmalarında elde edilen IR spektrumları, Ek C de verilmiştir.

### 3.3.2 FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin IR Spektrumları

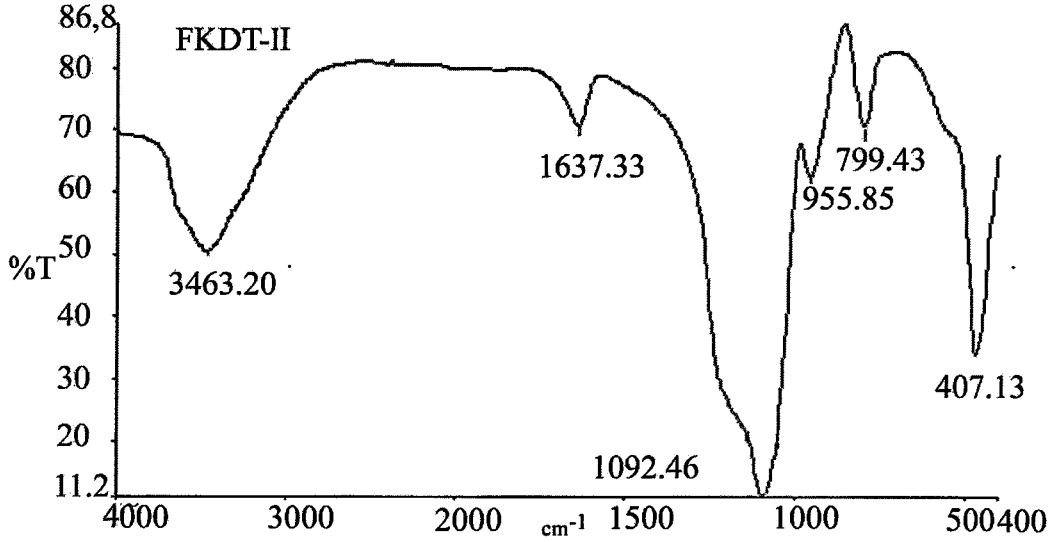
FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığı için 2.3.1.2 deki yöntemle alınmış IR spektrumları, Şekil 3.27-29 da verilmiştir.



Şekil 3.27 FKDT'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumu.



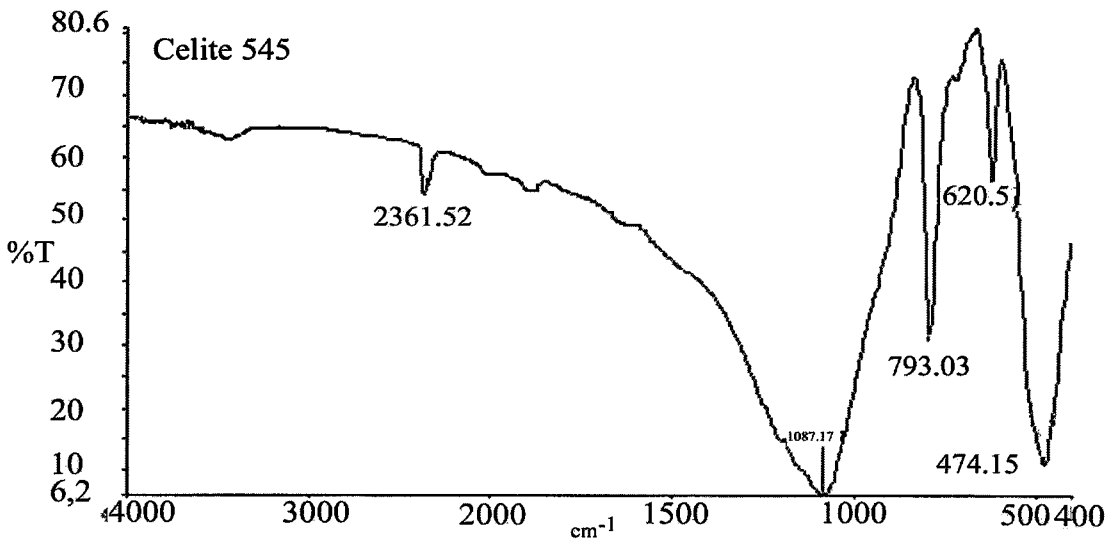
Şekil 3.28 FKDT-I'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumu.



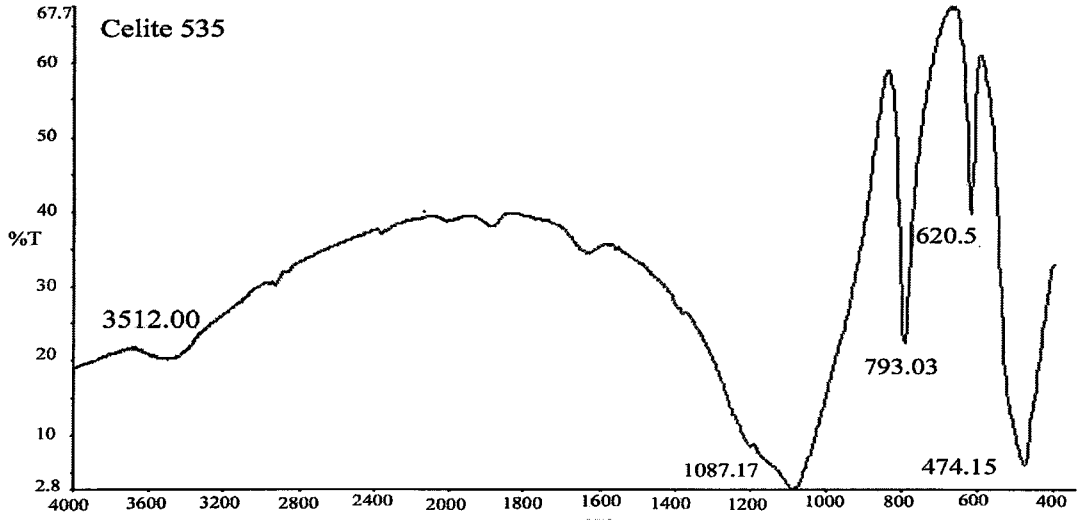
Şekil 3.29 FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.

### 3.3.3 Celite 545 ve Celite 535 Marka Ticari Diyatomit Örneklerinin IR Spektrumları

Celite 535 ve Celite 545'in % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığı için 2.3.1.2 deki yöntemle alınmış IR spektrumları, Şekil 3.30,31 de verilmiştir.



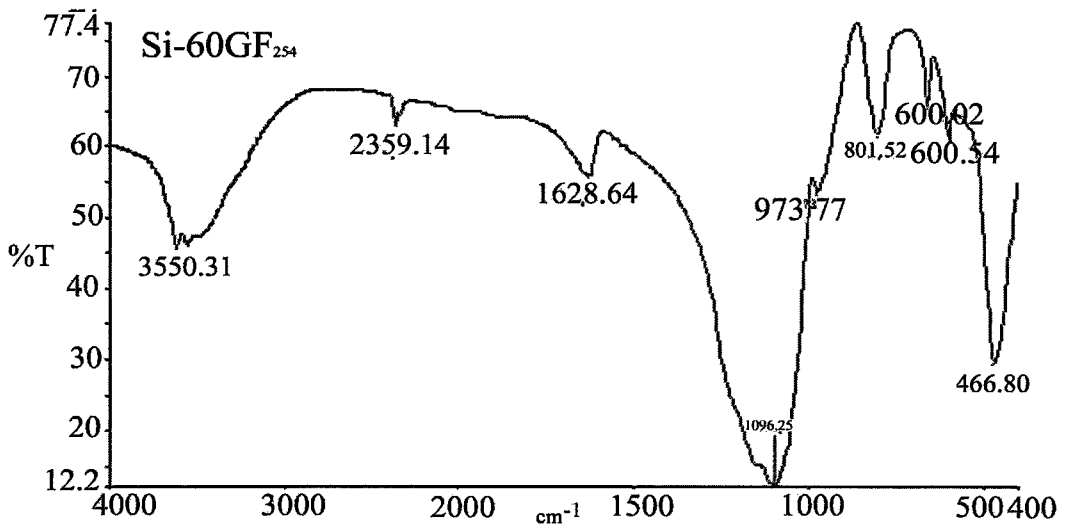
Şekil 3.30 Celite 545'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.



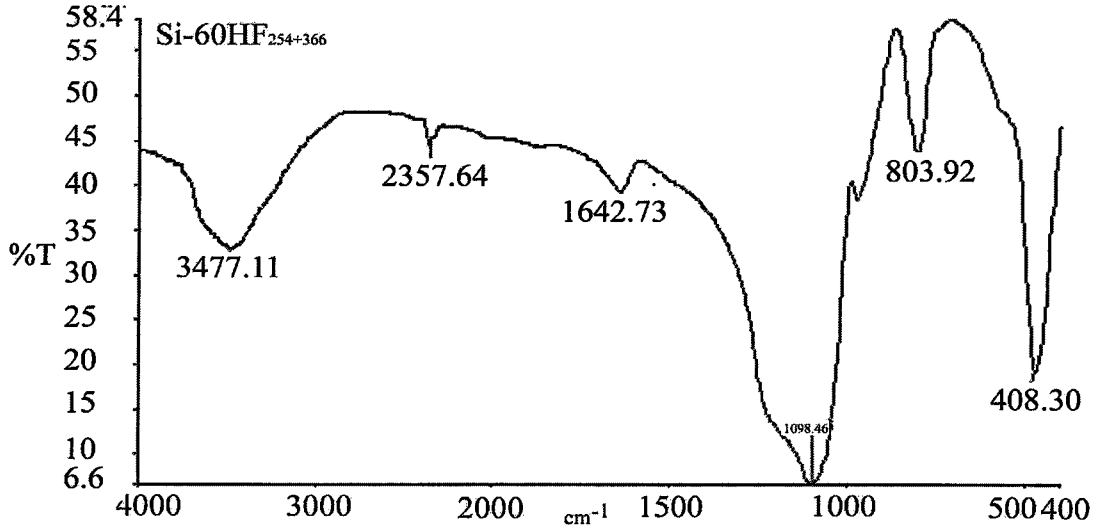
Şekil 3.31 Celite 535'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumu.

### 3.3.4 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin IR Spektrumları

Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığı için 2.3.1.2 deki yöntemle alınmış IR spektrumları, Şekil 3.32-33 de verilmiştir.



Şekil 3.32 Si-60GF<sub>254</sub>'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumu.



Şekil 3.33 Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumu.

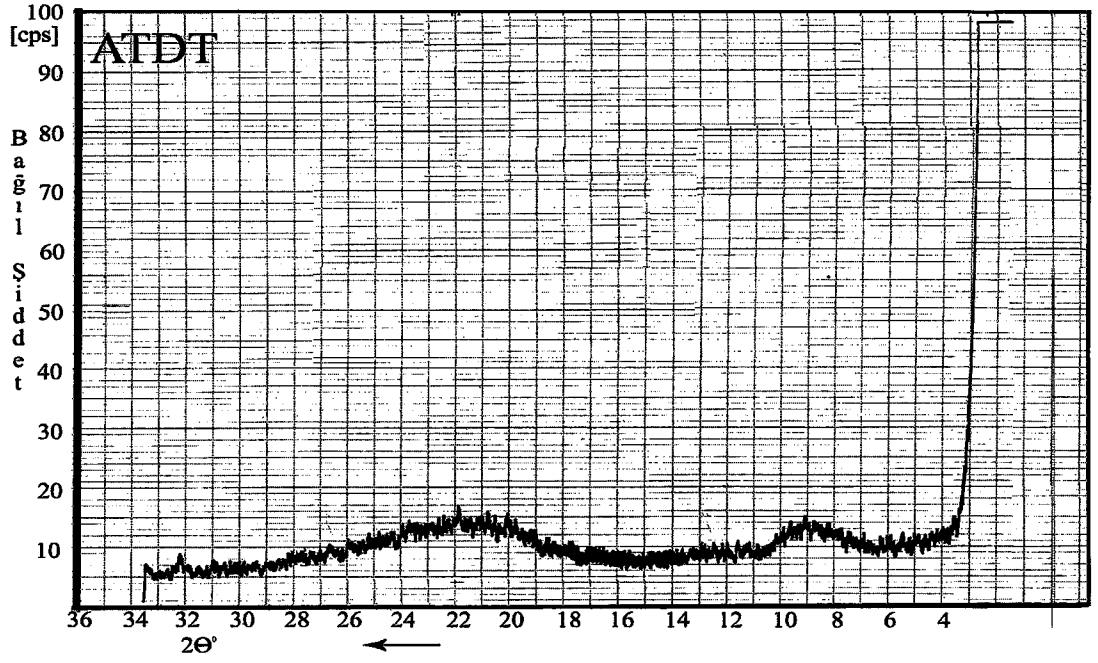
### 3.4 XRD Desenleri

Diyatome toprağı ve modifiye ürünler ile bazı ticari diyatomit ve silikajel örneklerinin XRD desenleri, 2.3.1.10 da verilen yönteme göre elde edilmiştir. Elde edilen desenlerden belirlenen maddelere özgü yansıma açısı ve uzaklık değerleri ile ilgili standart değerler, Çizelge 3.3 de verilmiştir. XRD desenlerinde belirlenen maddelerle özgü kırılma açıları ve uzaklık değerleri ile kristal türleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

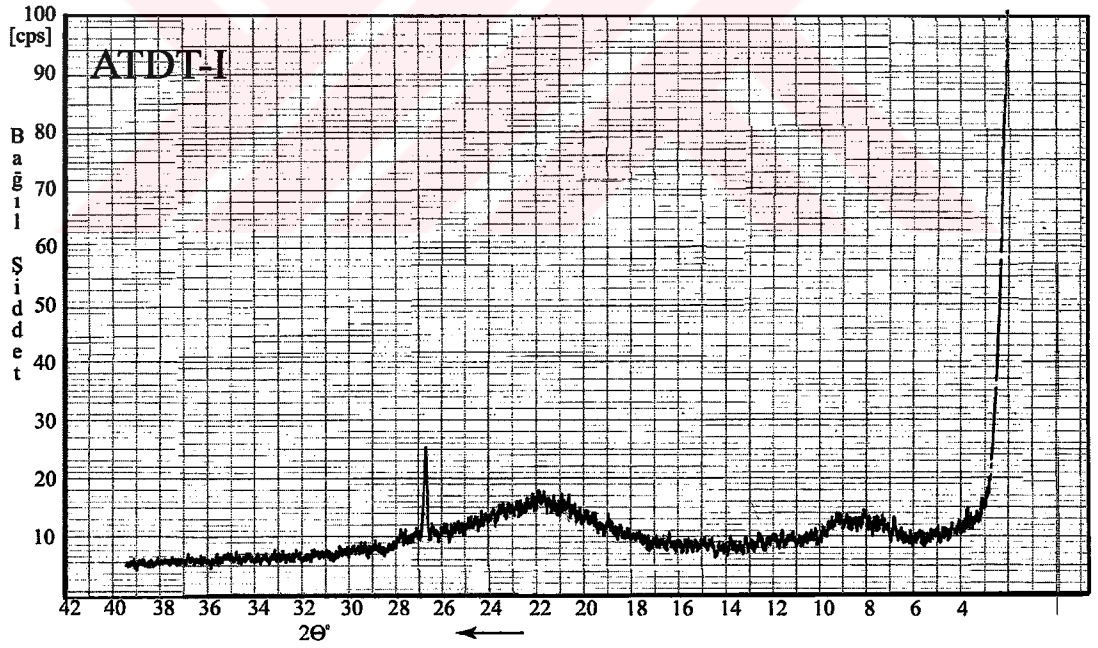
#### 3.4.1 ATDT ve Modifikasyon Ürünlerinin XRD Görüntüleri

ATDT ve modifikasyonu ile elde edilen ATDT-I ve ATDT-II'nin 2.3.1.10 da verilen yönteme göre elde edilen XRD desenleri, 3.34-36 da verilmiştir.

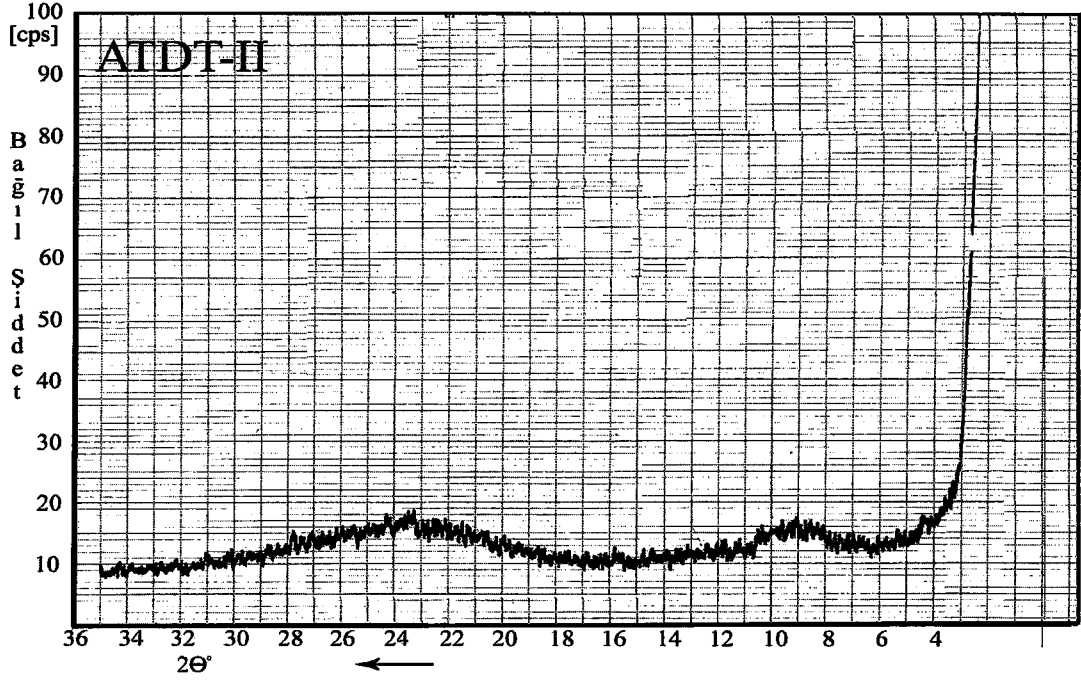




Şekil 3.34 ATDT'in XRD deseni.



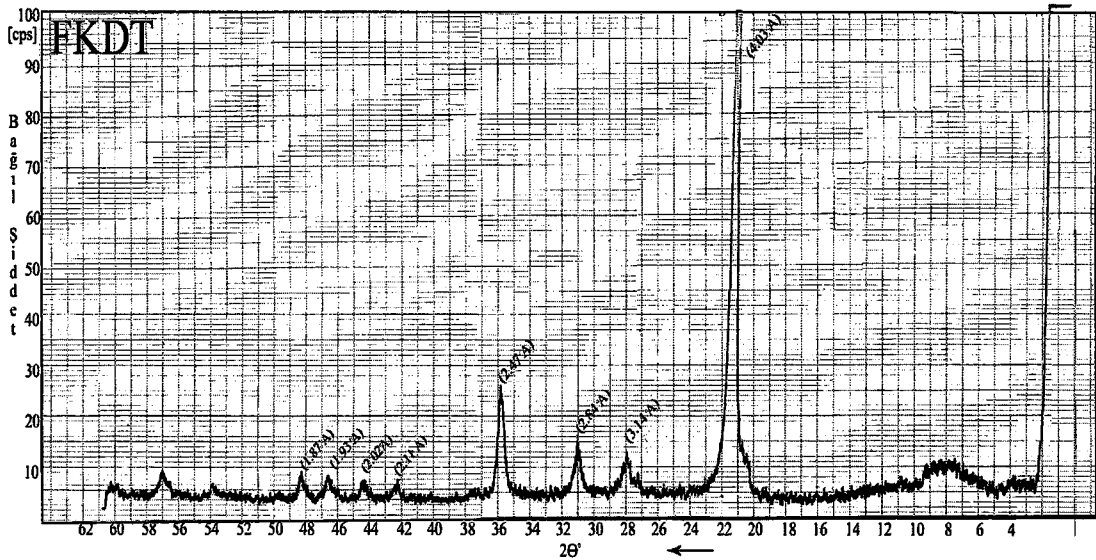
Şekil 3.35 ATDT-I'in XRD deseni.



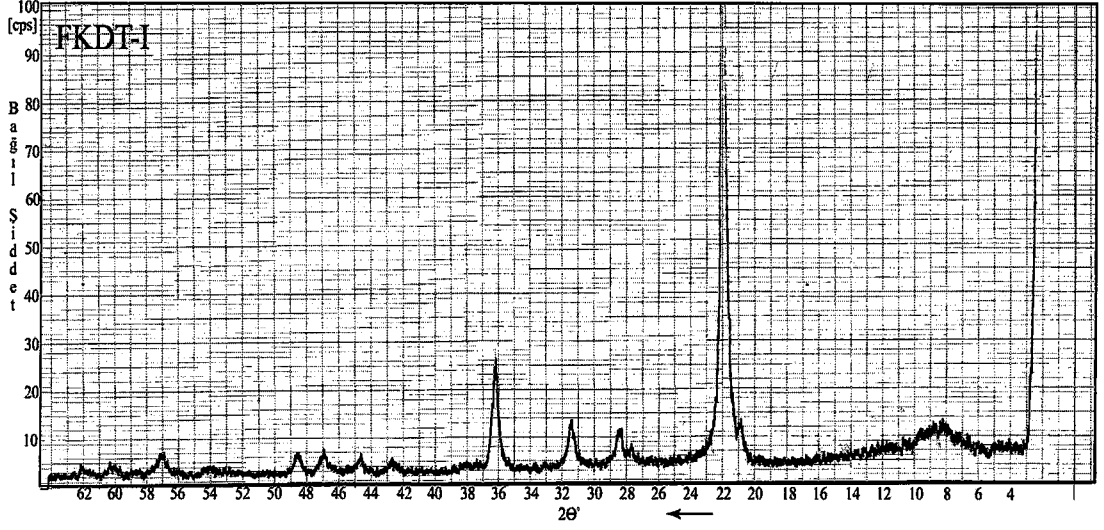
Şekil 3.36 ATDT-II'in XRD deseni.

### 3.4.2 FKDT ve Modifikasyon Ürünlerinin XRD Desenleri

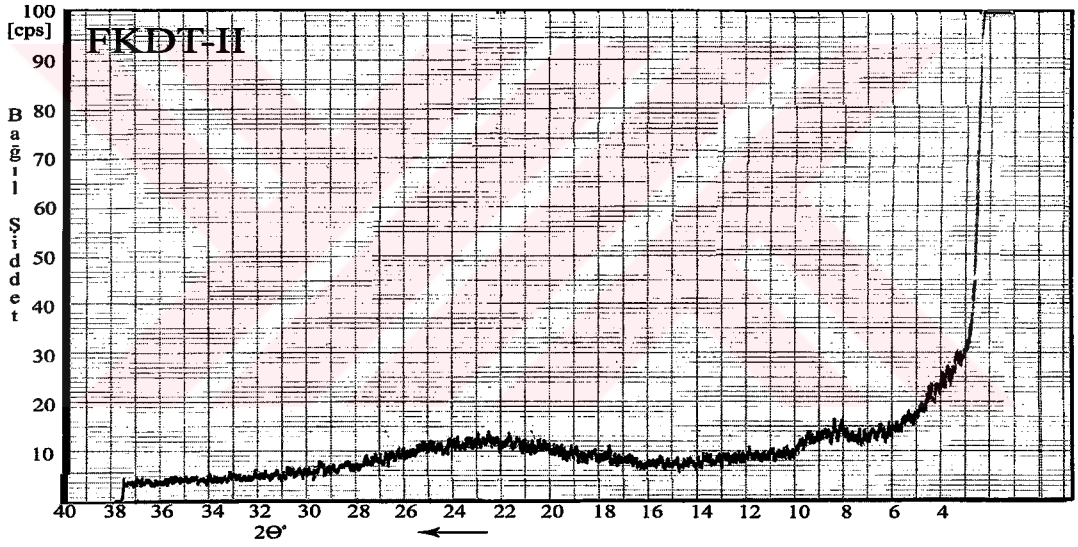
FKDT ve modifikasyonu ile elde edilen FKTD-I ve FKDT-II'nin, 2.3.1.10 da verilen yöntemle elde edilen XRD desenleri, 3.39-41 de verilmiştir.



Şekil 3.37 FKDT'in XRD deseni.



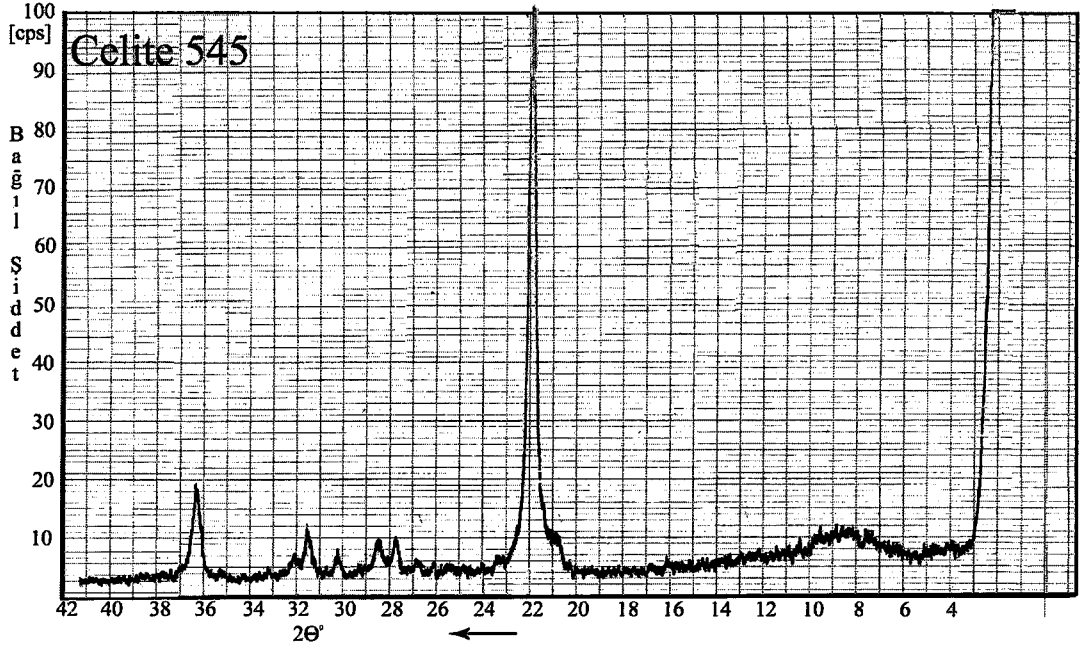
Şekil 3.38 FKDT-I'nin XRD deseni.



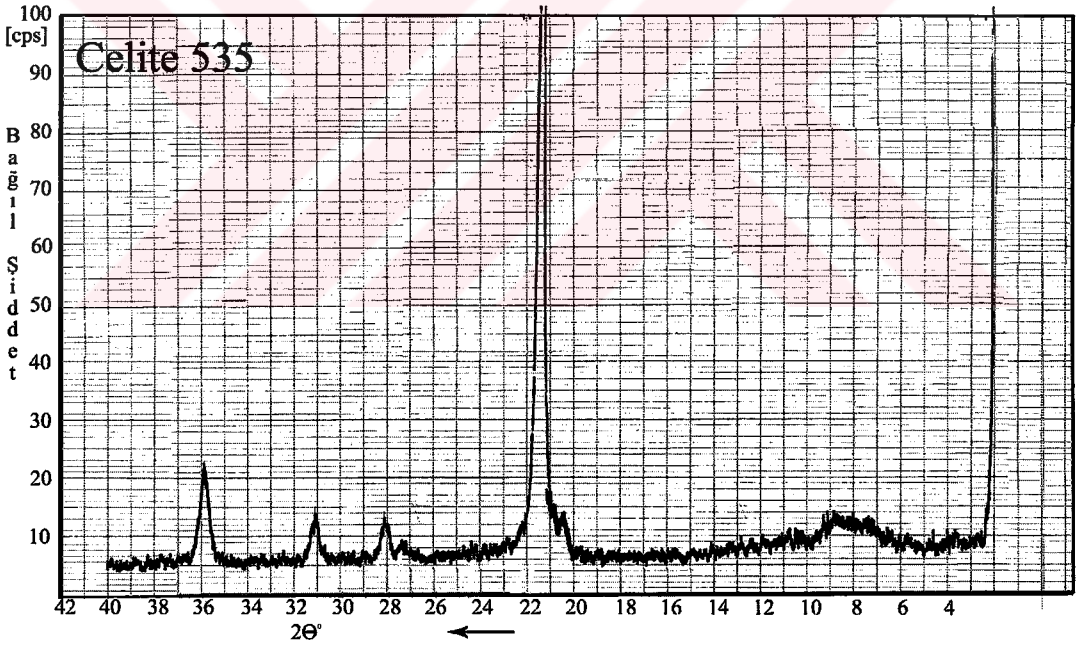
Şekil 3.39 FKDT-II'nin XRD deseni.

### 3.4.3 Celite 545 ve Celite 535 Ticari Diyatomit Örneklerinin XRD Desenleri

Celite 545 ve Celite 535'in, 2.3.1.10 da verilen yöntemle elde edilen XRD desenleri, 3.37,38 de verilmiştir.



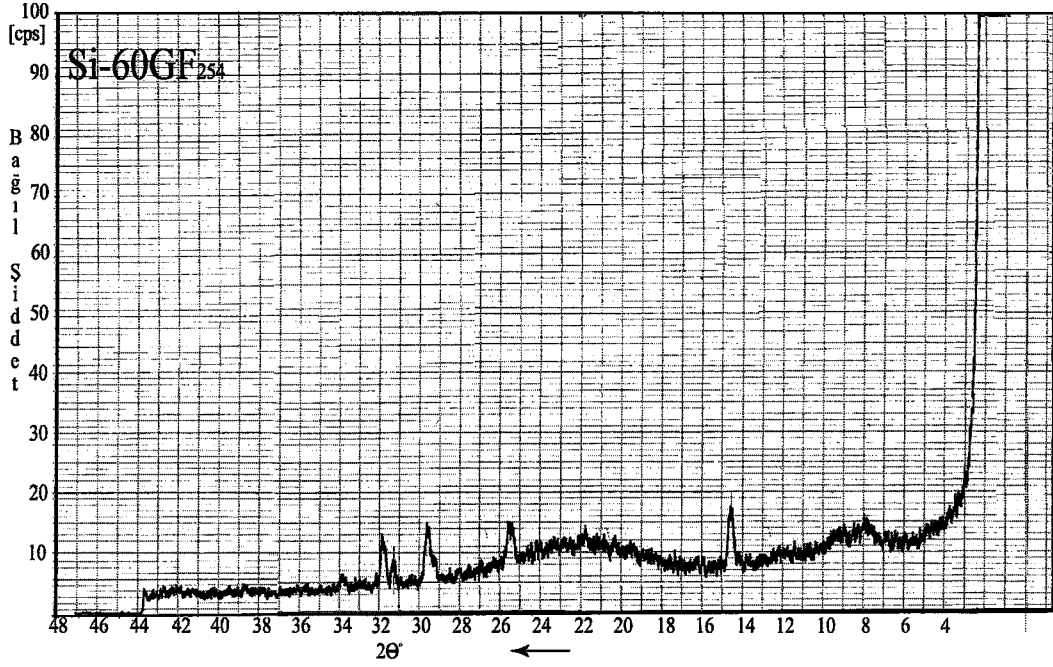
Şekil 3.40 Celite 545'in XRD deseni.



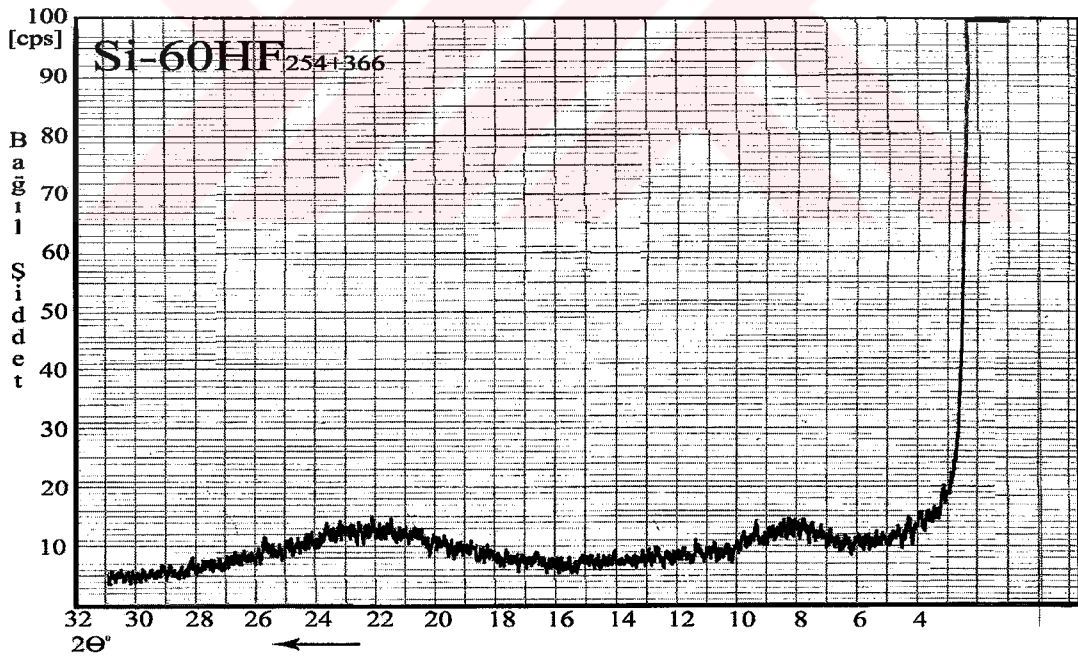
Şekil 3.41 Celite 535'in XRD deseni.

#### 3.4.4 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın XRD Desenleri

Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın, 2.3.1.10 da verilen yöntemle elde edilen XRD desenleri, 3.42,43 da verilmiştir.



Şekil 3.42 Si-60GF<sub>254</sub>'ün XRD deseni.



Şekil 3.43 Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın XRD deseni.

Çizelge 3.2 Bazı kristallerin XRD desenlerinde görülen kristallerin kırılma açıları (uzaklık)  $2\theta$  (d A°) değerleri [51]

Kart No	Referans XRD	(d) Metod
11.695	Kristobolit	4,05 – 3,14 – 2,84 – 2,49- 1,87
23.128	CaSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	6,05 – 3,49 – 3,02 – 2,79 1,69

Çizelge 3.3 Diyatome toprağı ve modifiye ürünleri, Celite 545, Celite 535 ve silikajel (Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>) örneklerinin XRD desenlerindeki kırılma açıları (uzaklık)  $2\theta$  (d A°) değerleri.

Madde	XRD Deseni (2θ dA°)	Kristal türü
ATDT		Amorf
ATDT-I	20,80 (3,32 A°)	~kuvars
ATDT-II		Amorf
FKDT	22,0 (4,03A°)- 28,4 (3,14 A°) 31,45(2,84 A°)- 36,2(2,47 A°)	Kristobolit
FKDT-I	22,0 (4,03 A°) – 28,4 (3,14 A°) 31,45(2,84 A°)- 36,2(2,47 A°)	Kristobolit
FKDT-II		Amorf
Celite535	21,9(4,05 A°)- 28,35(3,14 A°) 31,3 (2,85 A°) – 36,0(2,49 A°)	Kristobolit
Celite545	21,9(4,05 A°)- 27,6(3,22 A°) 28,35 (3,14A°) – 30,1(2,69 A°) 31,4 (2,84 A°) – 36,1 (2,48 A°)	Kristobolit +
Silikajel 60HF		Amorf
Silikajel 60GF	14,7(6,02 A°) – 26,65(3,47 A°) 29,7 (3,00 A°) – 32 (2,79 A°)	CaSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O

### 3.5 XRF Spektroskopisi ile Nicel Analiz Sonuçları

Diyatome toprağı ve modifiye ürünler ile Celite 545, Celite 535 gibi ticari diyatomitler ve Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> gibi silikajel örneklerinin SiO<sub>2</sub> içeriğinden dolayı HF ve derişik NaOH çözeltileri dışında çözücülerde çözünmezler. Katı örneklerin nicel analizi XRF yöntemiyle başarılı bir şekilde yapılabildiğinden, bu örneklerin nicel analizi, XRF ile yapılmıştır. Çizelge 3.4-6 ve Çizelge 3.12-13 literatür bilgilerinden ve ambalaj kutularından, Çizelge 3.7-11 deki veriler ise XRF yöntemi ile bu çalışmada, 2.3.1.3 deki yöntemle elde edilmiştir.

### 3.5.1 Literatürden Nicel Analiz Sonuçları

Ankara Etimesgut Şeker Fabrikasından alınmış olan kizelgur, marka diyatomit, FKDT olarak adlandırılmış olup Erdoğan ve arkadaşları tarafından XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 3.4 de verilmiştir [33].

Çizelge 3.4 FKDT'nın nicel analiz sonucu.

Madde	% miktar
SiO <sub>2</sub>	89.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72
CaO	1.02
MgO	0.30
Na <sub>2</sub> O	3.49
K <sub>2</sub> O	0.26

Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınmış, diyatome toprağının Türkiye Devlet Planlama Teşkilatı tarafından XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 3.5 de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Afyon-Tınaztepe diyatome toprağının nicel analiz sonucu.

Madde	% miktar
SiO <sub>2</sub>	87.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23
CaO	1.09
MgO	0.45
Na <sub>2</sub> O	0.47
K <sub>2</sub> O	0.44
Ateş Kaybı	4.43

Kütahya-Alayunt bölgesinden alınmış, diyatome toprağının Akyüz ve arkadaşları tarafından XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 3.6 da verilmiştir [45].

Çizelge 3.6 Kütahya-Alayunt diyatome toprağının nicel analiz sonucu.

Madde	% miktar
SiO <sub>2</sub>	85.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40
CaO	0.60
MgO	0.60
Na <sub>2</sub> O	0.50
K <sub>2</sub> O	0.20
Ateş Kaybı	7.10

### 3.5.2 ATDT'nin HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları

ATDT'nin HCl ile modifikasyondan elde edilen ürünlerin, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre elde edilen kimyasal analizi sonuçları, Çizelge 3.7 de verilmiştir.

Çizelge 3.7 ATDT'nin HCl ile modifikasyonundan elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonuçları.

m <sub>ATDT</sub> (g)	M <sub>HCl</sub> (mol/L)/ V(mL)	t <sub>Karıştırma</sub> zamanı (saat)	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
20.00	0.0/100	0.0	87.26±1.39	3.91±0.04	2.02	1.46	0.06	<0.04	0.36
20.00	0.5/100	6.0	94.66±1.51	3.60±0.03	1.30	0.08	0.03	<0.04	0.29
20.00	1.0/100	6.0	95.76±1.53	3.60±0.03	0.27	0.08	<0.02	<0.04	0.23
20.00	1.0/100	12.0	96.03±1.53	3.60±0.03	0.03	0.07	<0.04	<0.04	0.19
20.00	2.0/100	6.0	95.88±1.53	3.60±0.03	0.04	0.07	0.08	<0.04	0.29
20.00	3.0/100	1.5	96.06±1.53	3.60±0.03	0.02	0.07	<0.02	<0.04	0.19
20.00	3.0/100	3.0	96.05±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.07	<0.02	<0.04	0.22
20.00	3.0/100	6.0	96.02±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.07	<0.02	<0.04	0.25
20.00	6.0/100	6.0	96.01±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.07	<0.02	<0.04	0.22
20.00	12.0/100	6.0	96.01±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.07	<0.02	<0.04	0.25



ATDT'nin HNO<sub>3</sub> ile modifikasyondan elde edilen ürünlerin, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre elde edilen kimyasal analizi sonuçları Çizelge 3.8 de verilmiştir.

Çizelge 3.8 ATDT'nin HNO<sub>3</sub> ile modifikasyondan elde edilmiş ürünlerin kimyasal analiz sonuçları.

m <sub>ATDT</sub> (g)	M <sub>HNO3</sub> (mol)/ V(mL)	t <sub>Karıştırma zamanı</sub> (saat)	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
20.00	0.0/100	0.0	87.26±1.39	3.91±0.04	2.02	1.46	0.06	0.04	0.36
20.00	3.0/100	1.5	95.89±1.53	3.65±0.03	0.11	0.07	<0.02	<0.04	0.22
20.00	3.0/100	3.0	95.97±1.53	3.60±0.03	0.08	0.07	<0.02	<0.04	0.22
20.00	3.0/100	12.0	96.15±1.53	3.50±0.03	0.07	0.07	<0.02	<0.04	0.17
20.00	6.0/100	3.0	96.18±1.53	3.50±0.03	<0.01	0.07	0.02	0.04	0.18
20.00	6.0/100	12.0	96.22±1.53	3.50±0.03	<0.01	0.07	0.02	0.04	0.14

ATDT'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifikasyondan elde edilen ürünlerin, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre elde edilen kimyasal analizi sonuçları Çizelge 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.9 ATDT'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifikasyondan elde edilmiş ürünlerin kimyasal analizi.

m <sub>ATDT</sub> (g)	M <sub>H2SO4</sub> (mol/L)/V (mL)	t <sub>Karıştırma zamanı</sub> (saat)	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
20.00	0.0/100	0.0	87.26±1.39	3.91±0.04	2.02	1.46	0.06	0.04	0.36
20.00	3.0/100	3.0	96.02±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.10	<0.02	<0.04	0.21
20.00	6.0/100	3.0	96.07±1.53	3.58±0.03	<0.01	0.08	<0.02	<0.04	0.21

### 3.5.3 ATDT'nin Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları

ATDT'nin modifikasyonu ile oluşan ürünlerin, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre kimyasal analizi sonuçları Çizelge 3.10 da verilmiştir.

Çizelge 3.10 ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin nicel analiz sonuçları.

Madde	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
ATDT	87.26±1.39	3.91±0.04	2.02	1.46	0.06	<0.04	0.36
ATDT-I	96.05±1.53	3.60±0.03	<0.01	0.07	<0.02	<0.04	0.22
ATDT-II	96.15±1.53	3.61±0.03	<0.01	0.02	<0.02	<0.04	0.20

### 3.5.4 ATDT ve FKDT'nin Modifikasyonu ile Elde Edilen Ürünlerin Nicel Analiz Sonuçları

ATDT ve FKDT'nin modifikasyonu ile oluşan ürünlerin, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre nicel analiz sonuçları Çizelge 3.11 de verilmiştir.

Çizelge 3.11 ATDT ve FKDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin nicel analiz sonuçları.

Madde	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
ATDT	87.26±1.39	3.91±0.04	2.02	1.46	0.06	<0.04	0.36
FKDT	89.91±1.43	2.40±0.02	1.72	1.02	0.30	3.49	0.26
FKDT-I	95.89±1.53	2.40±0.02	1.28	0.21	0.02	<0.04	0.15
FKDT-II	97.42±1.55	2.35±0.02	0.14	0.02	<0.02	<0.04	<0.01

### 3.5.5 Celite 545 ve Celite 535'in Nicel Analiz Sonuçları

Celite 545 ve Celite 535'in, 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre nicel analiz sonuçları Çizelge 3.12 de verilmiştir.

Çizelge 3.12 Celite 545 ve Celite 535'in nicel analiz sonuçları.

Madde	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
Celite 545	89.00±1.42	1.00±0.01	0.46	6.73	0.42	1.80	0.08
Celite 535	92.40±1.47	1.80±0.02	1.83	0.56	0.44	2.50	0.20

### 3.5.6 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin Nicel Analiz Sonuçları

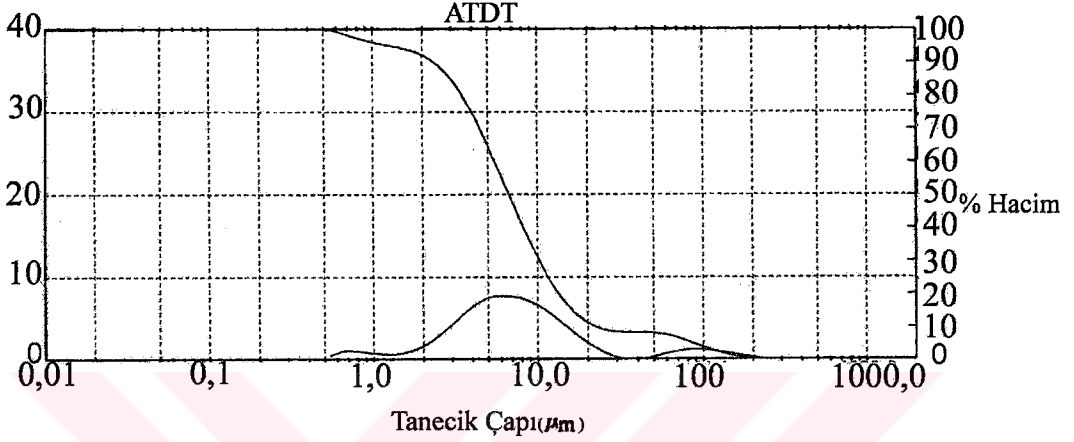
Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin 2.3.1.3 de verilen XRF spektroskopi yöntemine göre nicel analiz sonuçları Çizelge 3.13 de verilmiştir.

Çizelge 3.13 Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin nicel analiz sonuçları.

Madde	% SiO <sub>2</sub>	% CaSO <sub>4</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si-60GF <sub>254</sub>	85	12-13.3	<0.02
Si-60HF <sub>254+366</sub>	99	-	<0.02

### 3.6 ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ve Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımı

ATDT'nin tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yöntemle göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.14 de ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.44 de verilmiştir.

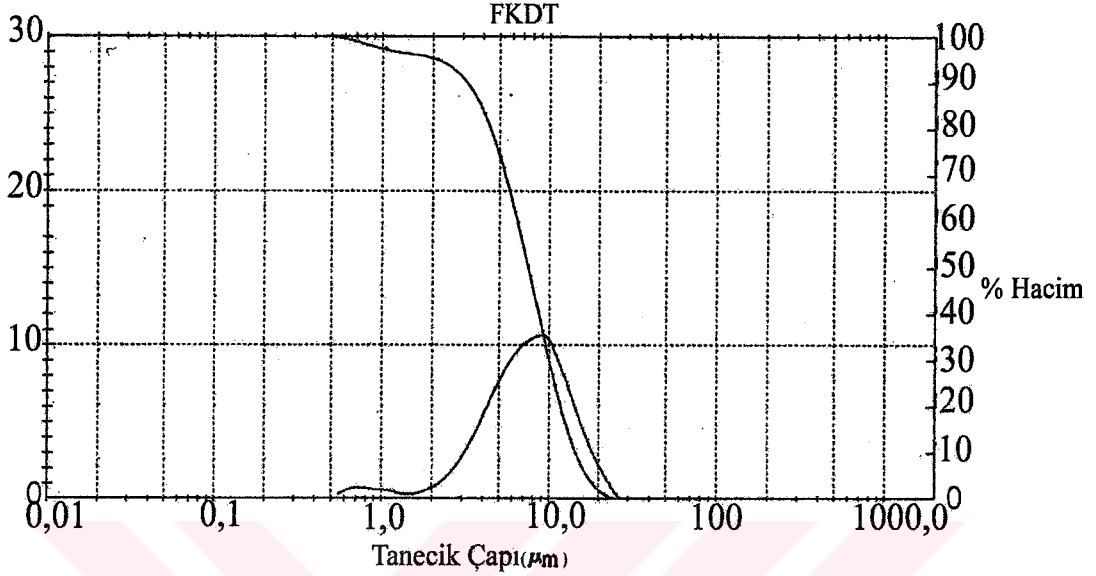


Şekil 3.44 ATDT'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.14 ATDT<sub>106-150</sub>'nın elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılım Tipi: Hacim		D (v,0.5)=6.71 D (v,0.97)=111.43 Span: 2.974E+00 Uniformluk: 1.749E+00			
Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0.58	0.52	4.88	34.18	41.43	91.71
0.67	1.43	5.69	41.72	48.27	91.84
0.78	2.51	6.63	49.38	56.23	92.25
0.91	3.43	7.72	56.95	65.51	92.98
1.06	4.20	9.00	64.22	76.32	94.00
1.24	4.87	10.48	70.90	88.91	95.21
1.44	5.52	12.21	76.81	103.58	96.45
1.68	6.33	14.22	81.70	120.67	97.56
1.95	7.54	16.57	85.49	140.58	98.46
2.28	9.38	19.31	88.25	163.77	99.15
2.65	12.12	22.49	90.07	190.80	99.64
3.09	15.96	26.20	91.12	222.28	99.92
3.60	20.98	30.53	91.58	258.95	100.00
4.19	27.14	35.56	91.69	301.68	100.00

FKDT'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yöntemle göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.15 de ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.45 de verilmiştir.

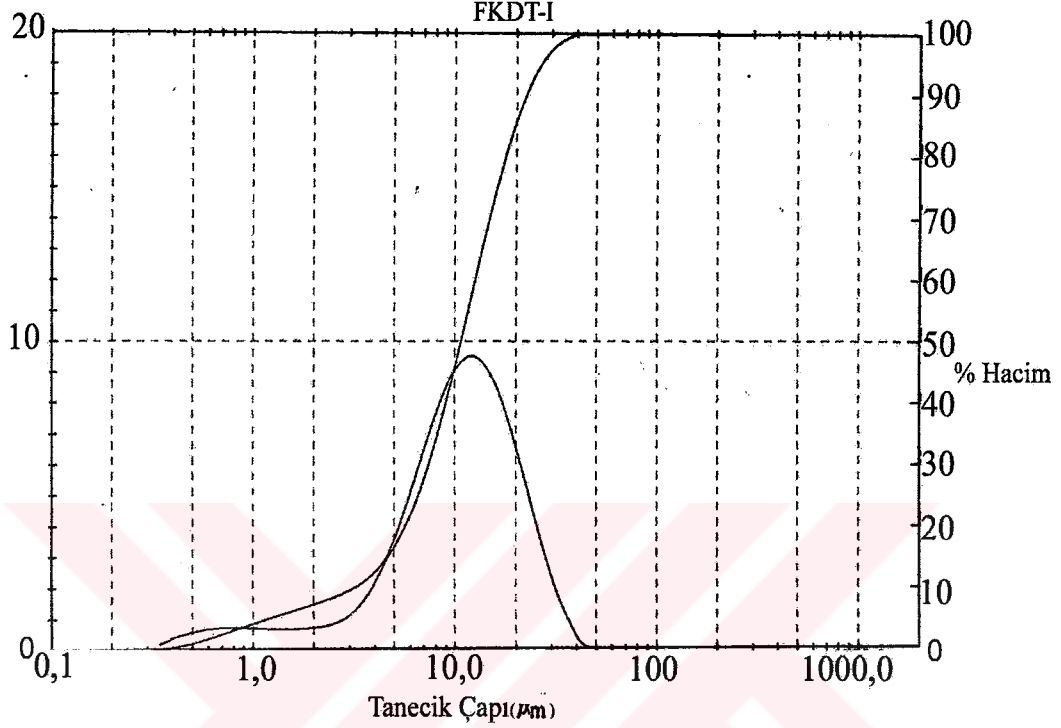


Şekil 3.45 FKDT'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.15 FKDT elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılım Tipi: Hacimsel		D (v,0.5) = 7.46µm Span = 1.512E + 00 D(v, 0.1) = 3.19µm D [3.2]= 5.09µm			
En yüksek Boyut	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	En yüksek Boyut	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	En yüksek Boyut	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0,58	0,33	2,65	6,98	12,21	82,28
0,67	0,92	3,09	9,37	14,22	89,36
0,78	1,64	3,60	12,98	16,57	94,41
0,91	2,29	4,19	18,06	19,31	97,64
1,06	2,88	4,88	24,74	22,49	99,44
1,24	3,40	5,69	32,91	26,20	100,0
1,44	3,70	6,63	42,22	30,53	100,0
1,68	4,06	7,72	52,33	35,56	100,0
1,95	4,59	9,00	62,83	41,43	100,0
2,28	5,49	10,48	73,31	48,27	100,0

FKDT-I'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yonteme göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.16 da ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.46 da verilmiştir.

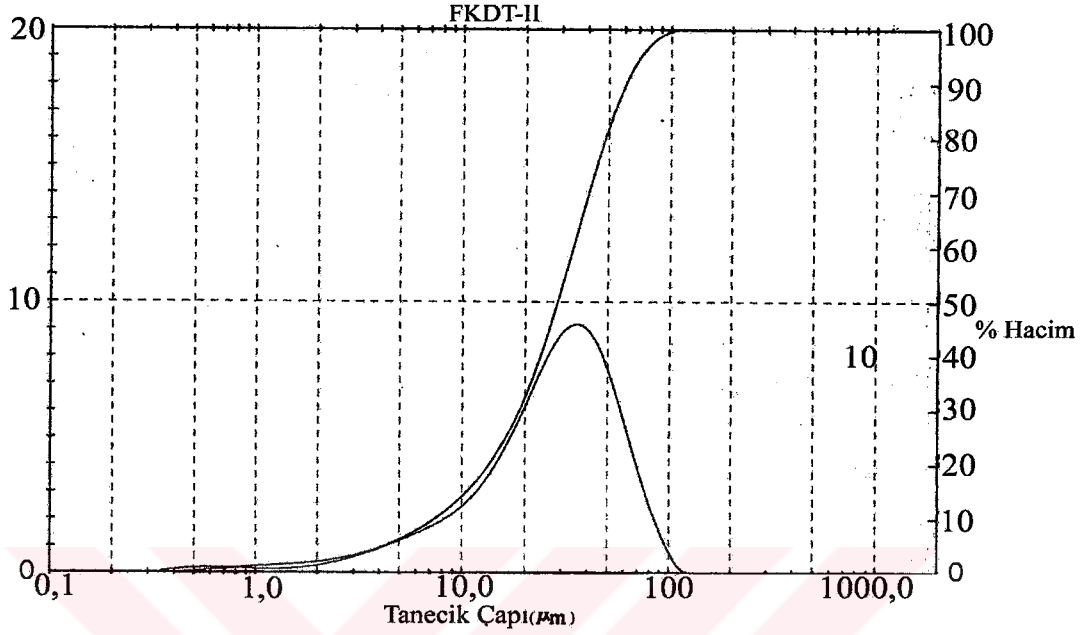


Şekil 3.46 FKDT-I'in tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.16 FKDT-I'in elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılım Tipi: Hacimsel				D (v,0.5) =10.86			
D[4,3] =11.95				Span =1.796E+00			
D(v, 0.1) = 3.15				D(v, 0.9)=22.32			
D [3.2]=5.10							
Boyut (µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut (µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut (µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut (µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0.371	0.22	1.47	5.98	5.80	20.69	22.92	90.92
0.441	0.67	1.74	6.74	6.89	26.92	27.22	95.61
0.523	1.28	2.07	7.54	8.18	34.87	32.32	98.38
0.621	2.01	2.46	8.40	9.71	44.32	38.38	99.69
0.738	2.82	2.92	9.44	11.53	54.75	45.00	99.97
0.876	3.64	3.46	10.86	13.69	65.42	54.12	100.00
1.04	4.44	4.11	12.96	16.26	75.47	64.27	100.00
1.24	5.22	4.88	16.12	19.30	84.15	75.00	100.00

FKDT-II'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yönteme göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.17 de ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.47 de verilmiştir.

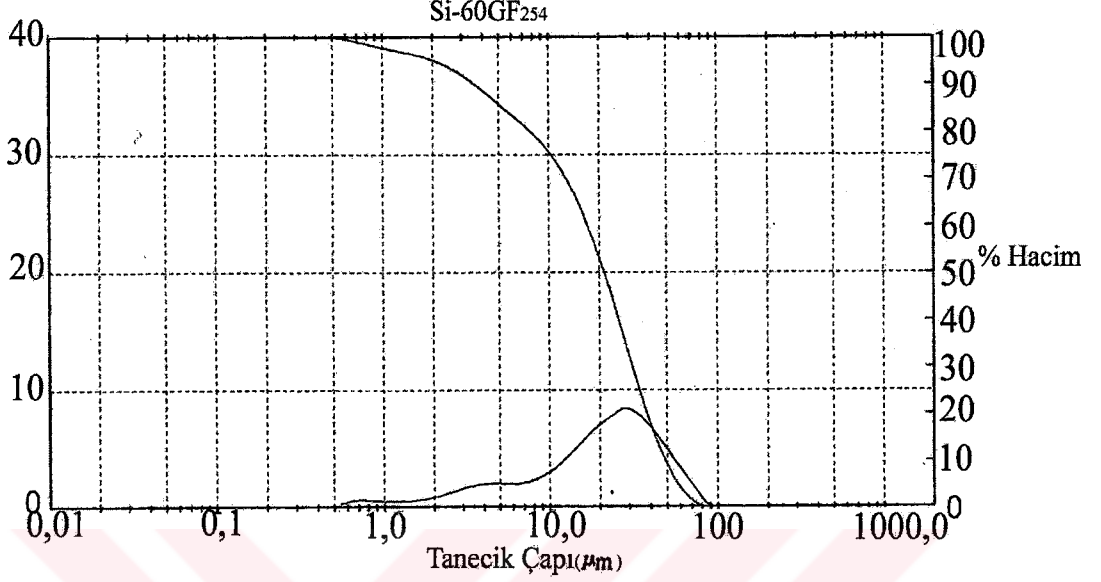


Şekil 3.47 FKDT-II nin tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.17 FKDT-II'nin elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılma Tipi: Hacim		D (v,0.5)= 28.66 D (v,0.9)= 60.28 Span =1.847E+00 Uniformluk:5.656E-01			
Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0.37	0.08	2.92	3.16	22.92	38.40
0.44	0.23	3.46	3.90	27.22	47.14
0.52	0.44	4.11	4.86	32.32	56.97
0.62	0.67	4.88	6.06	38.38	67.27
0.73	0.91	5.80	7.51	45.00	76.45
0.88	1.13	6.89	9.26	54.12	85.67
1.04	1.32	8.18	11.31	64.27	92.17
1.24	1.49	9.71	13.76	75.00	96.17
1.47	1.67	11.53	16.74	90.62	98.94
1.74	1.89	13.69	20.45	107.6	99.90
2.07	2.18	16.26	25.14	127.8	100.00
2.46	2.60	19.30	31.06	151.7	100.00

Si-60GF<sub>254</sub>'ün tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yöntemle göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.18 de ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.48 de verilmiştir.



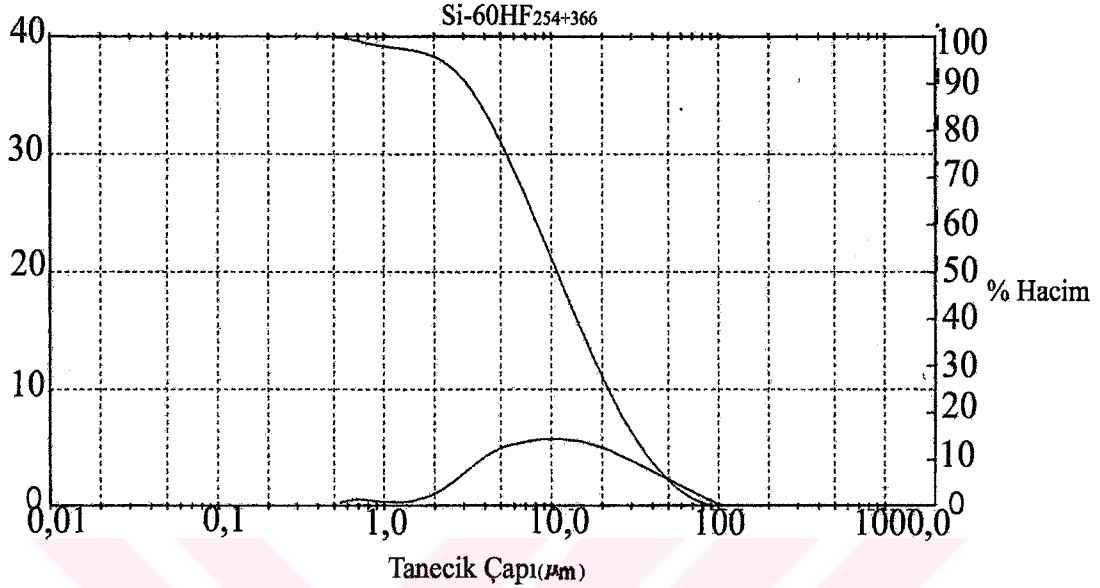
Şekil 3.48 Si-60GF<sub>254</sub>'ün tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.18 Si-60GF<sub>254</sub>'ün elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılma Tipi: Hacim D (4,3)=24.24µm D (v,0.1)=3.59 D (3,2)= 8.03		D (v,0.5)=21.47 D (v,0.97)=63.81 Span =2.108E+00 Uniformluk:6.449-01			
Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0.58	0.28	3.60	10.01	22.49	52.27
0.67	0.79	4.19	11.94	26.20	60.13
0.78	1.40	4.88	13.94	30.53	68.53
0.91	1.97	5.69	15.93	35.56	76.52
1.06	2.49	6.63	17.91	41.43	83.65
1.24	2.98	7.72	19.99	48.27	89.59
1.44	3.46	9.00	22.38	56.23	94.20
1.68	4.01	10.48	25.25	65.51	97.47
1.95	4.71	12.21	28.82	76.32	99.40
2.28	5.62	14.22	33.28	88.91	100.00
2.65	6.80	16.57	38.70	103.58	100.00
3.09	8.27	19.31	45.07	120.67	100.00



Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın tanecik boyutu ve boyut dağılımı 2.3.1.8 deki yöntemle göre belirlenmiş olup tanecik boyutu dağılımı verileri ve istatistiksel sonuçlar Çizelge 3.19 da ve tanecik boyutu dağılımı grafiği ise Şekil 3.49 de verilmiştir.



Şekil 3.49 Si-60HF<sub>254+366</sub>'ün tanecik boyutu dağılımı grafiği.

Çizelge 3.19 Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın elek analizi verileri ve istatistiksel sonuçlar.

Dağılma Tipi: Hacim		D (v,0.5)=10.81 D (v,0.97)=61.08 Span:3.319E+00 Uniformluk:1.021E+00			
D (4,3)=16.64					
D (v,0.1)=3.14					
D (3,2)= 6.28					
Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %	Boyut(µm)	Verilen boyutun altındaki hacimsel %
0.58	0.28	3.60	12.96	22.49	75.85
0.67	0.77	4.19	17.00	26.20	80.37
0.78	1.34	4.88	21.64	30.53	84.44
0.91	1.80	5.69	26.69	35.56	88.04
1.06	2.18	6.63	31.98	41.43	91.18
1.24	2.50	7.72	37.47	48.27	93.83
1.44	2.85	9.00	43.13	56.23	96.02
1.68	3.34	10.48	48.85	65.51	97.73
1.95	4.11	12.21	54.55	76.32	98.96
2.28	5.33	14.22	60.18	88.91	99.72
2.65	7.13	16.57	65.67	103.58	100.00
3.09	9.66	19.31	70.92	120.67	100.00

### 3.7 FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın Spesifik Yüzey Alanı

FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın, 2.3.1.5 deki yönteme göre belirlenen spesifik yüzey alanı değerleri Çizelge 3.20 de verilmiştir.

Çizelge 3.20 FKDT, FKDT-I ve FKDT-II Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın spesifik yüzey alanı değerleri.

Madde	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
ATDT	31.82
FKDT	1.55
FKDTI	1.39
FKDT-II	387.00
Si-60GF <sub>254</sub>	306.00
Si-60HF <sub>254+366</sub>	292.16
Celite 545	0.56
Celite 535	1.00

### 3.8 FKDT, FKDT-I, FKDT-II Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın Gözenek Boyutu ve Gözenek Hacmi

FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın, 2.3.1.6 da ki yönteme göre belirlenen gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 3.21 de verilmiştir.

Çizelge 3.21 FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ve Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri.

Madde	Gözenek Çapı (µm)	Gözenek Hacmi (mL/g)	Gözenek Yüzey Alanı
FKDT	3.5102	2.6815	2.360
FKDT-I	6,9432	2,7859	-
FKDT-II	2,8938	2,7468	-
Si-60GF <sub>254</sub>	0.0066	1.2999	101.329
Si- 60HF <sub>254+366</sub>	0.0063	1.5245	157.046
Celite 535	0.0067	2.0879	6.535
Celite 545	0.0060	1.5904	5.127
ATDT <sub>106-150</sub>	0.1104	2.5964	22.347

### 3.9 Bağlı OH Grubu Yoğunluğu Sonuçları

2.3.1.7 de verilen yöntemle göre, adsorban yüzeyindeki hidroksil grubu hidrojeni ile doymuş  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisindeki  $\text{Ca}^{+2}$  iyonunun yer değiştirmesi sonunda geriye kalan  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu miktarı 0.01M EDTA çözeltisi ile kompleksometrik olarak belirlenmiş ve kör çözelti (doymuş  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi) için yapılan sarfiyat değeri yer değiştirmeden kalan  $\text{Ca}^{+2}$  için yapılan sarfiyat arasındaki farktan yararlanarak, yüzeye bağlı hidroksid grubu miktarı  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  olarak hesaplanmıştır.

100 mL  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in doymuş çözeltisi alınıp adsorban madde konulmadan 24 saat çalkalanıp mavi band süzgeç kağıdından süzülerek balon jöjeye toplanmış ve toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. EDTA ile titrasyon işleminde 30 mL örnekler kullanılmış olup elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.22 de verilmiştir.

Çizelge 3.22 Kör çözelti için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA sarfiyatı (mL)
30	0.01	14.1
30	0.01	13.9
30	0.01	13.9
30	0.01	13.8
30	0.01	$V_{\text{ortalama}}=13.9$

0.3476 g FKDT, 0.4177 g FKDT-I, 0.4410 g FKDT-II, 0.3149 g Si-60GF<sub>254</sub> ve 0.3000 g Si-60HF<sub>254+366</sub> alınarak bağlı OH grubu yoğunluğu için yapılan deneysel veriler Çizelge 3.23-27 de verilmiştir. Analiz sonuçları ise Çizelge 3.28 de verilmiştir. FKDT-II için bağlı OH grubu yoğunluğunun açık hesabı aşağıda verilmiştir.

Çizelge:3.23 FKDT için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA sarfiyatı (mL)
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	$V_{\text{ortalama}}=13.9$

Çizelge:3.24 FKDT-I için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA sarfiyatı (mL)
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	13.9
30.0	0.0100	$V_{ortalama}=13.9$

Çizelge:3.25 FKDT-II için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA sarfiyatı (mL)
30.0	0.0100	6.4
30.0	0.0100	6.4
30.0	0.0100	6.4
30.0	0.0100	$V_{ortalama}=6.4$

Çizelge:3.26 Si-60GF<sub>254</sub> için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA Sarfiyatı (mL)
30.0	0.0100	7.2
30.0	0.0100	7.2
30.0	0.0100	7.2
30.0	0.0100	$V_{ortalama}=7.2$

Çizelge:3.27 Si-60HF<sub>254+366</sub> için elde edilen deneysel veriler.

Alınan hacim (mL)	EDTA derişimi (mol/L)	EDTA Sarfiyatı (mL)
30.0	0.0100	10.3
30.0	0.0100	10.3
30.0	0.0100	10.3
30.0	0.0100	$V_{ortalama}=10.3$

$$\begin{aligned}
 \text{adsorbandaki OH miktarı(mikromol/g)} &= (M_{EDTA} \times V_{EDTA(kör)} - M_{EDTA} \times V_{EDTA}) \times V_{süzüntü} \times 2 \times 10^3 / V_{titre\ edilen} \times W_{adsorban} \\
 &= (0.01 \times 13.9 - 0.01 \times 6.4) \times 100 \times 2 \times 10^3 / 30 \times 0.4410 \\
 &= 1133.79 \mu\text{mol/gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Bağlı OH grubu yoğunluğu} &= \frac{\text{m}^2 \text{ başına OH miktarı}}{\text{1 g daki OH grubu mikromol sayısı}} / \text{spesifik yüzey alanı} \\
 &= 1133.79 / 387.00 = 2.93 \mu\text{mol/m}^2
 \end{aligned}$$

Çizelge 3.28 Adsorbanların yüzeye bağlı OH yoğunluğu değerleri.

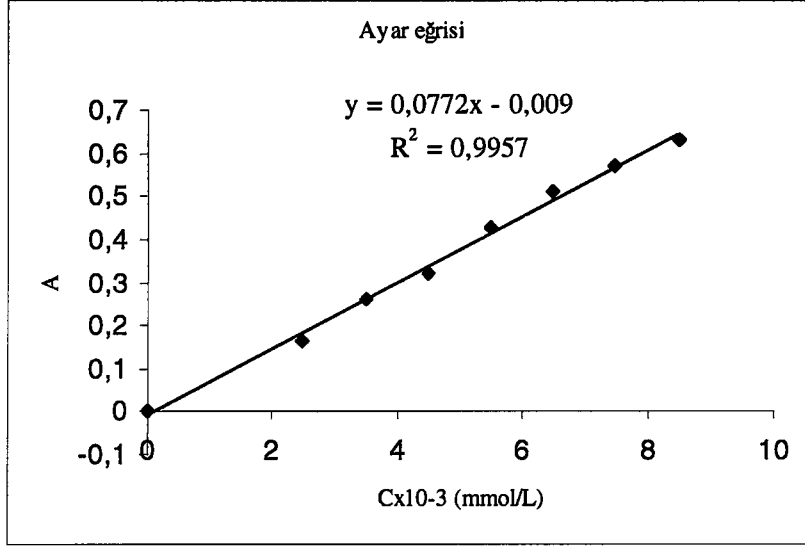
Madde	Gram başına OH miktarı ( $\mu\text{mol}/\text{gram}$ )	Bağlı OH yoğunluğu ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
FKDT	0.00	0.00
FKDT-I	0.00	0.00
FKDT-II	1133.79	2.93
Si-60GF <sub>254</sub>	1481.44	4.84
Si-HF <sub>254+366</sub>	800.00	2.74

### 3.10 Metilen Mavisi Adsorbsiyonu

0.00 -  $8.48 \times 10^{-3}$  mM arasında değişen derişimde hazırlanan metilen mavisi çözeltilerinin absorbans değerleri ölçülmüş ve molar derişim ile absorbans arasında ayar eğrisi çizilmiştir. Ayar eğrisi için veriler Çizelge 3.29 da, grafik ise Şekil 3.50 de verilmiştir.

Çizelge.3.29 Metilen mavisi çalışmalarını için ayar eğrisi verileri.

Metilen mavisi derişimi (mmol/L)	$A_{(\text{kör.su})}$
Kör	0.00029
$2.48 \times 10^{-3}$	0.16404
$3.48 \times 10^{-3}$	0.26280
$4.48 \times 10^{-3}$	0.32083
$5.48 \times 10^{-3}$	0.42870
$6.48 \times 10^{-3}$	0.50852
$7.48 \times 10^{-3}$	0.57222
$8.48 \times 10^{-3}$	0.63269



Şekil 3.50 25 °C de metilen mavisi için ayar eğrisi grafiği.

2.3.1.9 da verilen yöntemle göre, 1.0012 g FKDT ve 1.0080 g FKDT-I örneklerinin her birinin üzerine  $4.00 \times 10^{-5}$  M 100 mL metilen mavisi çözeltisi ilave edilip 15 dk süre ile 25 °C de çalkalanmış ve berrak süzüntünün absorbans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 3.30 da verilmiştir.

Aynı yöntemle 0.1000 g FKDT-II ve 0.1000 g Si-60GF<sub>254</sub> üzerine  $1.20 \times 10^{-4}$  M 100 mL metilen mavisi çözeltisi ilave edilip 30 dk süre ile 25 °C de çalkalanmış ve berrak süzüntünün absorbans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 3.30 da verilmiştir.

Çizelge 3.30 Modifiye edilmiş diyatome toprağı ürünleri ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün metilen mavisi adsorbsiyonu ile ilgili değerler.

Madde	m <sub>asorban</sub>	A <sub>Süzüntü</sub>	C <sub>başlangıç</sub> (mol/L)	C <sub>süzüntü</sub> (mol/L)	C <sub>adsorblanan</sub> (mol/L)	n <sub>adsorblanan</sub> (mmol)	n <sub>adsorb.</sub> (mmo) (1g adsorban)
FKDT	1.0080	0.712	$4.00 \times 10^{-5}$	$9.13 \times 10^{-6}$	$3.09 \times 10^{-5}$	$3.09 \times 10^{-3}$	$3.06 \times 10^{-3}$
FKDT-I	1.0012	0.480	$4.00 \times 10^{-5}$	$6.15 \times 10^{-6}$	$3.39 \times 10^{-5}$	$3.39 \times 10^{-3}$	$3.38 \times 10^{-3}$
FKDT-II	0.1000	0.468	$1.20 \times 10^{-4}$	$6.18 \times 10^{-6}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-1}$
Si-60GF <sub>254</sub>	0.1000	1.933	$1.20 \times 10^{-4}$	$2.47 \times 10^{-5}$	$9.53 \times 10^{-5}$	$9.53 \times 10^{-3}$	$9.53 \times 10^{-2}$

### 3.11 Bağlayıcı Madde Miktarı ve Bulamaç için Su Optimizasyonu

2.3.4.2 teki yönteme göre yapılan su optimizasyonu çalışmalarında FKDT-I FKDT-IG, FKDT-IIG ve FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>' n karıştırılması ile hazırlanan bulamalarda, bulamacın tabaka üzerinde rahat yayılabilecek ve akmadan durabilecek kıvamda olmasını sağlayan 10 gram adsorban için su hacmi aralığı izelge 3.31 de verilmiştir.

Çizelge 3.31 Bulamaç hazırlamada gerekli su hacmi değerleri.

Adsorban Türü	m <sub>Adsorbanın</sub> (g)	V <sub>Saf su</sub> (mL)
FKDT-IG	10.00	30-32
FKDT-IIG	10.00	27-28
Si-60GF <sub>254</sub>	10.00	21-22
Si-60HF <sub>254+366</sub>	10.00	21-22
Si-60GF <sub>254</sub> :FKDT-I (3:1, m/m)	10.00	21-22
Si-60GF <sub>254</sub> :FKDT-I (1:1, m/m)	10.00	21-22
Si-60GF <sub>254</sub> :FKDT-I (1:3, m/m)	10.00	21-22

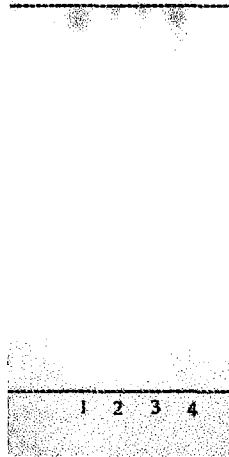
### 3.12 Kromatografik Uygulamalar

Uygulamalarda sabit faz olarak, FKDT-I, FKDT-IG, FKDT-IIG, Si-60GF<sub>254</sub>, Si-HF<sub>254+366</sub> ve FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub> 3:1; 1:1; 1:3 oranlarında karıştırılması ile elde edilen adsorbanlar kullanılmıştır. Hareketli faz olarak ise, toluen, sikloheksan ve bütanol, etanol, amonyak, asetik asit, aseton ve bunların bazı karışımları kullanılmıştır.

Bulamaç, 2.3.4.2 de verilen yöntemle hazırlanmış, 2.3.4.3 deki yöntemle göre plakalara yayılmış ve tabakaların aktivasyonu 2.3.4.4 deki yöntemle yapılmıştır. Kromatografik uygulamalarda sentezlenmiş Cu (II), Co (II) ve Ni (II)'nin DEDTC ve PyDTC kompleksleri 2.3.3 de ki yöntemle göre sentezlenmiştir. Kompleksler ve karışımlarından oluşan örnekler, 2.3.4.5 de ki yöntemle göre ekilmiştir. Kromatografik yürütmeler ise 2.3.4.6 da ki yöntemle göre yapılmıştır. Elde edilen kromatogramlar üzerinde sabit faz ve hareketli faz yazı ile belirtilmiş ve her bir kromatograma (H, D, Q, N, F, G, K, Y gibi) bir kod isim verilmiştir.

#### 3.12.1 FKDT-I ile Uygulamalar

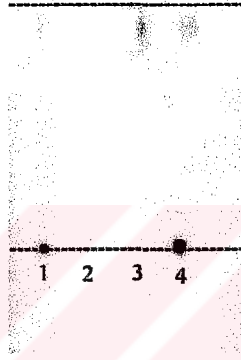
Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub>, Fe(PyDTC)<sub>2</sub> ve Cu(DEDTC)<sub>2</sub> komplekslerinin, FKDT-I ile hazırlanan aktive edilmiş tabakada, hareketli faz olarak toluen ile gerçekleştirilen kromatografik uygulamada elde edilen kromatogram Şekil 3.51 de verilmiştir.



Şekil 3.51 FKDT-I de ditiyokarbamatlarının toluen ile elde edilen kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) Fe(PyDTC)<sub>2</sub>, 4:Cu(DEDTC)<sub>2</sub>.



FKDT-I ile hazırlanan aktive edilmiş tabakada, siyah, mavi, kırmızı mürekkep ve karışımları için, hareketli faz olarak, hacimce 3:1:1 oranındaki bütanol:etanol:amonyak (2M) karışımı kullanıldığında elde edilen kromatogram Şekil 3.52 de, aseton kullanıldığında elde edilen kromatogram ise, Şekil 3.53 de verilmiştir.

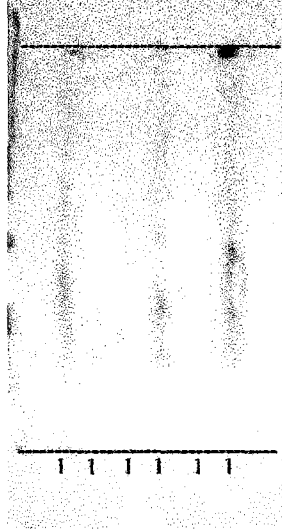


Şekil.3.52 FKDT-I ile mürekkep örneklerinin kromatogramı. (1) Siyah mürekkep, (2) mavi mürekkep (3) kırmızı mürekkep (4) mürekkep karışımı.



Şekil.3.53 FKDT-I tabakasında aseton ile yapılan mürekkep örneklerinin kromatogramı (1) mavi mürekkep (2) kırmızı mürekkep (3) siyah mürekkep (4) mürekkep karışımı.

FKDT-I ile hazırlanan aktive edilmiş tabakada, ispirtolu yeşil kalemdeki boyar madde örneği için, hareketli faz olarak aseton ile gerçekleştirilen kromatografik yürütmede elde edilen kromatogram Şekil 3.54 da verilmiştir.



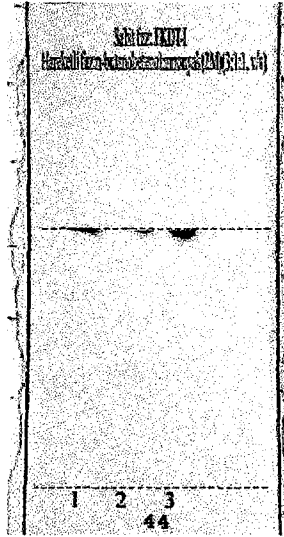
Şekil 3.54 İspirtolu yeşil kalemdeki boyar maddenin kromatogramı (1) İspirtolu yeşil kalem mürekkebi.

### 3.12.2 FKDT-IG ile Uygulamalar

FKDT-IG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, kırmızı mürekkep, mavi mürekkep ve karışımları için, hareketli faz olarak hacimce 12:3:5 oranındaki butanol:asetik asit:su karışımı kullanıldığında elde edilen kromatogram 3.55 de, hacimce 3:1:1 oranındaki butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ile elde edilen kromatogram ise 3.56 da verilmiştir.



Şekil 3.55 Mürekkep örneklerinin kromatogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



Şekil 3.56 Mürekkep örneklerinin kromatogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.

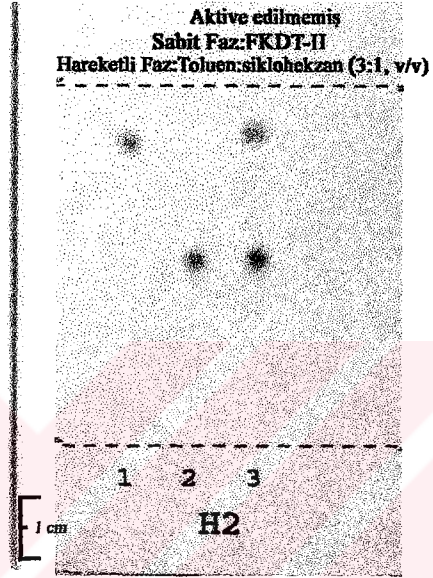
FKDT-IG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımları için toluen, sikloheksan ve karışımları hareketli faz olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen uygulamalarda elde edilen kromatogramlara ait veriler, Çizelge 3.32 de verilmiştir.

Çizelge.3.32 FKDT-IG den elde edilen tabakada yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler.

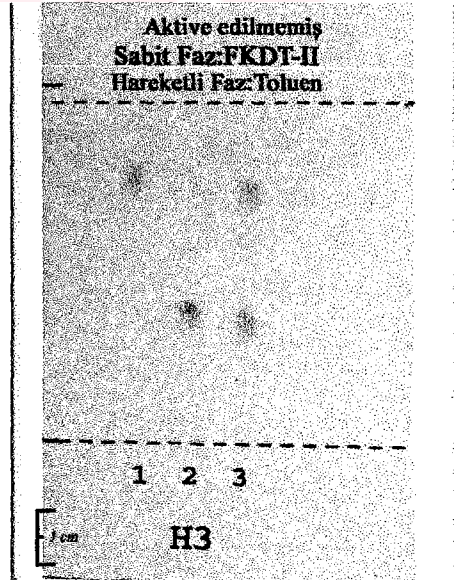
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen	Toluen:siklo hekzan (3:1)	Toluen:siklo hekzan(1:1)	Toluen:siklo hekzan(1:3)	Siklo hekzan
1. Cu(DEDTC) 2	$R_f$	$R_f$ değerler i 1 dir.	1.00	0.95	Cu(DEDTC) 2 iyi yürüyor fakat Co(DEDTC) <sub>2</sub> de aşırı dağılıma var	0.85
	N		-	3136		210
	H( $\mu\text{m}$ )		-	26.8		138
	$Z_x(\text{cm})$		10.70	8.40		2.90
2. Co(DEDTC) 2	$R_f$		0.95	0.82		0.20
	N		10404	2368		Kuyruklu
	H( $\mu\text{m}$ )		9.8	30.8		Kuyruklu
	$Z_x(\text{cm})$		10.2	7.30		0.80
1 ve 2 Karışımı	R		-	2.16		-
	$W_1(\text{cm})$		-	0.60		0.80
	$W_2(\text{cm})$	0.40	0.60	Kuyruklu		
	d(cm)	-	1.30	3.00		
Tabakanın özellikleri	t(dk)	21.0	18.0	7.1		
	$Z_f(\text{cm})$	10.70	8.80	3.40		

### 3.12.3 FKDT-IIG ile Yapılan Uygulamalar

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tabakalarda  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları,  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen (H2, H3, D10 ve D11 ) ve H2 kodlu kromatogram Şekil 3.57 de, H3 kodlu kromatogram ise Şekil 3.58 de, kromatogramdan elde edilen veriler ise Çizelge 3.33,34 de verilmiştir.



Şekil 3.57 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  (3) 1 ve 2 karışımı (H2 ).



Şekil 3.58 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve (3) 1 ve 2'nin karışımı ( H3).

Çizelge.3.33 FKDT-IIG tabakalarında, toluen ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

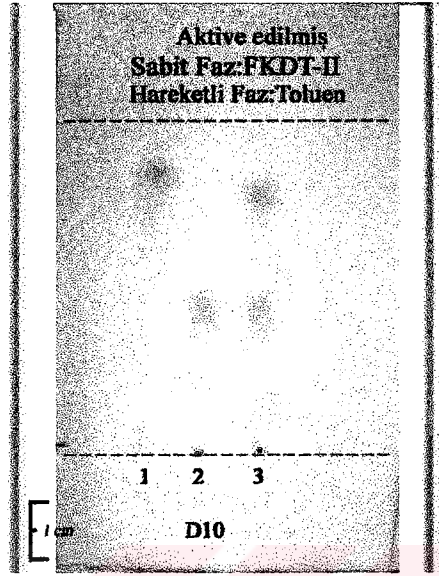
Örnek	Parametre	Hareketli faz: Toluen :sikloheksan (3:1, v/v)	
		FKDT-IIG(aktive edilmemiş) (H2)	FKDT-IIG(aktive edilmiş) (D14)
1. Cu(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.85	0.64
	N	2209	784
	H(µm)	21.3	44.6
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.7	3.50
2. Co(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.45	0.27
	N	1111	1.44
	H(µm)	22.5	4.2
	Z <sub>x</sub> (cm)	2.50	1.50
3. 1 ve 2 karışımı	R	5.71	4.44
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40	0.50
	W <sub>2</sub> (cm)	0.30	0.40
	d(cm)	2.00	2.00
Tabakanın özellikleri	t(dk)	12.0	12.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.50

Çizelge.3.34 FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş ve aktive edilmemiş ince tabakalarda toluen ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler.

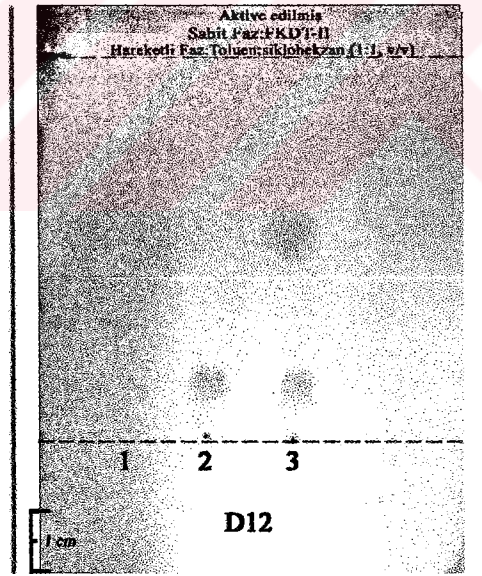
Örnek	Parametre	Hareketli faz: Toluen	
		FKDT-IIG (aktive edilmemiş) (H3)	FKDT-IIG (aktive edilmiş) (D14)
1. Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.72	0.54
	N	1600	961
	H(µm)	25.0	32.3
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.00	3.10
2. Co(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.36	0.23
	N	711	300
	H(µm)	28.1	43.3
	Z <sub>x</sub> (cm)	2.00	1.30
3. 1 ve 2 Karışımı	R	5.71	7.14
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40	0.40
	W <sub>2</sub> (cm)	0.30	0.30
	d(cm)	2.00	2.50
Tabakanın özellikleri	t(dk)	9.0	9.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.70

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları için, toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3

oranındaki karışımlarından oluşan hareketli fazlar ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen elde edilen kromatogramlar Şekil 3.59,60 da, veriler ise Çizelge 3.35 de (D10, D11, D12 ve D13 ) de verilmiştir.



Şekil 3.59 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (D10 ).



Şekil 3.60 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (D12 ).

Çizelge 3.35 FKDT-IIG den elde edilen aktive edilmiş tabakalarda  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımlarından oluşan örnekler ile yapılan TLC uygulamaları ile elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli Faz ve kromatogram Kodu				
		Toluen (D10)	Toluen:siklo hekzan (3:1) (D11)	Toluen:Siklo hekzan (1:1) (D12)	Toluen:siklo hekzan (1:2) (D13)	Toluen: Siklo hekzan (1:3)
1. $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.76	0.64	0.51	0.23	Bileşenler yürümedi $R_f=0$ dir.
	N	1764	784	400	144	
	H( $\mu\text{m}$ )	23.8	44.6	62.5	104.2	
	$Z_x(\text{cm})$	4.20	3.50	2.50	1.50	
2. $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.38	0.27	0.14	0.03	
	N	784	144	49	16	
	H( $\mu\text{m}$ )	26.8	104.2	142.8	125.0	
	$Z_x(\text{cm})$	2.10	1.50	0.70	0.20	
3. 1 ve 2 Karışımı	R	4.85	4.44	4.20	4.00	
	$W_1(\text{cm})$	0.40	0.50	0.50	0.50	
	$W_2(\text{cm})$	0.30	0.40	0.40	0.20	
	d(cm)	1.70	2.00	1.90	1.40	
Tabakanın özellikleri	t(dk)	15.0	14.0	13.0	12.0	
	$Z_f(\text{cm})$	5.50	5.50	4.9	6.5	

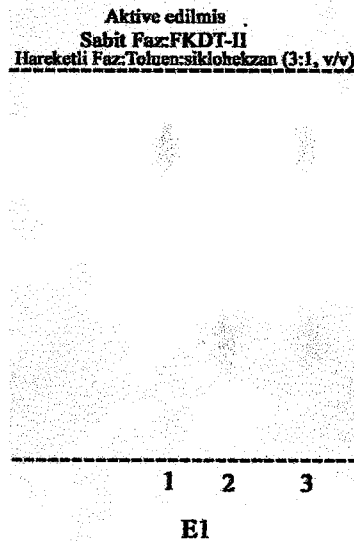
Not Siklo hekzan ile yapılan uygulamada örnek bileşenleri için  $R_f$  0 dir.

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımlarından oluşan örnekler için, toluen, siklohekzan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranındaki karışımlarından oluşan hareketli fazlarla, yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler Çizelge 3.36 da verilmiştir.

Çizelge.3.36 FKDT-IIG den elde edilen aktive edilmiş tabakalarda Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımlarının örnekleri ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli Faz ve Kromatogram Kodu				
		Toluen (D14)	Toluen: Siklo hekzan (3:1) (D15)	Toluen:siklo hekzan (1:1) (D16)	Toluen:siklo hekzan (1:2)(D17)	Toluen:siklo hekzan (1:3)
1 Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.54	0.49	0.40	0.08	Yürüme olmadı R <sub>f</sub> =0 dır.
	N	961	729	484	-	
	H(μm)	32.3	37.0	45.5	-	
	Z <sub>x</sub> (cm)	3.10	2.70	2.20	0.40	
2. Co(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.23	0.20	0.07	0.00	
	N	300	215	28	-	
	H(μm)	43.3	51.2	142.8	0.00	
	Z <sub>x</sub> (cm)	1.30	1.10	0.40	0.00	
3. 1 ve 2 karışımı	R	7.14	6.28	5.33	-	
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40	0.40	0.40	-	
	W <sub>2</sub> (cm)	0.30	0.30	0.30	-	
	d(cm)	2.50	2.20	1.60	-	
Tabakanın özellikleri	t(dk)	23.0	20.0	23.0	-	
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.70	5.50	5.50	5.00	

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakada, Çinko (II) ve kurşun (II) ditizonat ve karışımından oluşan örnekler için, hacimce 3:1 oranında toluen:siklohekzan karışımı kullanılarak yapılan uygulamada elde edilen kromatogram Şekil 3.61 de elde edilen kromatografik veriler ise Çizelge 3.37 de verilmiştir.



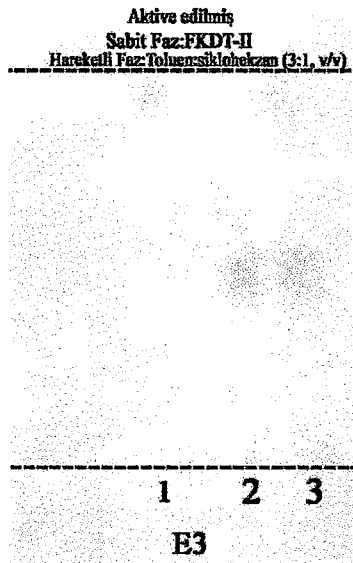
Şekil 3.61 Ditizonat komplekslerinin kromatogramı. (1) Çinko ditizonat (2) Kurşun (II) ditizonat (3) 1 ve 2 karışımı.



Çizelge 3.37 Çinko (II) ve kurşun (II) ditizonat ve karışımının kromatogramından elde edilmiş veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu
		Toluen:sikloheksan (3:1, v/v) (E1)
1. Zn ditizonat	$R_f$	0.83
	N	1285
	H( $\mu\text{m}$ )	35.6
	$Z_x(\text{cm})$	4.57
2. Pb(II) ditizonat	$R_f$	0.33
	N	94
	H( $\mu\text{m}$ )	193.6
	$Z_x(\text{cm})$	1.82
3. 1 ve 2 karışımı	R	4.37
	$W_1(\text{cm})$	0.51
	$W_2(\text{cm})$	0.75
	d(cm)	2.75
Tabakanın özellikleri	t(dk)	15
	$Z_f(\text{cm})$	5.50

FKDT-IIG ile hazırlanmış aktive edilmiş tabakada, çinko (II) ditizonat,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımından oluşan örnekler için, hacimce 3:1 oranında toluen:sikloheksan karışımı hareketli faz olarak kullanılarak yapılan TLC uygulamasında, elde edilen kromatogram Şekil 3.62 de, elde edilen veriler ise Çizelge 3.38 de verilmiştir.



Şekil 3.62 Ditizonat ve DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Çinko ditizonat (2)  $\text{Co(DEDTC)}_2$ , (3) 1 v 2 karışımı.

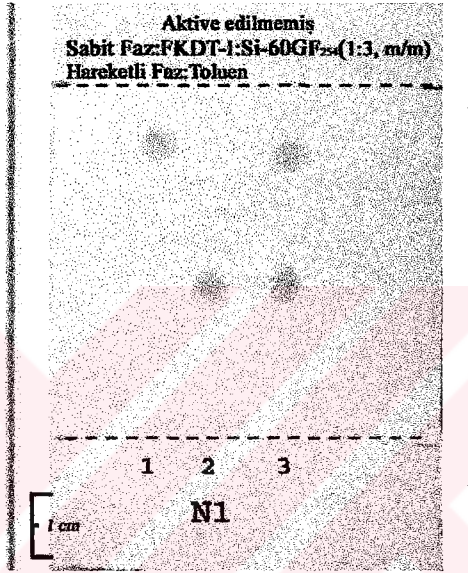
Çizelge 3.38 Çinko (II) ditizonat ile  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımının kromatogramından elde edilmiş veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu
		Toluen:Sikloheksan(3:1) (E3)
1. ZnDitizonat	$R_f$	0.87
	N	1593
	H( $\mu\text{m}$ )	30.0
	$Z_x(\text{cm})$	4.79
2. $\text{Co(DEDTC)}_2$	$R_f$	0.44
	N	310
	H( $\mu\text{m}$ )	78
	$Z_x(\text{cm})$	2.42
3. 1 ve 2 karışımı	R	4.60
	$W_1(\text{cm})$	0.48
	$W_2(\text{cm})$	0.55
	d(cm)	2.37
Tabakanın özellikleri	t(dk)	15.0
	$Z_f(\text{cm})$	5.50

### 3.12.4 FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'ün Karışımları ile TLC Uygulamaları

#### 3.12.4.1 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) Karışımı ile TLC Uygulamaları

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmemiş tabakada Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamada elde edilen kromatogram Şekil 3.63 (N1 kodlu) de, kromatograma ait veriler ise, Çizelge 3.39 da verilmiştir.

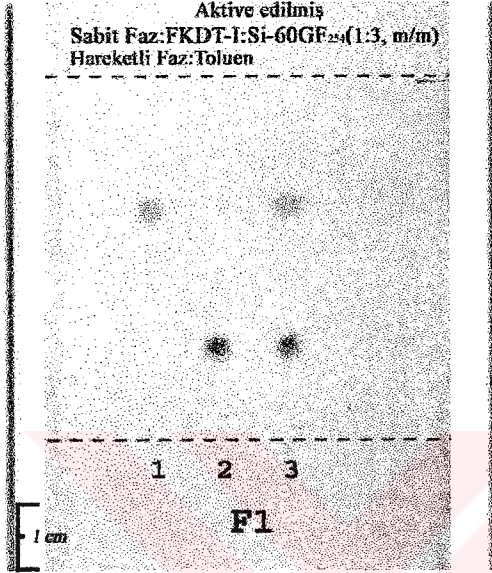


Şekil 3.63 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı (N1).

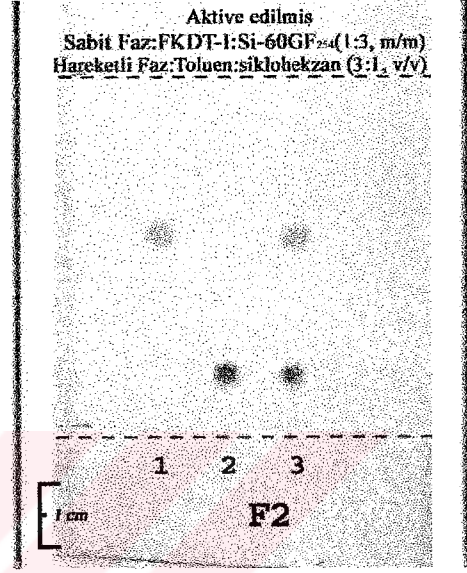
Çizelge .3.39 DEDTC komplekslerinin kromatogramın verileri.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu
		Toluen (N1)
1. Cu(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.84
	N	2116
	H(µm)	21.7
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.60
2. Co(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.51
	N	1394
	H(µm)	20.1
	Z <sub>x</sub> (cm)	2.80
3. 1 ve 2 karışımı	R	5.71
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40
	W <sub>2</sub> (cm)	0.30
	d(cm)	2.00
Tabakanın özellikleri	t(dk)	90
	Z <sub>t</sub> (cm)	5.50

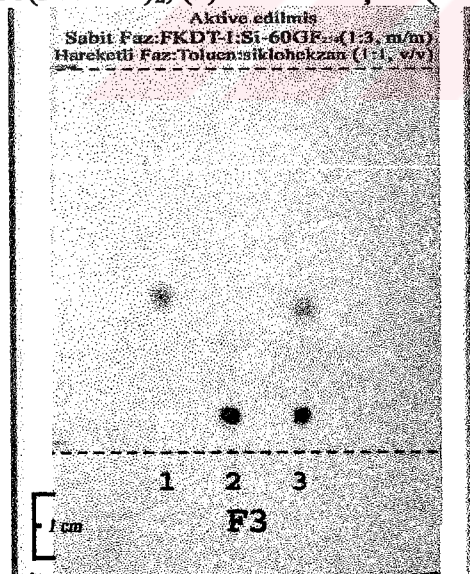
FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakada Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.64-68 (F1,F2, F3, F4 ve F10 ) de, kromatogramlara ait veriler ise Çizelge 3.40 da verilmiştir.



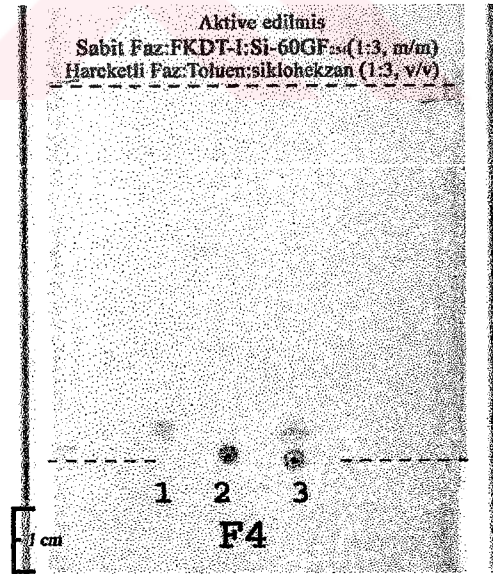
Şekil 3.64 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı (F1 ).



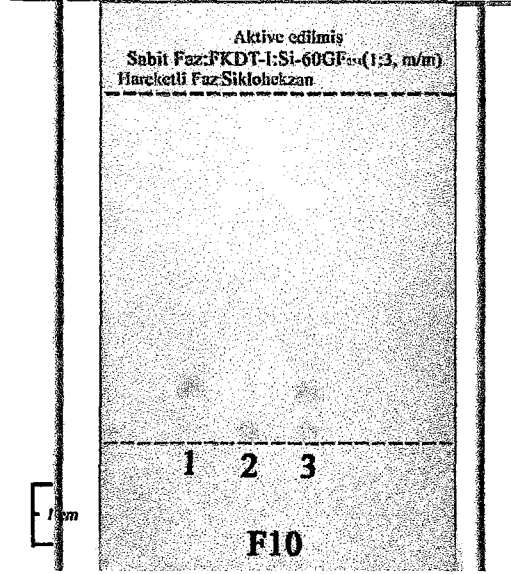
Şekil 3.65 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı (F2 ).



Şekil 3.66 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı. (F3 ).



Şekil 3.67 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı (F4 ).



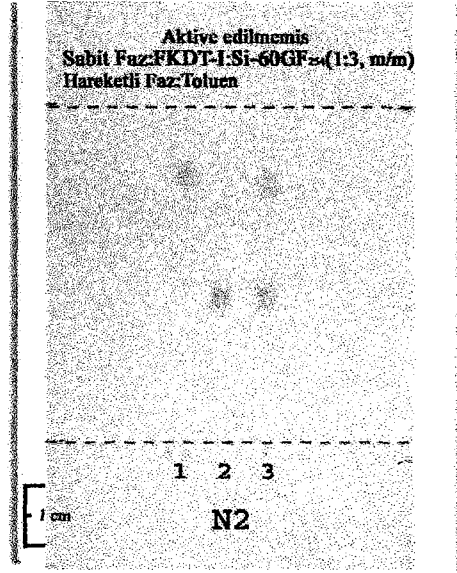
Şekil 3.68 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı (F10).

Çizelge 3.40 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlan aktive edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (F1)	Toluen:siklo heksan (3:1)(F2)	Toluen:siklo heksan (1:1)(F3)	Toluen:Siklo heksan (1:2)(F10)	Toluen:siklo heksan (1:3)(F4)
1. $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.65	0.56	0.42	0.15	0.07
	N	2178	1708	529	114	28
	H( $\mu\text{m}$ )	16.1	18.2	43.5	70.2	142.8
	$Z_x(\text{cm})$	3.50	3.10	2.30	0.80	0.40
2. $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.259	0.182	0.09	0.00	0.018
	N	502	256	44	-	4
	H( $\mu\text{m}$ )	27.9	39.1	113.6	-	250.0
	$Z_x(\text{cm})$	1.40	1.00	0.50	0.00	0.10
3. 1 ve 2 Karışımı	R	7.27	8.00	4.57	2.50	1.20
	$W_1(\text{cm})$	0.30	0.30	0.40	0.30	0.30
	$W_2(\text{cm})$	0.25	0.25	0.30	0.30	0.20
	d(cm)	2.00	2.20	1.60	0.75	0.30
Tabakanın özellikleri	t(dk)	11.0	12.0	12.0	14.0	12.0
	$Z_R(\text{cm})$	5.40	5.50	5.50	5.50	5.50

Not: Yalnız siklo heksan ile yapılan denemede örnek bileşenleri için  $R_f$  0 dır.

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanmış aktive edilmemiş tabakada  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımları ile yapılan uygulamada elde edilen kromatogram Şekil 3.69 (N2) de, kromatograma ait veriler ise, Çizelge 3.41 de verilmiştir.

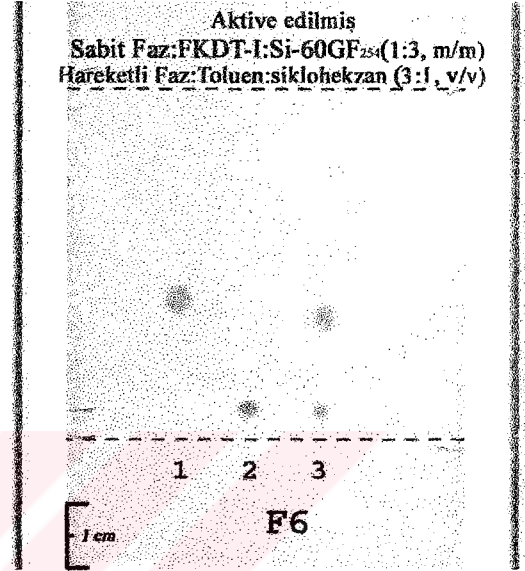
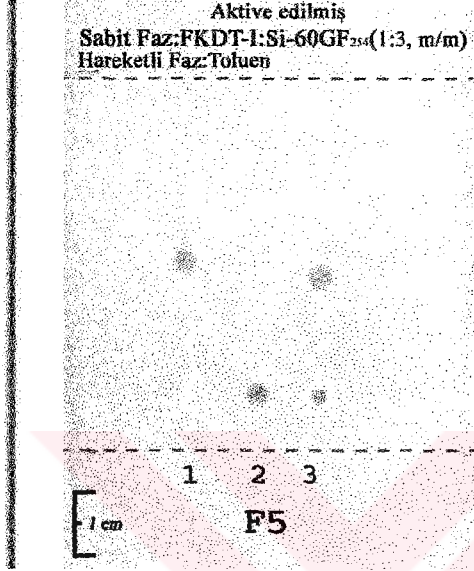


Şekil 3.69 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu(PyDTC)}_2$  , (2)  $\text{Co(PyDTC)}_2$ , (3) 1ve2 karışımı. (N2 ).

Çizelge 3.41 FKDT-I:Si60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanmış aktive edilmemiş tabakadaki PyDTC komplekslerinin kromatogramının özellikleri.

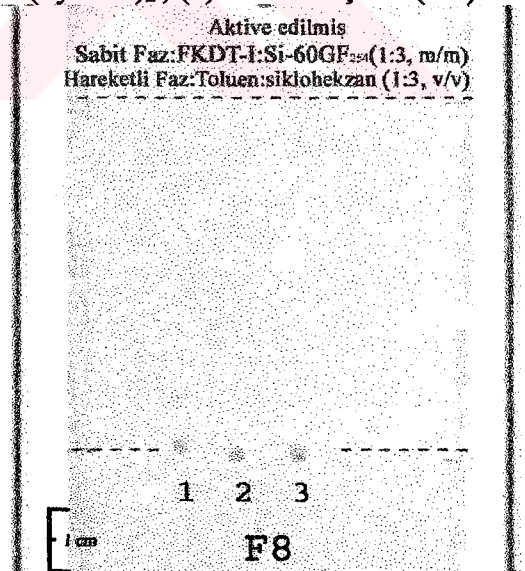
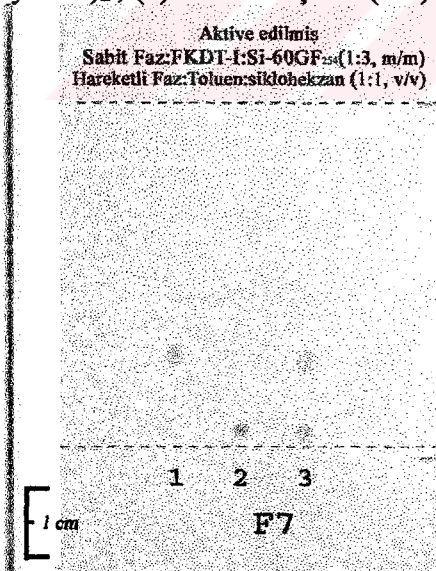
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu
		Toluen (N2)
1. $\text{Cu(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.82
	N	3364
	H( $\mu\text{m}$ )	12.9
	$Z_x(\text{cm})$	4.35
2. $\text{Co(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.45
	N	1024
	H( $\mu\text{m}$ )	23.4
	$Z_x(\text{cm})$	2.40
3. 1 ve 2 karışımı	R	5.66
	$W_1(\text{cm})$	0.30
	$W_2(\text{cm})$	0.30
	d(cm)	1.70
Tabakanın özellikleri	t(dk)	19.0
	$Z_f(\text{cm})$	5.3

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanmış aktive edilmiş tabakalarda Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.70-74 (F5, F6, F7, F8 ve F9 ) de, kromatogramlara ait veriler ise Çizelge 3.42 de verilmiştir.



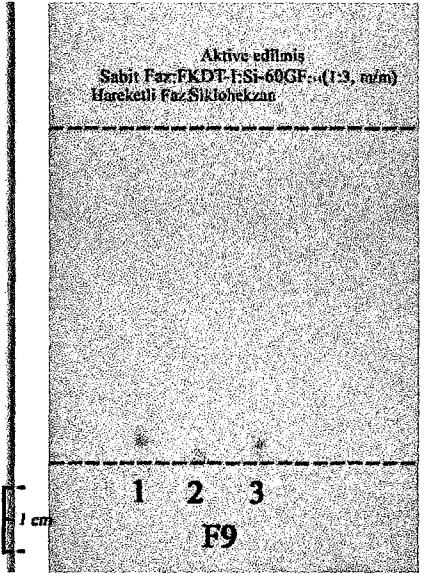
Şekil 3.70 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (F5 )

Şekil 3.71 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (F6 ).



Şekil 3.72 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (F7 ).

Şekil 3.73 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (F8 ).



Şekil 3.74 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu(PyDTC)}_2$  , (2)  $\text{Co(PyDTC)}_2$  , (3) 1ve2 karışımı.

Çizelge 3.42 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:3, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu(PyDTC)}_2$  ,  $\text{Co(PyDTC)}_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (F5)	Toluen:siklo heksan (3:1) (F6)	Toluen:siklo heksan (1:1) (F7)	Toluen:siklo heksan (1:2) (F9)	Toluen:siklo heksan (1:3) (F8)
1. $\text{Cu(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.51	0.38	0.25	0.00	0.00
	N	1394	784	348	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	20.1	26.8	40.2	-	-
	$Z_x(\text{cm})$	2.80	2.10	1.40	0.01	0.00
2. $\text{Co(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.16	0.09	0.04	-	0.00
	N	324	100	16	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	27.8	50.0	125.0	-	-
	$Z_x(\text{cm})$	0.90	0.50	0.20	0.000	0.00
3. 1 ve 2 Karışımı	R	7.20	5.60	4.40	-	-
	$W_1(\text{cm})$	0.30	0.30	0.30	-	-
	$W_2(\text{cm})$	0.20	0.20	0.20	-	-
	d(cm)	1.80	1.40	1.10	0.01	0.00
Tabakanın özellikleri	t(dk)	11.0	11.0	13.0	12.0	11.0
	$Z_R(\text{cm})$	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50



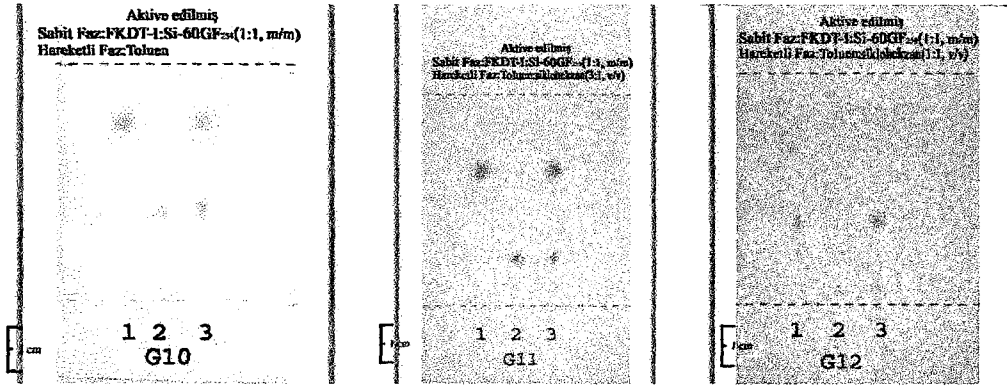
### 3.12.4.2 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) Karışımı ile TLC Uygulamaları

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanmış aktive edilmemiş tabakalarda Cu(DEDTC)<sub>2</sub> , Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.65 (G18 ) de, kromatogramların özellikleri ve hesaplanan değerler ise Çizelge 3.43 de verilmiştir.

Çizelge 3.43 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmemiş tabakada yapılan uygulamalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları için elde edilmiş kromatogramların özellikleri.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu	
		Toluen (G18)	Toluen:Siklo Hekzan (3:1)
1. Cu(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.75	0.69
	N	1681	1369
	H(µm)	24.4	27.0
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.10	3.70
2. Co(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.36	0.22
	N	711	576
	H(µm)	28.1	20.8
	Z <sub>x</sub> (cm)	2.00	1.20
1 ve 2 Karışımı	R	5.71	7.66
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40	0.40
	W <sub>2</sub> (cm)	0.30	0.20
	d(cm)	2.00	2.30
Tabakanın özellikleri	t(dk)	11.0	11.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.40

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda Cu(DEDTC)<sub>2</sub> , Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.75 (G10, G11 ve G12 ) de, kromatogramlara ait veriler ise Çizelge 3.44 de verilmiştir.

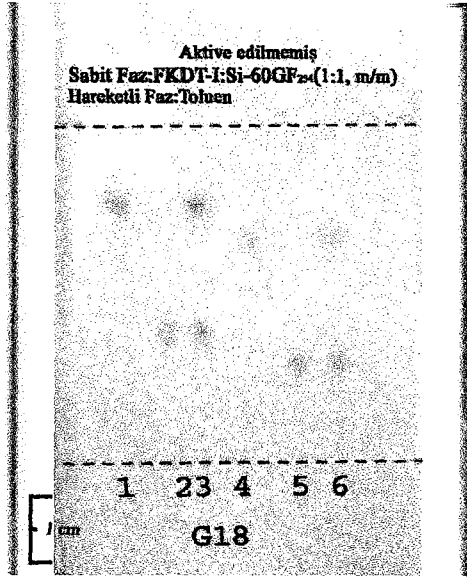


Şekil 3.75 DEDTC komplekslerinin kromatogramları. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı (G10, G11, G12).

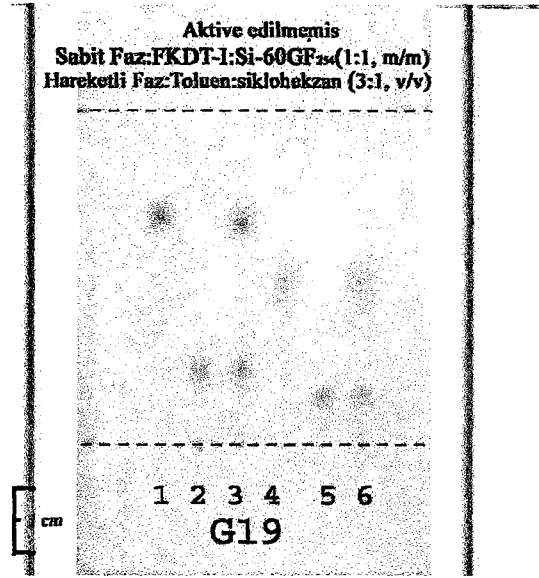
Çizelge 3.44 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakada yapılan uygulamalarda,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları için elde edilmiş kromatogramlarına ait veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu		
		Toluen (G10)	Toluen:sikloheksan (3:1) (G11)	Toluen:sikloheksan(1:1) (G12)
1 $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.75	0.64	0.48
	N	1681	2178	697
	H( $\mu\text{m}$ )	24.4	16.1	37.8
	$Z_x(\text{cm})$	4.10	3.50	2.64
2 $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.36	0.24	0.07
	N	711	300	28
	H( $\mu\text{m}$ )	28.1	43.3	142.8
	$Z_x(\text{cm})$	2.00	1.30	0.40
3. 1 ve 2 karışımı	R	5.71	6.00	4.57
	$W_1(\text{cm})$	0.40	0.40	0.40
	$W_2$	0.3	0.3	0.3
	d(cm)	1.9	2.2	2.24
Tabakanın özellikleri	t(dk)	10.0	10.0	11.0
	$Z_R(\text{cm})$	5.50	5.50	5.50

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmemiş tabakalarda  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları ile  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımlarından oluşan örneklerle yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.76,77 (G18 ve G19) de, kromatogramların özellikleri ve hesaplanan değerler ise Çizelge 3.45 de verilmiştir.



Şekil 3.76 DEDTC ve PyDTC komplekslerinin kromotogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı, (4) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (5) Co(PyDTC)<sub>2</sub> (6) 4 ve 5 karışımı.

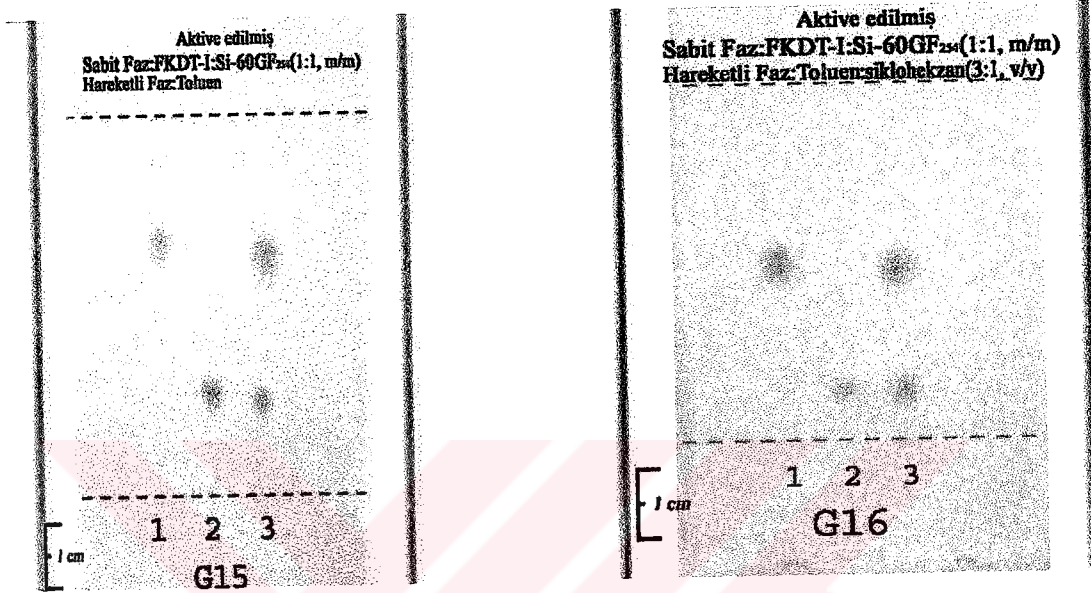


Şekil 3.77 DEDTC ve PyDTC komplekslerinin kromotogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı, (4) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (5) Co(PyDTC)<sub>2</sub> (6) 4 ve 5 karışımı.

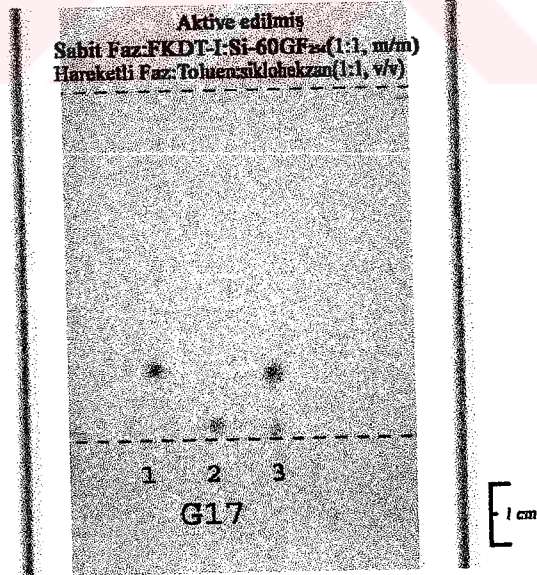
Çizelge 3.45 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmemiş tabakalarla yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu	
		Toluen (G18)	Toluen:Siklo Hekzan (3:1)(G19)
4. Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.64	0.37
	N	1278	1600
	H(µm)	27.4	12.5
	Z <sub>x</sub> (cm)	3.50	2.00
5. Co(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.29	0.18
	N	1024	324
	H(µm)	15.6	27.8
	Z <sub>x</sub> (cm)	1.60	0.90
6. 4 ve 5 Karışımı	R	7.60	7.20
	W <sub>1</sub> (cm)	0.30	0.30
	W <sub>2</sub> (cm)	0.20	0.20
	d(cm)	1.90	1.80
Tabakanın özellikleri	t(dk)	11.0	11.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.40

FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.78-80 (G15, G16 ve G17) de, kromatogramların özellikleri ve hesaplanan değerler ise, Çizelge 3.46 da verilmiştir.



Şekil 3.78 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (G15) Şekil 3.79 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (G16)



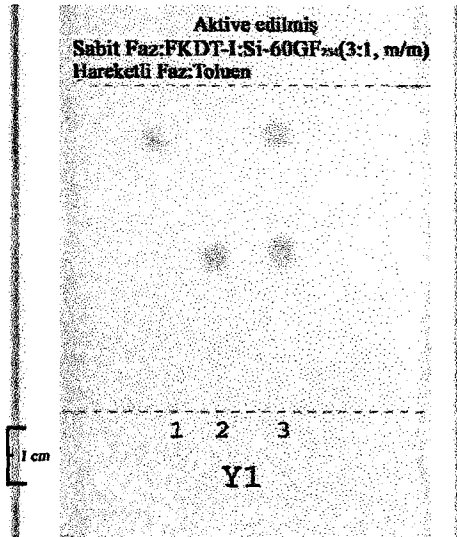
Şekil 3.80 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (G17)

Çizelge 3.46 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (1:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarla yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

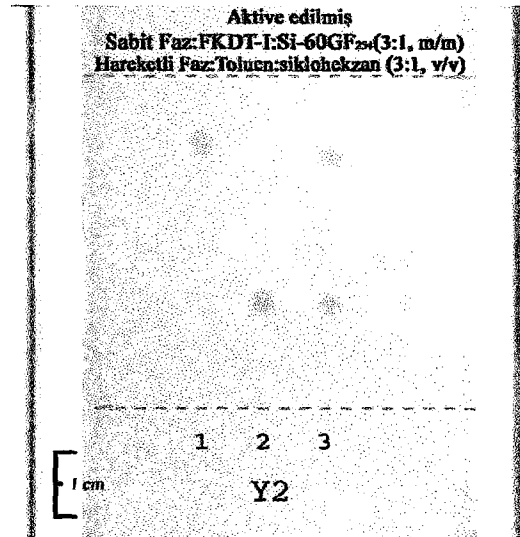
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu		
		Toluen (G15)	Toluen:siklo hekzan(3:1) (G16)	Toluen:siklo hekzan (1:1) (G17)
4. Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.65	0.50	0.20
	N	1296	784	215
	H(μm)	27.8	35.7	51.2
	Z <sub>g</sub> (cm)	3.60	2.80	1.10
5. Co(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.27	0.16	0.02
	N	900	324	4
	H(μm)	16.7	27.8	250
	Z <sub>g</sub> (cm)	1.50	0.90	0.10
4 ve 5 karışımı	R	7.0	6.0	3.60
	W <sub>1</sub> (cm)	0.40	0.40	0.30
	W <sub>2</sub> (cm)	0.20	0.20	0.20
	d(cm)	2.10	1.80	0.90
Tabakanın özellikleri	t(dk)	10.0	11.0	11.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.50	5.50

### 3.12.4.3 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) Karışımı ile Uygulamalar

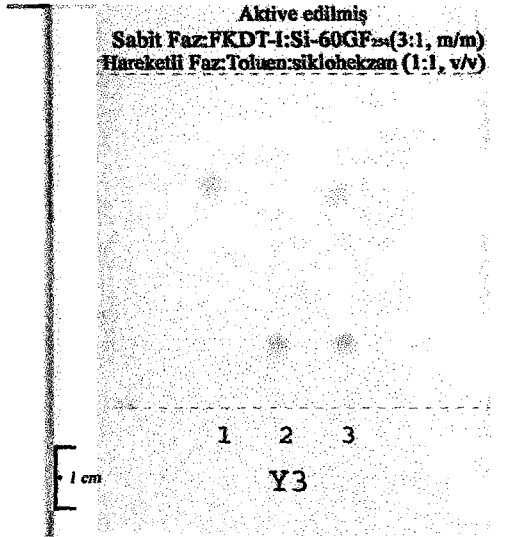
FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve bu kompleks karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatogramlar 3.81-84 (Y1, Y2, Y3 ve Y4 ) de, kromatogramların özellikleri ve hesaplanan veriler ise, Çizelge 3.47 de verilmiştir.



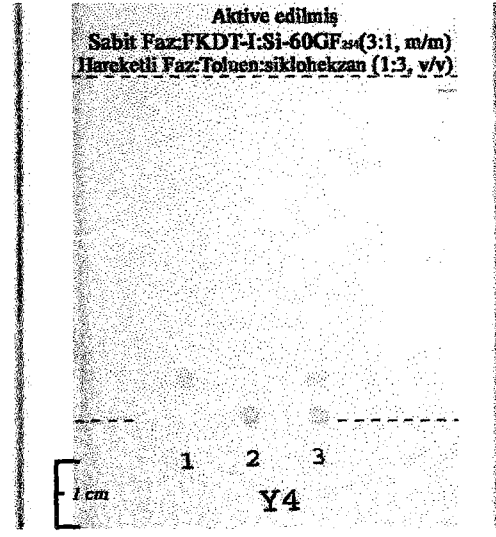
Şekil 3.81 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı. (Y1)



Şekil 3.82 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı. (Y2)



Şekil 3.83 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı. (Y3).



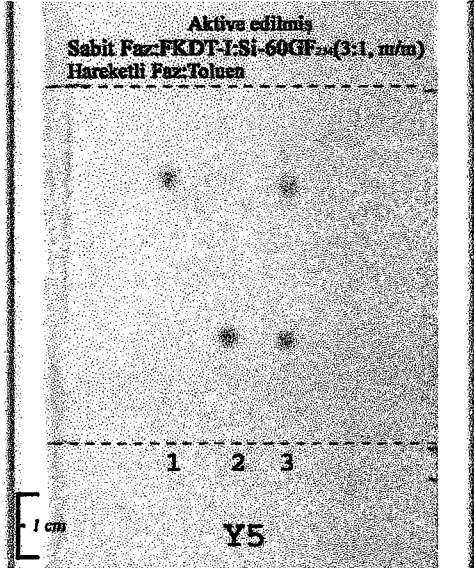
Şekil 3.84 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(DEDTC)<sub>2</sub>, (3) 1 ve 2 karışımı. (Y4).

Çizelge 3.47 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından elde edilmiş tabakalarda TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

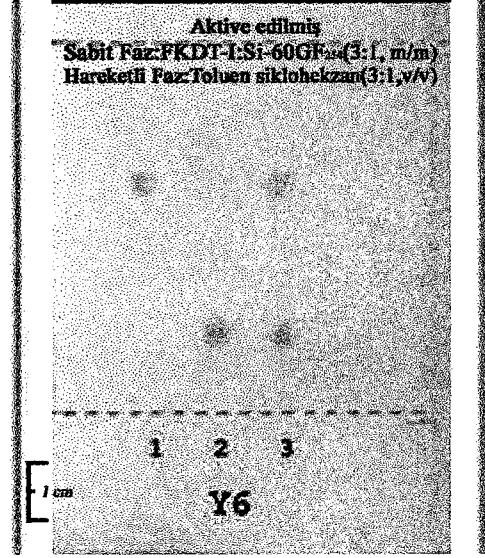
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (Y1)	Toluen:sikloheksan (3:1) (Y2)	Toluen:sikloheksan (1:1) (Y3)	Toluen:sikloheksan (1:2) (Y9)	Toluen:sikloheksan (1:3) (Y4)
1. Cu(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.83	0.76	0.54	0.15	0.12
	N	1296	1129	576	64	87
	H(µm)	34.7	37.2	52.1	125.0	80.5
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.50	4.20	3.00	0.80	0.70
2. Co(DEDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.46	0.29	0.18	0.0181	0.0
	N	625	256	178	4	-
	H(µm)	40.0	62.5	56.2	250	-
	Z <sub>x</sub> (cm)	2.50	1.60	1.00	0.10	0.00
1 ve 2 Karışımı	R	4.00	4.80	5.75	2.00	2.80
	W <sub>1</sub> (cm)	0.50	0.50	0.50	0.40	0.30
	W <sub>2</sub> (cm)	0.40	0.40	0.30	0.20	0.20
	d(cm)	1.80	2.20	2.30	0.60	0.70
Tabakanın özellikleri	t(dk)	9.0	9.0	9.0	10.0	15.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.40	5.50	5.50	5.50	5.5

Not: Siklo heksan ile yapılan denemede örnek bileşenleri için R<sub>f</sub>=0 dır.

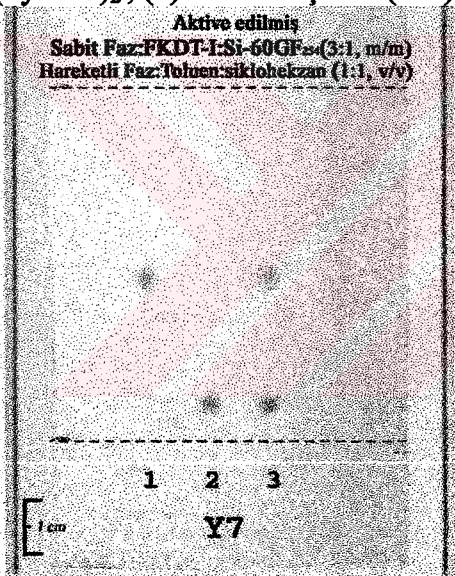
FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve bu kompleks karışımları ile yapılan, TLC uygulamalarında, elde edilen kromatogramlar Şekil 3.85-88 (Y5, Y6, Y7, Y8, Y10) de, veriler ise, Çizelge 3.48 de verilmiştir.



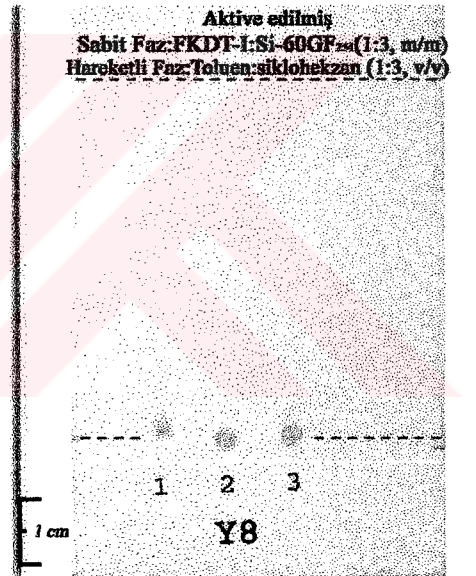
Şekil 3.85 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$ , (3) 1ve2 karışımı.. (Y5)



Şekil 3.86 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$ , (3) 1ve2 karışımı. (Y6)



Şekil 3.87 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$ , (3) 1ve2 karışımı. (Y7)



Şekil 3.88 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$ , (3) 1ve2 karışımı.. (Y8)

Çizelge.3.48 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> (3:1, m/m) karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

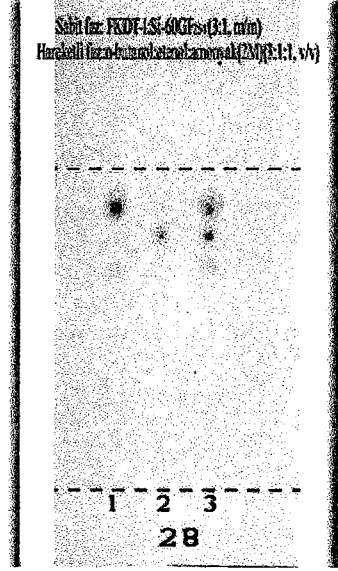
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (Y5)	Toluen:si kloheksan (3:1) (Y6)	Toluen:si kloheksan (1:1) (Y7)	Toluen:siklo heksan (1:2)(Y10)	Toluen:si kloheksan (1:3)(Y8)
1. Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.73	0.64	0.36	0.05	0.06
	N	1600	1225	711	36	36
	H(µm)	25.0	28.6	28.1	83.3	83.3
	Z <sub>x</sub> (cm)	4.00	3.50	2.00	0.30	0.30
2. Co(PyDTC) <sub>2</sub>	R <sub>f</sub>	0.31	0.22	0.11	-	0.00
	N	514	256	144	-	-
	H(µm)	33.1	46.87	41.7	-	-
	Z <sub>x</sub> (cm)	1.70	1.20	0.60	0.00	0.00
1 ve 2 Karışımı	R	6.00	6.28	8.00	-	1.00
	W <sub>1</sub> (cm)	0.4	0.4	0.3	0.2	0.2
	W <sub>2</sub> (cm)	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
	d(cm)	2.1	2.2	2.0	0.3	0.2
Tabakanın özellikleri	t(dk)	10.0	10.0	11.0	14.0	11.0
	Z <sub>f</sub> (cm)	5.50	5.50	5.70	5.50	5.50

Not:Siklo heksan ile yapılan uygulamada örnek bileşenleri için R<sub>f</sub> 0 dir.

### 3.12.5 FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub> Karışımlarından Hazırlanan Tabakalarda Mürekkep Örnekleri için TLC Uygulamaları

Kütlece 3:1 2:1, 1:2, 1:3 oranlarında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda kırmızı mürekkep, mavi mürekkep ve karışımlarının, hacimce 3:1:1 oranındaki butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ile elde edilen kromatogramları ise 3.89-92 de verilmiştir.

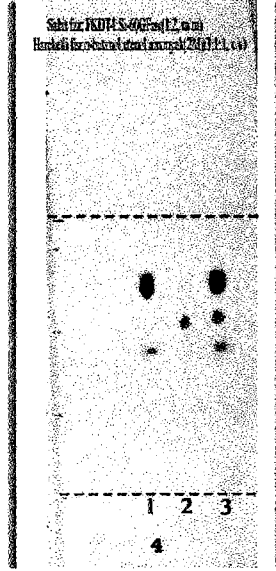




Şekil 3.89 Kütlece 3:1 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



Şekil 3.90 Kütlece 2:1 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



Şekil 3.91 Kütlece 1:2 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.

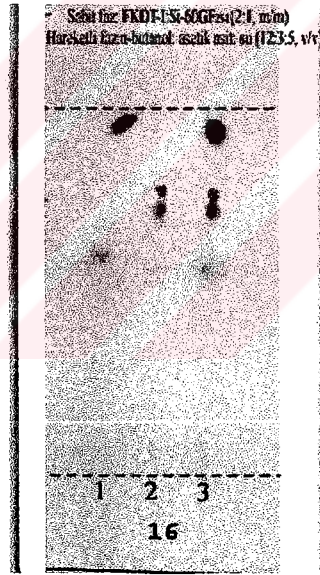


Şekil 3.92 Kütlece 1:3 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.

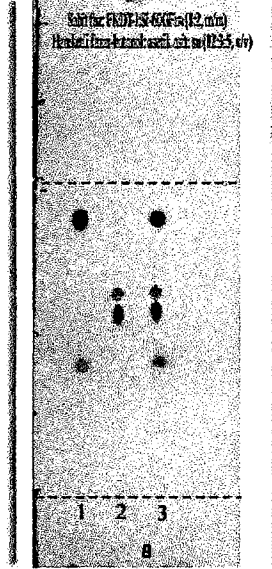
Kütlece 3:1, 2:1, 1:2, 1:3 oranlarında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda mürekkep örneklerinin hacimce 12:3:5 oranındaki butanol:asetik asit:su karışımı ile elde edilen kromatogramları 3.93-96 da verilmiştir.



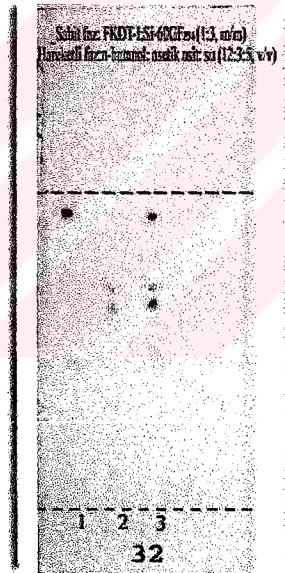
Şekil 3.93 Kütlece 3:1 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



Şekil 3.94 Kütlece 2:1 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



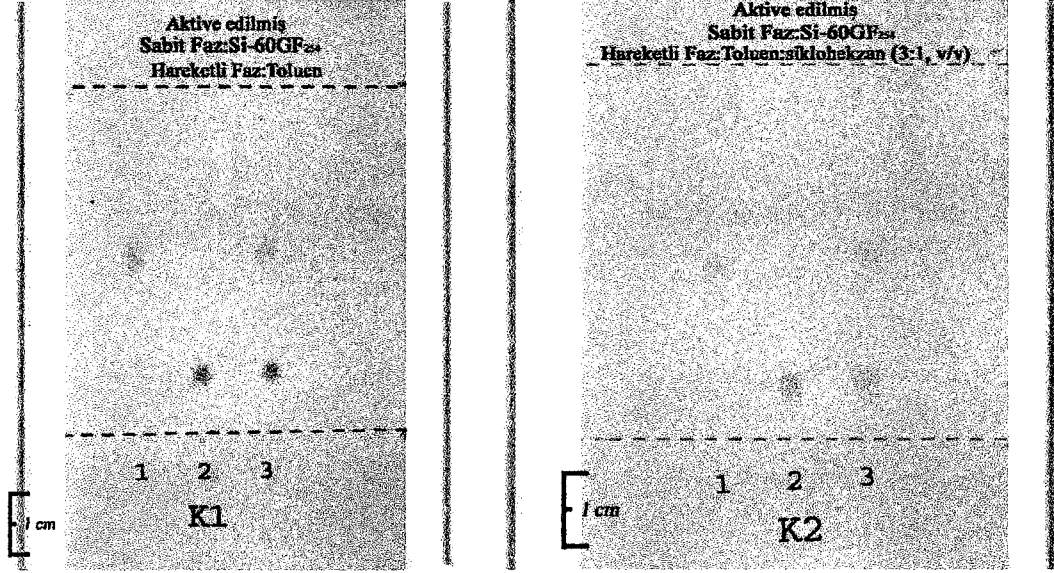
Şekil 3.95 Kütlece 1:2 oranında FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.



Şekil 3.96 Kütlece 1:3 oranında FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile elde edilmiş tabakada mürekkep örneklerinin kromotogramı. (1) Kırmızı mürekkep, (2) mavi mürekkep, (3) 1 ve 2 karışımı.

### 3.12.6 Si-60GF<sub>254</sub> İle Yapılan Uygulamalar

Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve bu kompleks karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatogramlar Şekil 3.97,98 de, veriler ise Çizelge 3.49 da (K1, K2, K3, K4 ve K5 ) verilmiştir.

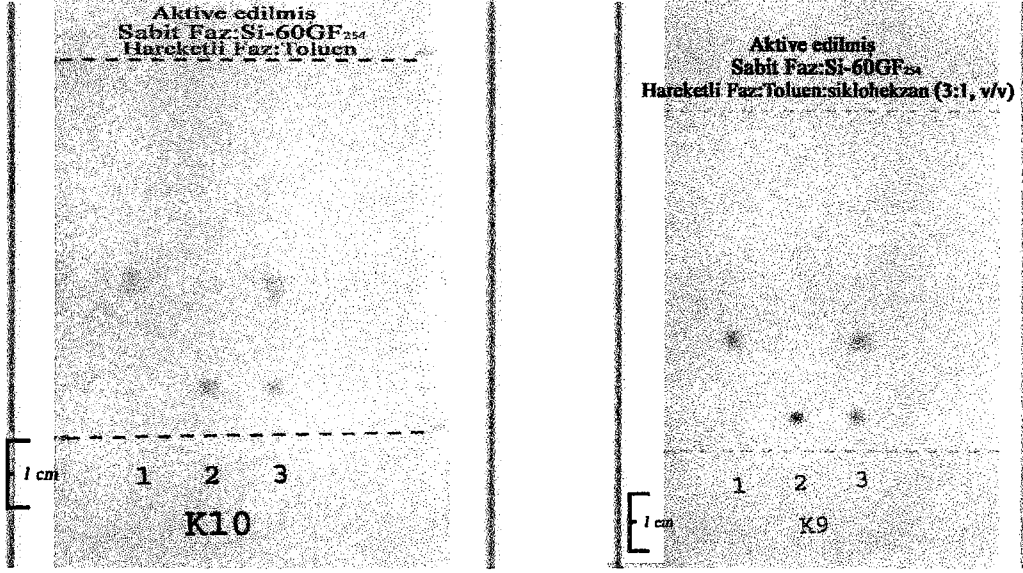


Şekil 3.97 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (K1) Şekil 3.98 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı (K2).

Çizelge.3.49 Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan tabakalarda yapılan TLC Uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (K1)	Toluen:siklo hekzan (3:1) (K2)	Toluen:siklo hekzan (1:1) (K3)	Toluen:siklo hekzan (1:2) (K4)	Toluen:siklo hekzan (1:3) (K5)
1. $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.53	0.45	0.33	0.11	0.05
	N	1061	752	324	64	16
	H( $\mu\text{m}$ )	26.9	31.9	55.6	93.8	187.5
	$Z_x(\text{cm})$	2.85	2.40	1.80	0.60	0.30
2. $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$	$R_f$	0.19	0.15	0.07	0.00	0.00
	N	256	114	21	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	39.1	70.4	191.4	-	-
	$Z_x(\text{cm})$	1.0	0.8	0.4	-	-
3. 1 ve 2 karışımı	R	6.3	6.54	2.33	2.75	1
	$W_1(\text{cm})$	0.35	0.35	0.4	0.3	0.3
	$W_2(\text{cm})$	0.25	0.30	0.35	0.1	-
	d(cm)	1.9	1.8	1.75	0.55	0.15
Tabakanın özellikleri	t(dk)	12	12	11	16	16
	$Z_f(\text{cm})$	5.35	5.25	5.4	5.45	5.5

Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve bu kompleks karışımları ile yapılan, TLC uygulamalarında, elde edilen kromatogramlar Şekil 3.99,100 de, veriler ise Çizelge 3.50 de (K7, K8, K9, K10) verilmiştir.



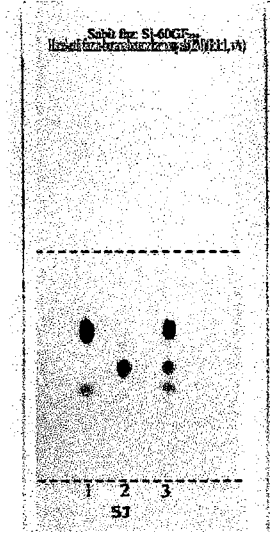
Şekil 3.99 PyDTC komplekslerinin Şekil 3.100 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ , (2) kromatogramı. (1)  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ , (2)  $\text{Co(PyDTC)}_2$ , (3) 1ve2 karışımı (K10).  $\text{Co(PyDTC)}_2$ , (3) 1ve2 karışımı (K9).

Çizelge 3.50 Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanana aktive tabakalarda  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ ,  $\text{Co(PyDTC)}_2$  ve karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve ve kromatogram kodu				
		Toluen (K10)	Toluen:si kloheksan (3:1) (K9)	Toluen:siklo heksan (1:1) (K8)	Toluen:siklo heksan (1:2) (K7)	Toluen:si kloheksan (1:3)
1. $\text{Cu(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.42	0.32	-	0.04	0.02
	N	529	306	-	7	2
	H( $\mu\text{m}$ )	43.5	57.2	-	285.7	500.0
	$Z_x(\text{cm})$	2.30	1.75	Dağıldı	0.20	0.10
2. $\text{Co(PyDTC)}_2$	$R_f$	0.13	0.08	-	-	-
	N	87	52	-	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	80.5	86.5	-	-	-
	$Z_x(\text{cm})$	0.70	0.45	Dağıldı	0.00	0.00
3. 1 ve 2 Karışımı	R	4.28	3.84	-	1.50	1.25
	$W_1(\text{cm})$	0.4	0.4	-	0.3	0.3
	$W_2(\text{cm})$	0.3	0.25	-	0.1	0.1
	d(cm)	1.50	1.25	-	0.30	0.25
Tabakanın özellikleri	t(dk)	14.0	13.0	14.0	16.0	15.0
	$Z_f(\text{cm})$	5.5	5.5	5.4	5.5	5.5

Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda kırmızı, mavi mürekkep ve karışımlarının, hacimce 3:1:1 oranındaki butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ile elde edilen kromatogram 3.101 de, hacimce 12:3:5 oranında butanol:asetik asit:su

karışımı ile elde edilen kromatogram ise Şekil 3.102 de verilmiştir.



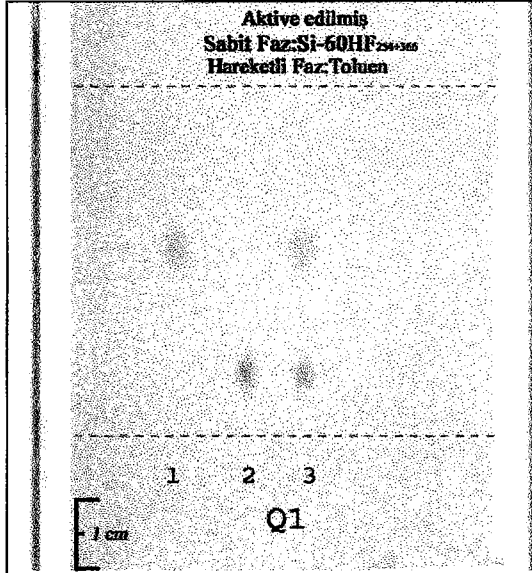
Şekil 3.101 Mürekkep örneklerinin kromatogramı. (1)Kırmızı mürekkep,(2) mavi mürekkep,(3) 1 ve 2 karışımı.



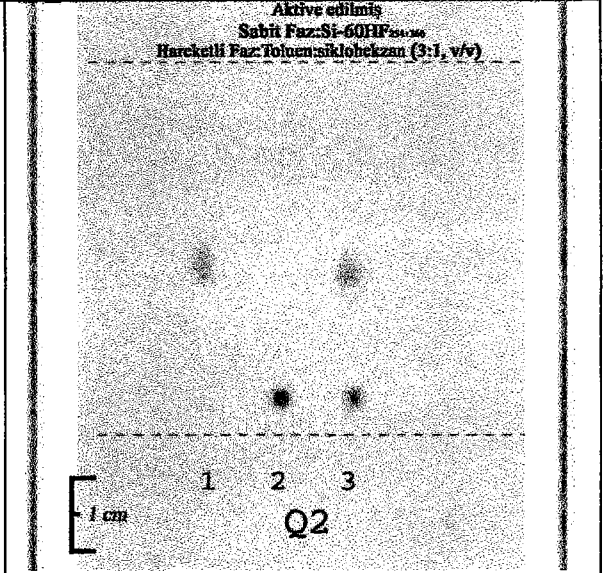
Şekil 3.102 Mürekkep örneklerinin kromatogramı. (1)Kırmızı mürekkep,(2) mavi mürekkep,(3) 1 ve 2 karışımı.

### 3.12.7 Si-60HF<sub>254+366</sub> İle Yapılan Uygulamalar

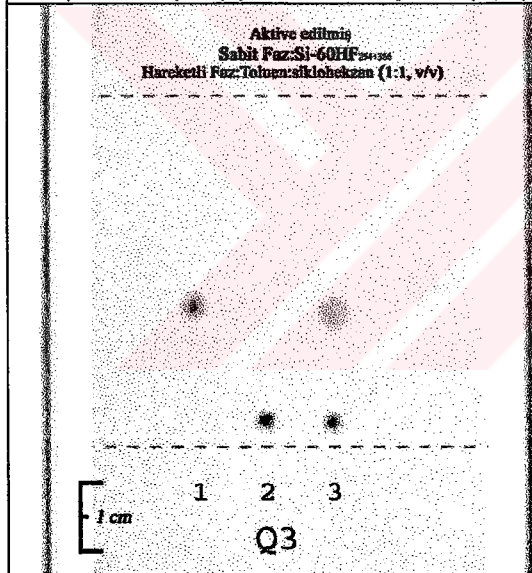
Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatogramlar ise Şekil 3.103-107 de, veriler ise, Çizelge 3.51 de (Q1, Q2, Q3, Q4, Q5) de verilmiştir.



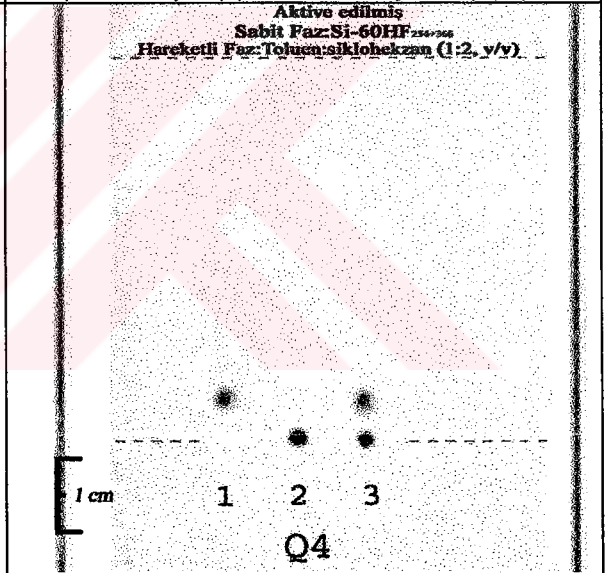
Şekil 3.103 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q1).



Şekil 3.104 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q2)

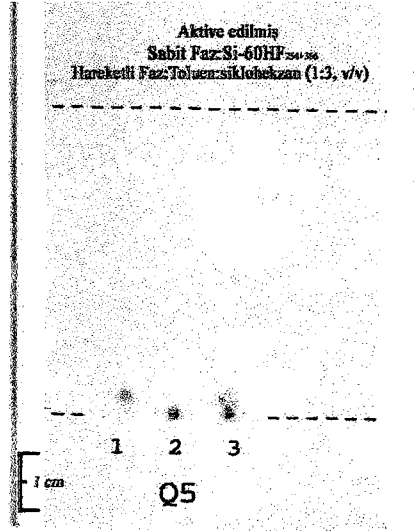


Şekil 3.105 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q3).



Şekil 3.106 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q4).



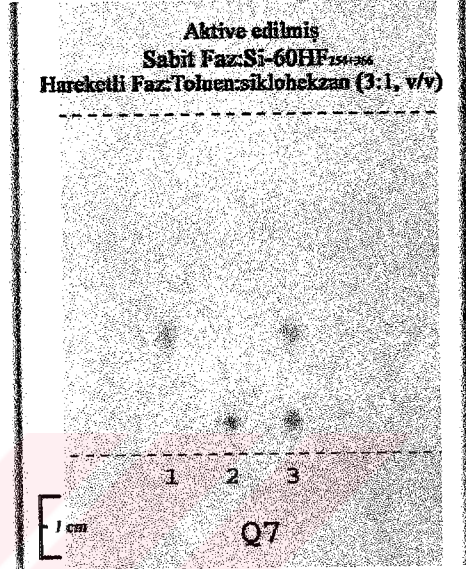
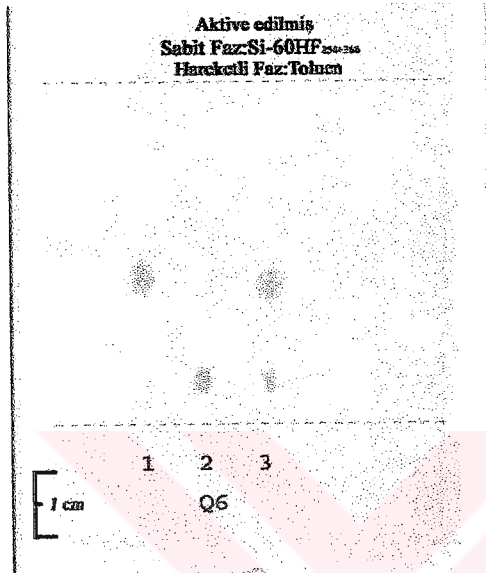


Şekil 3.107 DEDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ , (2)  $\text{Co(DEDTC)}_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q5).

Çizelge 3.51 Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanmış ince tabakalarda yapılan uygulamaları ile elde edilen kromatografik veriler.

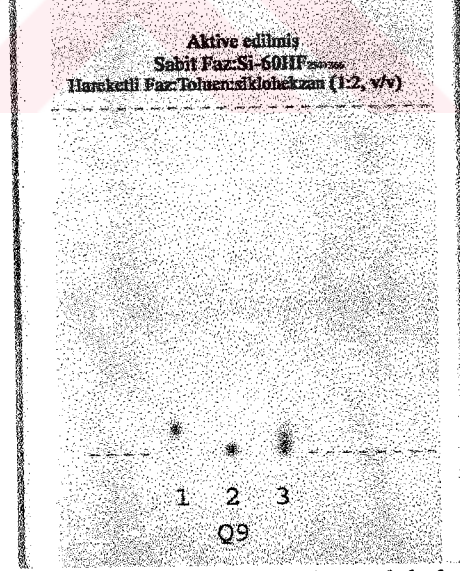
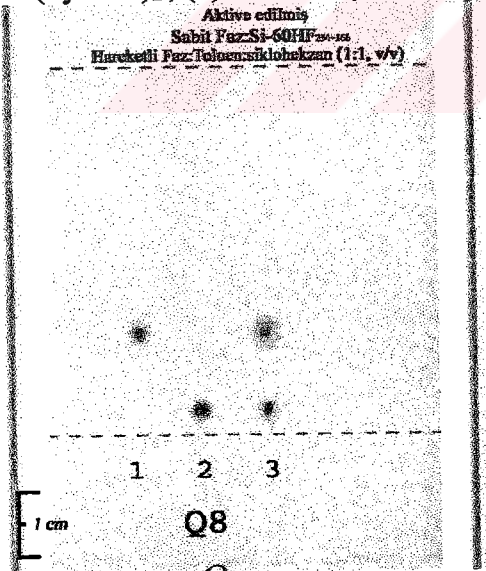
Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (Q1)	Toluen:siklo heksan (3:1) (Q2)	Toluen:siklo heksan (1:1) (Q3)	Toluen:siklo heksan (1:2) (Q4)	Toluen:siklo heksan (1:3) (Q5)
1. $\text{Cu(DEDTC)}_2$	$R_f$	0.53	0.45	0.36	0.13	0.05
	N	538	400	400	49	11
	H( $\mu\text{m}$ )	53.9	62.5	50.0	142.9	227.3
	$Z_x(\text{cm})$	2.90	2.50	2.00	0.70	0.25
2. $\text{Co(DEDTC)}_2$	$R_f$	0.18	0.11	0.07	0.00	0.00
	N	178	64	28	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	56.2	93.8	142.8	0.0	0.0
	$Z_x(\text{cm})$	1.0	0.6	0.4	0.0	0.0
3. 1 ve 2 karışımı	R	5.00	4.25	4.57	2.00	1.00
	$W_1(\text{cm})$	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3
	$W_2(\text{cm})$	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
	d(cm)	2.0	1.7	1.6	0.5	0.2
Tabakanın özellikleri	t(dk)	8.0	8.0	9.0	10.0	9.0
	$Z_t(\text{cm})$	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatogramlar Şekil 3.108-112 de, veriler ise, Çizelge 3.52 de (Q6, Q7, Q8, Q9) de verilmiştir.



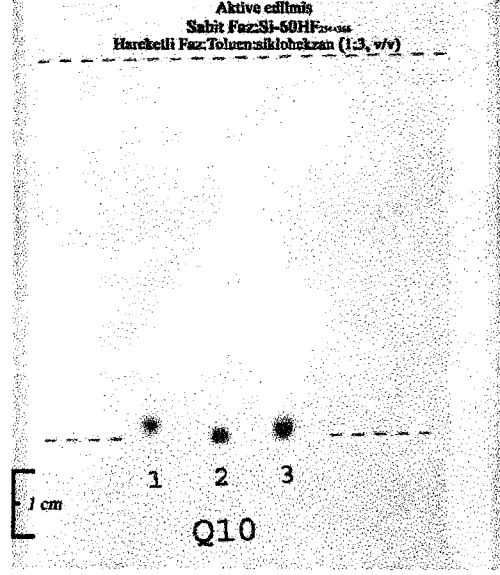
Şekil 3.108 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (Q6)

Şekil 3.109 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (Q7)



Şekil 3.110 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı (Q8).

Şekil 3.111 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1) Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, (2) Co(PyDTC)<sub>2</sub>, (3) 1ve2 karışımı. (Q9)



Şekil 3.112 PyDTC komplekslerinin kromatogramı. (1)  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ , (2)  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$ , (3) 1 ve 2 karışımı. (Q10)

Çizelge 3.52 Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda yapılan TLC uygulamalarında elde edilen kromatografik veriler.

Örnek	Parametre	Hareketli faz ve kromatogram kodu				
		Toluen (Q6)	Toluen:siklo heksan(3:1) (Q7)	Toluen:siklo heksan(1:1) (Q8)	Toluen:siklo heksan(1:2) (Q9)	Toluen:siklo heksan(1:3) (Q10)
1. $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$	$R_f$	0.42	0.33	0.27	0.06	0.00
	N	235	207	225	16	0.00
	H	97.9	87.0	66.7	187.5	0.00
	$Z_x(\text{cm})$	2.30	1.80	1.50	0.30	0.00
2. $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$	$R_f$	0.13	0.07	0.06	0.00	0.00
	N	87	28	16	-	-
	H( $\mu\text{m}$ )	80.5	142.9	187.5	-	-
	$Z_x(\text{cm})$	0.70	0.40	0.30	0.00	0.00
1 ve 2 karışımı	R	3.30	3.50	3.14	1.50	1.00
	$W_1(\text{cm})$	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1
	$W_2(\text{cm})$	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
	d(cm)	1.5	1.4	1.1	0.3	0.1
Tabakanın özellikleri	t(dk)	9.0	8.0	10.0	10.0	9.0
	$Z_f(\text{cm})$	5.5	5.5	5.5	5.4	5.5

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Diyatome toprağının modifiye edilmesi ve elde edilen modifikasyon ürünlerinin TLC de adsorban olarak kullanılabilirliğini incelemek üzere planlanan bu araştırmanın iki ana hedefi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi diyatome toprağını yüksek sıcaklıkta ısıtma, inorganik asit ve bazlarla geri soğutucu altında kaynatma gibi işlemlerle adsorban özellikte maddeler elde edilmesi, ikincisi ise elde edilen adsorban özellikteki maddelerin bazılarının TLC uygulamalarında kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

İnce tabaka kromatografisinde, adsorban olarak kullanılmakta olan çeşitli mineral kaynaklı maddeler bulunmaktadır. Bunlar hidroksiapatit, aktive edilmiş ağartıcı toprak, pudra, bentonit, kalsine edilmiş kaolinit ve modifiye edilmiş perlittir. Ardıç, volkanik kökenli bir kayaç olan ve % 70-73 oranında  $\text{SiO}_2$  içeren kalsine edilmiş perlit, HCl ile geri soğutucu altında kaynatmayla elde ettiği ürünü NaOH ile, Karakaş ve Yüksel ise, 1996 da, perlit önce HCl ile modifiye etmiş, sonra da bu ürünün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile çözünebilir silikatlara dönüştürülebildiğini ortaya koymuştur [2].

Diyatome toprağı organik kökenli tek amorf  $\text{SiO}_2$  kaynağıdır [1].  $\text{SiO}_2$  amorf yapıya sahip olması nedeniyle kristal yapıdaki  $\text{SiO}_2$ 'lere göre fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilebilme özelliği göstermektedir [52]. Ayrıca Ardıç ve Karakaş'ın  $\text{SiO}_2$  içeren perlit ile yaptıkları çalışma bunu desteklemektedir.

Bu çalışmada, Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınan diyatome toprağı, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'in farklı derişimdeki çözeltileri, derişik NaOH ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltileri ile modifiye edilmiş, elde edilen bazı ürünler ve ticari silikajellerden oluşturulan ince tabakalarda, ticari mürekkep, ditiyokarbamat ve ditizonat komplekslerinin örnekleri için, TLC uygulamaları yapılarak kromatografik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen ürünlerde modifikasyonun olup olmadığı ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri, FT-IR spektrumu, XRD desenleri, bağlı OH grubu yoğunluğu, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı gibi verilere bağlı olarak ortaya konulmuştur.

## 4.1 ATDT'nin Modifikasyonu

*Araştırmanın birinci hedefi olan adsorban özellikte madde elde etmek için yapılan modifikasyon işlemlerinde, 2.3.2.1-3 de verilen yöntemlere göre, 0.5 M ile 6.0 M arasında değişen derişimde HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. 2.3.2.4-5 ve 2.3.2.7-9 da verilen yöntemlerde ise modifikasyon işlemlerinde 6 M NaOH ve 4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılmıştır.*

2.3.2.4 deki yönteme göre, ATDT-I ve ATDT-II elde edilmiştir. 2.3.2.6-7 deki yönteme göre FKDT-I ve FKDT-II elde edilmiştir. FKDT-II'nin jel olgunlaştırma aşamasında pH'ı, 2'ye ayarlanmış, 2.3.2.8 deki yöntemde ise olgunlaştırma pH'ı 9'a ayarlanarak modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca 2.3.2.5 ve 2.3.2.9 daki yöntemlere göre de sırasıyla ATDT ve FKDT'den başlanarak 4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Modifikasyon ile ilgili mekanizma ve gerekçeleri 4.1.1 de tartışılmıştır.

Ardıç, Karakaş ve Yüksel perlit ile yaptığı çalışmalarda, önce 3 M HCl ile geri soğutucu altında kaynatmayla, sonra da, NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifiye ederek elde ettiği ürünleri, TLC uygulamalarında kullanmışlardır [2]. Bu literatür bilgilerine dayanarak, bu çalışmada ATDT ve FKDT'den elde edilen ATDT-I, FKDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin adsorban ve kromatografik özellikleri üzerinde durulmuştur. İşlem öncesi ve sonrası maddelerin mikroskobik analizleri, FT-IR spektrumları, XRD ve XRF analizleri, yüzeye bağlı OH grubu yoğunluğu, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gibi özellikleri belirlenerek modifikasyon incelenmiştir.

### 4.1.1 Modifikasyonun Mekanizması

#### 4.1.1.1 Asitlerle Yapılan Modifikasyonun Mekanizması

Diyatome toprağı, % 80-85 oranında amorf SiO<sub>2</sub> yanında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO ve MgO gibi bileşikleri içermektedir. SiO<sub>2</sub>'i HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile

karışımları soğuk ve sıcak ortamda kimyasal olarak etkilemezken, derişik ve sıcak NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve HF'in ise kimyasal olarak etkilediği bilinmektedir. Bunun yanında, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO ve MgO gibi bileşikler inorganik asitlerle çözünebilir tuzlarına dönüşmektedir [52].

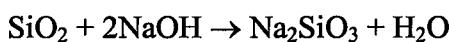
Bu çalışmada ATDT'nin HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farklı derişimdeki çözeltileri ile, FKDT'nin ise HCl ile yapılan modifikasyon çalışmalarında elde edilen ürünlerin mikroskobik, kimyasal, FT-IR ve XRD spektroskopik analizleri yapılmıştır. Bu analizlere göre, SiO<sub>2</sub> yapısında değişme olmadığı, fakat diğer bileşiklerin uzaklaştığı görülmüş olup bu durum 4.2-5 de tartışılacaktır.

#### 4.1.1.2 Bazlarla Modifikasyonun Mekanizması

SiO<sub>2</sub>, NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi bazların derişik çözeltileri ile kaynatıldığında çözünebilir silikatlara dönüşmektedir. Çözünebilir silikatlar ise pH 10-11 arasında jelleşmektedirler [52]. Ayrıca, Ardiç, SiO<sub>2</sub> içeren perlit, NaOH ile, Karakaş ve Yüksel ise 1996 da yine perlitin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çözünebilir silikatlara dönüştürülebildiğini ortaya koymuştur [2].

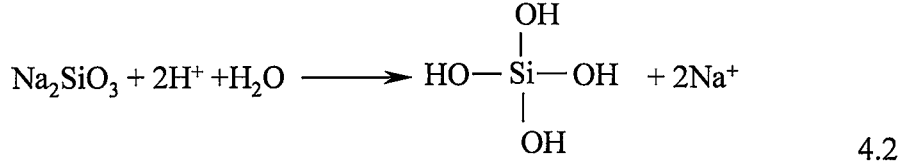
Bu çalışmada, ATDT-I ve FKDT-I'in 6.0 M NaOH ve 4.0 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltileri ile yapılan modifikasyon çalışmalarında ürünlerin eldesi üç genel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalardan *birincisi*, ATDT-I veya FKDT-I'in çözünebilir silikatlara dönüştürülmesidir. *İkincisi* elde edilen çözünebilir silikatların jelleştirilmesi basamağıdır. *Üçüncü aşama ise* elde edilen jelin fiziksel olarak istenilen özellikleri kazanması amacı ile yapılan olgunlaştırma aşamasıdır.

ATDT-I 6M NaOH ile 2.3.2.4 deki yönteme göre, çözünebilir silikatlara dönüştürülmüş olup gerçekleşen tepkime Eşitlik 4.1 de verilmiştir. Bu işlem sırasında, sıçrama gibi etmenlerden dolayı beher çeperine yapışan diyatome toprağı tanecikleri, silikatlaşmadan kalabilir ve bu nedenle, büyük oranda silikat yanında azda olsa silikatlaşmamış SiO<sub>2</sub> içerebilir.

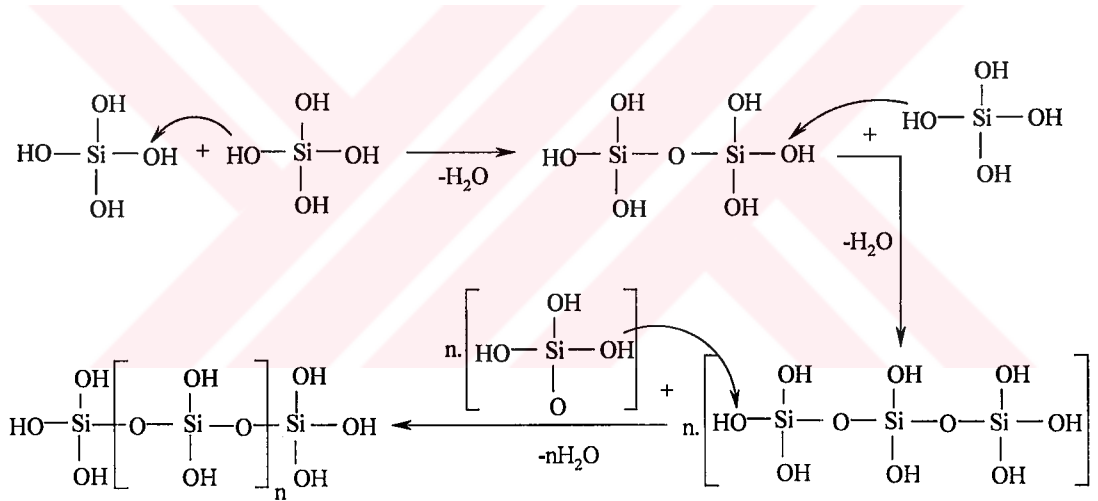


4.1

*Çalışmanın ikinci aşaması*, birinci aşamada elde edilen çözünebilir silikatların HCl ile jelleştirilmesi basamağıdır. Bu aşamada, çözünebilir silikatların HCl ile jelleştirilmesi ile önce mono silisilik asit oluşmakta, sonra bu moleküllerin kondenzasyonu ile polimerik ürünler elde edilmektedir. Mono silisilik asit oluşumu tepkimesi Eşitlik 4.2 de verilmiştir.



Mono silisilik asit ile başlanarak gerçekleşen kondenzasyon tepkimesinin mekanizması ise Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1 Silisilik asitten polisilisilik asit oluşum mekanizması.

Jelleştirme işlemi sırasında HCl'in yavaş yavaş ve damla damla ilave edilmesi ve beher içindeki silikata dönüşmüş örneğin sürekli karıştırılması gerekmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen jelleştirme işleminde, ~pH 11 de başlayan jelleşme ~pH 10 da bitmektedir. Bu pH aralığında, pH 11 den itibaren azalan pH değeri ile birlikte jel oluşumu artmakta hatta karıştırmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle jelleştirme işleminin kontrollü yapılması gerekmektedir. Aksi halde jel oluşumu sırasında silikajel içinde çözünmeyen SiO<sub>2</sub> ve silikatların kalması elde edilecek olan ürünün saflığını, spesifik yüzey alanı ve spesifik gözenek hacmi değerini etkileyecektir.

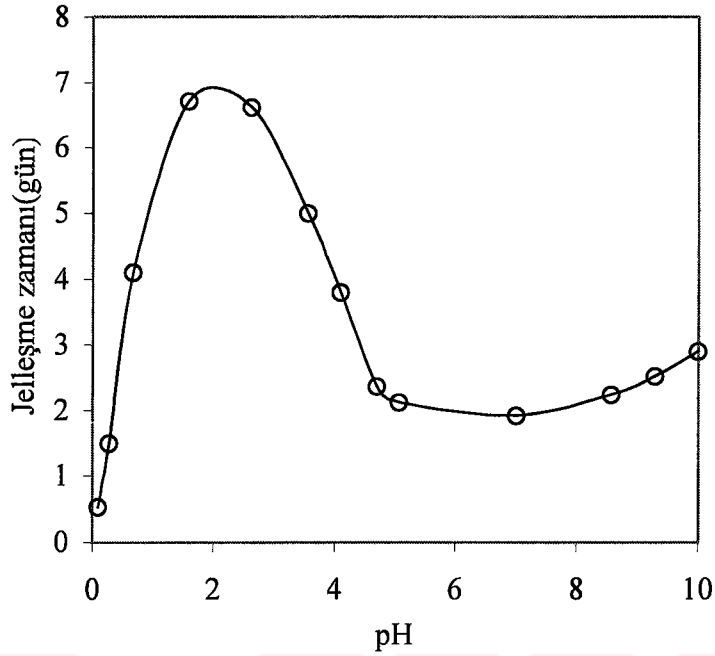
edilecek olan ürünün saflığını, spesifik yüzey alanı ve spesifik gözenek hacmi değerini etkileyecektir.

*Üçüncü aşama ise elde edilen jelin fiziksel olarak istenilen özellikleri kazanması amacı ile yapılan olgunlaştırma aşamasıdır. Bu aşamada pH 11 de başlayan jelleşme işleminde, süzütünün pH'ı elde edilen silikajelin yüzey alanı, gözenek hacmi gibi özelliklerine etki eder. Ayrıca bu özelliklerin kromatografide kullanılacak olan bir adsorban için son derece önemli olduğu unutulmamalıdır. Bu çalışmada ATDT-I'in jelleştirilmesinde olgunlaştırma pH'ı değeri 2 olarak alınmıştır. Elde edilecek olan ürünün özelliklerine etki eden diğer bir faktör ise bekletme zamanı olup bu çalışma için 1 gün alınmıştır.*

Bu çalışmada, NaOH ile yapılan diğer iki uygulama, FKDT-I ile yapılmıştır. Bunlardan birincisi, 2.3.2.7 de verilen yöntemle göre, FKDT-I'in 6 M NaOH çözeltisi ile, ATDT-I'in NaOH ile modifikasyonundakine benzer olarak önce çözünebilir silikatlara dönüştürülmüş, sonra hacimce 1/1 oranında seyreltilmiş HCl çözeltisi ile jelleştirme işlemi yapılmış ve elde edilen süspansiyon, pH 2 de 1 gün bekletilmiştir. 2.3.2.8 de verilen yöntemle göre yapılan diğer çalışmada ise, FKDT-I'den başlanarak yine 6 M NaOH ile çözünebilir silikatlara dönüştürülmüş, sonra hacimce 1/1 oranında seyreltilmiş HCl ile olgunlaştırma pH'ı 9 olacak şekilde ayarlanıp 1 gün bekletilmiştir.

Monosilik asitin yoğunluğunu pH'ın etkilediği, ayrıca jelleşme zamanında pH ile değiştiği bilinmektedir. Şekil 4.2 de verilen grafik incelendiğinde, pH=2 de, silika solun jelleşmeye karşı çok kararlı olduğu 2 den farklı pH'larda jelleşme zamanının azaldığı, pH>8 iken, jelleşme zamanının artmaya başladığı görülmektedir. pH ~ 2 iken maksimum jelleşme zamanı yaklaşık 7 gündür [11]. Modifiye perlit ile yapılan denemelerde farklı pH değerlerine karşı jelleşme zamanı arasında çizilen grafikte; pH=2 de ve pH=6 da 1 gün bekletmeyle elde edilen ürünlerde, maksimum metilen mavisi adsorbsiyonu görülmüştür [11]. Bu sonuç, elde edilen ürünün fiziksel özelliklerinin kromatografik açıdan uygun olması anlamına gelmektedir.





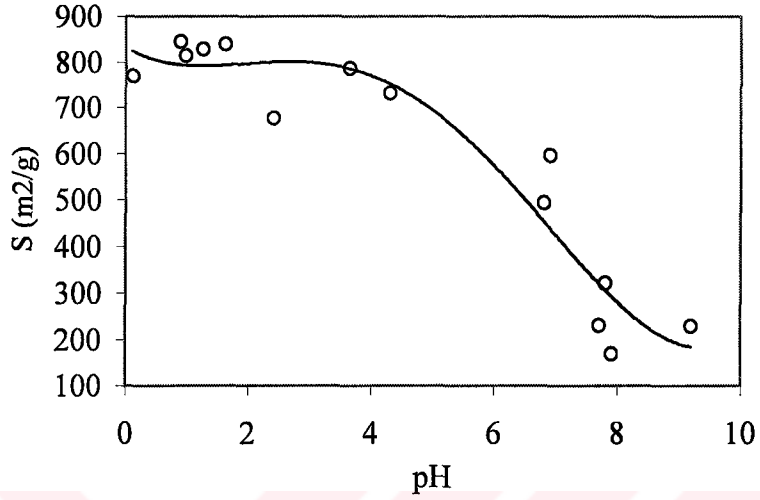
Şekil 4.2 pH ın fonksiyonu olarak silika solün jelleşme zamanı.

Silikajel oluşumunda olgunlaştırma pH'ı ile spesifik yüzey alanının değişimi ile ilgili deneysel veriler ve olgunlaştırma pH'ı ile toplam kondenzasyon zamanının SiO<sub>2</sub> yapısını önemli derecede etkilediğini göstermektedir [11].

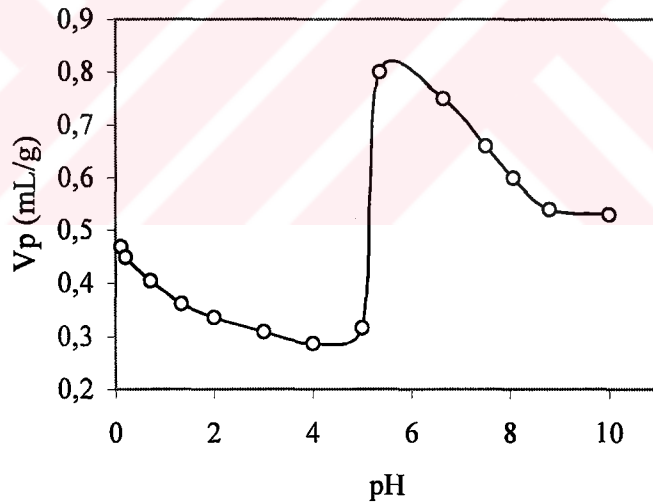
ATDT-I ve FKDT-II'nin 6M NaOH ile yapılan modifikasyonu çalışmalarında kararlı yapıda jel, en iyi pH 2 de olduğu için olgunlaştırma pH'ı olarak bu değer tercih edilmiştir. pH 2 de en uygun jelleşme zamanı Şekil 4.2 de de görüldüğü gibi 7 gündür. Fakat 1 gün bekletmede elde edilen jelin özelliklerinin, 7 gün bekletmede elde edilen jelin özelliklerinden çok farklı olmaması gerekçesiyle [11] zaman kaybını engellemek amacıyla olgunlaştırma zamanı 1 gün olarak kabul edilmiştir. Karakaş ve Yüksel'in perlit ile yaptığı metilen mavisi adsorbsiyonu ile ilgili çalışma, olgunlaştırma pH'nın 2, zamanın ise 1 gün olması kabulünü desteklemektedir.

Olgunlaşma pH'ı ile spesifik yüzey alanın değişimi Şekil 4.3 de, olgunlaştırma pH ile gözenek hacminin değişimi arasındaki ilişki Şekil 4.4 de görülmektedir [11]. Buna göre pH>5 değerlerinde spesifik yüzey alanı azalırken, gözenek hacminin arttığı görülmektedir. Bu nedenle FKDT-I den başlanarak pH 9 da

yapılan jel olgunlaştırma işlemi ile elde edilen ürün bu açıdan tercih edilmemiştir. Kromatografik uygulamalarda kullanılacak olan bir adsorbanın yüzey alanının büyük, gözenek hacminin ise küçük olması tercihidir.



Şekil 4.3 Oluşum pH'ı ile spesifik yüzey alanının değişimi.



Şekil 4.4 Oluşum pH'ı ile gözenek hacminin değişimi.

Sulu çözelti sisteminde ortam pH'na bağlı olarak  $Fe^{3+}$  iyonu  $Fe(OH)_3$  şeklinde kolloidal olarak çökeler.  $Fe(OH)_3$  için  $k_{sp}$  değeri  $4 \times 10^{-38}$  olup  $Fe(OH)_3$ 'ün  $0.01M$   $Fe^{3+}$  bulunan bir çözeltide çökmeye başlayacağı en büyük pH değeri 2.2 dir. Bu  $pH > 2.2$  değerlerinde jelde  $Fe(OH)_3$ 'ün kalması demektir. Bu sonuçta, diyatome toprağı ile yapılan çalışmalarda kromatografik amaçlı adsorban elde ederken,  $pH < 2.2$

tercih edilmesi gerekliliği ortaya koymakta olup, bu çalışmada olgunlaştırma pH'nın 2 olması kabulünü desteklemektedir.

## 4.2 Mikroskobik analiz

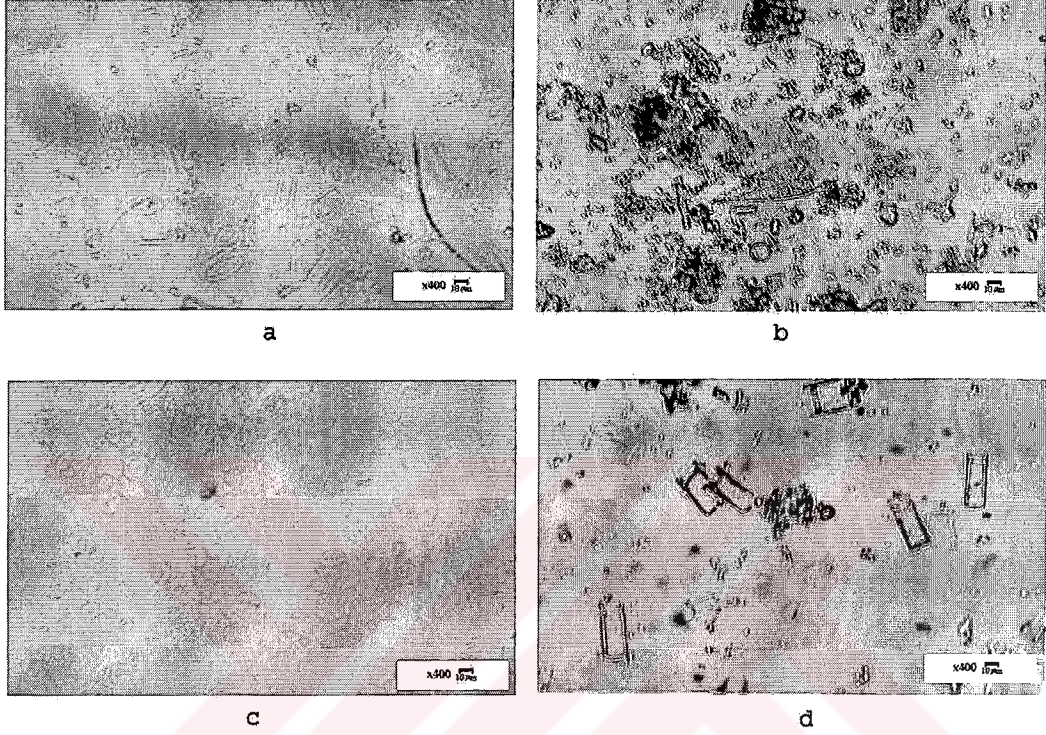
### 4.2.1 Işık Mikroskobu Görüntüleri

Doğada diyatome toprağı ile benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip mineraller (perlit gibi) bulunmaktadır. Diyatome toprağını bu minerallerden ayıran tek spesifik özellik mikroskobik görüntülerdir. Bu nedenle bir toprak örneğinin diyatome toprağı olup olmadığını belirlemek için mikroskobik analiz yapılması zorunludur.

Diyatome kabuklarının mikroskobik görüntüleri, ilgi çekici ve süslü manzara görüntüsünde yapılar olup, bazı diyatome türlerinin küresel görünümde '*sentrik*', bazılarının ise kaleme benzeyen '*pennat*' görünümde oldukları bilinmektedir [3-6]. Işık mikroskobu ile görüntüleri alınmış bazı diyatome türlerinin görüntüleri EK A da verilmiştir. Diyatome kabukları işık mikroskobu ile 200 ve daha büyük büyütmeler ile görüntülenebilmekte, diyatomenin şekli ve biyolojik açıdan cinsi belirlenebilmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri ile diyatomenin şekli ve cinsi yanında türü de belirlenebilmektedir. Buna bağlı olarak, herhangi bir örneğin diyatome toprağı olup olmadığını belirlemek ve diyatome toprağı ya da diyatomit ile yapılacak herhangi bir işlem sonrasında yapısal değişimin olup olmadığı, işık mikroskobu ya da SEM görüntüleri ile ortaya konulabilir.

Bu alışmada Türkiye'nin Afyon-Tınaztepe, Kayseri-Erkilet, Kütahya-Alayunt ve Ankara-Kızılcahamam bölgelerinden alınan diyatome toprağı örneklerinin 400 büyütme ile alınmış işık mikroskobu görüntüleri şekil 3.1-4 de, ayrıca şekil 4.5 de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. şekil 3.1-4 incelendiğinde, her bölgenin örneğindeki diyatome şekilleri farklıdır. Diyatomelerin ilkel zamanlarda yaşayan canlılar olması ve biyolojik açıdan cins ve tür zenginliliğinden Bölüm 1.1 de bahsedilmişti. Diyatome cinslerinin yaşam şartları açısından kendine özgü seçici davranmaları nedeniyle bölge değiştiğinde, diyatome cins ve türünde, dolayısıyla

mikroskopik görüntülerde farklılığın olması normaldir. Bu farklılık, Amerika'daki John Manville firması tarafından Celite 545 ve Celite 535 ismi ile satılan ticari ürünlere ait Şekil 3. 10-11 de de görülmekte olup bölgesel farklılığa bağlı olarak diyatome cinsinin değişiminin doğal olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.5 Türkiyenin bazı bölgelerinden alınmış diyatome toprağı örnekleri (a) Afyon-Tınaztepe, (b) Kütahya-Alayunt, (c) Kayseri-Erkilet, (d) Ankara-Kızılcahamam.

Literatürde yapılmış modifikasyon çalışmalarında, diyatome cinsi ve türü yerine şeklinin (pennat yada sentrik tipli) belirtilmesinin yeterli olduğu görülmektedir [10]. Bu nedenle diyatome toprağı ile ilgili yapılacak kimyasal çalışmalarda, diyatome cins ve türünden daha çok diyatome kabuklarının şekillerinin bilinmesi yeterlidir. Bu ise ışık mikroskobu ile 200 ve daha büyük büyütme ile alınan görüntülerde belirlenebilmektedir.

Afyon-Tınaztepe bölgesinden alınan diyatome toprağı örneklerinin, 400 büyütme ile alınmış ışık mikroskobu görüntüsü, Şekil 3.1 de verilmiştir. Şekil de görüldüğü gibi pennat şekilli diyatome beliren bir şekilde görülmektedir.

ATDT'den başlanarak 2.3.2.4 de verilen yönteme göre elde edilen ATDT-I ve ATDT-II'in ışık mikroskopu görüntüleri Şekil 3.5,6 da verilmiştir. Şekil 3.1 ile Şekil 3.5,6 incelendiğinde, ATDT'nin mikroskopik görüntüsündeki pennat Şekilli diyatomelerin, Şekil 3.5 de verilen ATDT-I'in mikroskopik görüntüsünde de olduğu görülmektedir. Bu sonuç 3M HCl'in ATDT yapısındaki diyatome kabuklarının Őekillerini değiştirmediği göstermektedir. Bunun yanında ATDT-I'den elde edilen ATDT-II'nin Şekil 3.6 verilen mikroskopik görüntüsünde, diyatome kabuklarına özgü Şekillerin tamamen kaybolduğu ve yapının değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, NaOH ile yapılan işlemlerde yapının kimyasal olarak değiştiğinin, HCl ile modifikasyonda ise değişmediğinin göstergesidir. Bu sonuçlar Şekil 3.14-16 daki SEM görüntülerinde de net bir Şekilde görülmektedir.

ATDT'nın 900-1000 °C de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile flaks kalsinasyonuyla elde edilen FKDT'nın ışık mikroskopu görüntüsü Şekil 3.7 de, 2.3.2.6 daki yönteme göre elde edilen FKDT-I'in görüntüsü Şekil 3.8 de ve 2.3.6.7 deki yönteme göre elde edilen FKDT-II'nin ışık mikroskopu görüntüsü ise Şekil 3.9 da verilmiştir. Şekil 3.1 de verilen ATDT'nin mikroskopik görüntüsü FKDT ve FKDT-I'in mikroskopik görüntüleri ile karşılaştırıldığında pennat Şekilli diyatomelerin, Şekil 3.7,8 de değişmediği görülmektedir. Bu sonuç flaks kalsine işleminin ve 3 M HCl ile kaynatma işleminin diyatome kabuklarının Őekillerini değiştirmediğini göstermektedir. Bunun yanında, FKDT-II'nin Şekil 3.9 verilen görüntüsünde, diyatome kabuklarına özgü Şekillerin tamamen kaybolduğu ve yapının değiştiği görülmektedir.

Sonuç olarak, ATDT'den başlanarak elde edilen ATDT-I, FKDT ve FKDT-I de diyatome Şekilleri değişmez iken ATDT-II ve FKDT-II de diyatome Şekillerinin tamamen değiştiği grlmştir. Bu sonuç, diyatome kabuklarını oluşturan SiO<sub>2</sub> rgsnn derişik HCl'ten soğuk ve sıcak ortamda kimyasal olarak etkilemezken derişik ve sıcak NaOH ile çözünebilir silikatlara dönüştüğünü bu nedenle de diyatome kabuklarının Şekillerinin değiştiğini göstermektedir.

John Manville firması tarafından endüstriyel uygulamalarda filtre yardımcısı olarak kullanılmak amacıyla üretilmiş Celite 545 ve Celite 535 isimli ürünlerin

mikroskobik görüntüleri Şekil 3.10,11 de verilmiştir. Şekil 3.10 da verilen Celite 545'in sentrik tipli diyatome kabukları, Şekil 3.11 de verilen Celite 535'in ise pennat tipli diyatome kabukları içerdikleri görülmektedir. Flaks kalsinasyon ile elde edilen Celite 545 te diyatome şekillerinin olması benzer yöntemle elde edilen FKDT'nin mikroskobik görüntüsünün doğruluğunu desteklemektedir.

TLC uygulamaları için kullanılan Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın mikroskobik görüntüleri Şekil 3.12,13 de verilmiştir. Şekil 3.12,13 incelendiğinde, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'in çözünebilir silikatların jelleştirilmesiyle elde edilen ürünler olup [16] görüntülerinde diyatome şekilleri yoktur. Oysa Celite ve ATDT'nin mikroskobik görüntülerinde diyatomelere özgü şekiller vardır. Bu sonuç doğal toprak ya da endüstriyel uygulamalar için üretilmiş bir örneğin, diyatome toprağı veya diyatomit olup olmadığını ışık mikroskobu görüntüleri ile belirlenebileceğini açıkça göstermektedir.

#### 4.2.2 SEM Görüntüleri

ATDT ve modifikasyonu ile elde edilen ATDT-I, ATDT-II , FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri Şekil 3.14-19 da verilmiştir.

Şekil 3.14,15 de verilen ATDT ve ATDT-I'in görüntüleri karşılaştırıldığında, diyatomelere özgü mikroskobik görüntülerde makro boyutta değişme olmadığı, fakat FKDT-I'in gözenek çapında büyüme ve taneciklerde kırılmanın arttığı görülmektedir. ATDT ve ATDT-I'in SEM görüntüleri Şekil 3.16 da verilen ATDT-II'nin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında diyatomelere özgü yapının, tamamen değiştiği ve yeni özellikte çok küçük çaplı boncuğa benzer şekillere dönüştüğü görülmektedir.

Benzer şekilde ATDT ve flaks kalsinasyonu ile elde edilen FKDT ve FKDT-I'in Şekil 3.17,18 de verilen 10000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, makro boyutta diyatomelere özgü şekillerin değişmemekle birlikte ATDT'nin doğal ilgi çekici görüntüsünde bozulma olduğu ve yüzey

özelliklerinin değiştiği görölmektedir. Ayrıca ATDT ve FKDT ile FKDT-I'in görüntülerinde gözenek çapı değişimi incelendiğinde, FKDT-I de FKDT'na göre gözenek çapının ve kırılmaların belirgin bir şekilde arttığı açık bir şekilde görölmektedir. ATDT'da kimyasal içeriğinde SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O CaO, MgO gibi bileşikler bulunmaktadır. SiO<sub>2</sub> haricindeki bileşenlerin asitle kaynatma işlemi ile büyük oranda çözünebilir tuzlar olarak süzüntüye geçer. Buna göre ATDT'den elde edilen ATDT-I'in SEM görüntülerinde gözeneklerin boşalmış olması nedeniyle gözenek çapındaki değişim doğaldır. Benzer şekilde ATDT'nın 900-1000 °C de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile flaks kalsinasyonu ile elde edilmiş olan FKDT'de organik maddelerin ve SiO<sub>2</sub> dışındaki inorganik tuzların uzaklaşması nedeniyle SEM görüntülerinde, kırılmaların ve gözenek çapının artması gibi yüzey özelliklerindeki değişim doğaldır.

şekil 4.6,7 de ATDT, FKDT, FKDT-I ile FKDT-II'nin SEM görüntüsü karşılaştırıldığında, FKDT-I'den FKDT-II'e modifikasyonla diyatome şekillerinin tamamen değiştiği görölmektedir.

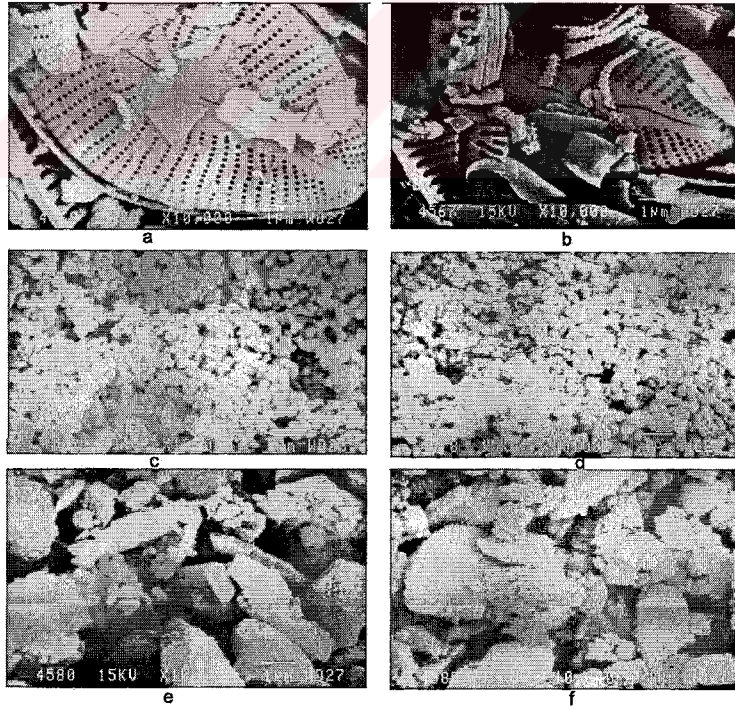
ATDT-II ile, FKDT-II'nin aynı büyütme ile alınan SEM görüntüleri son derece benzerdir. Bu, 6 M NaOH ile modifikasyon çalışmalarında çözünebilir silikatlara dönüştürölmüş diyatome toprağının jelleştirilmesi işleminin benzer olmasının sonucu olup her iki yolla da birbirine yakın özellikte ürün elde edilebileceğini göstermektedir.

Diyatomelerin büyüklükleri cins ve türlerine göre değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle, John Manville firması tarafından flaks kalsinasyon ile elde edilmiş Celite 545'in şekil 3.20 de verilen görüntüsü 2500 büyütme ile, Celite 535'in şekil 3.21 de verilen 10000 büyütme ile ATDT ve modifikasyon ürünlerindeki ise 10000 büyütme ile alınmıştır.

Celite 545 sentrik tipli, Celite 535 ve FKDT ise pennat tipli fakat farklı diyatome cinsi içermektedir. Fakat her üçü de flaks kalsine işlemi ile modifiye edilmiş ürünler olduğundan yüzey görüntülerindeki benzerlik ilgi çekicidir. Bu sonuç aynı işlemin uygulandığı diyatome toprağı örneklerinde yüzey özelliklerindeki

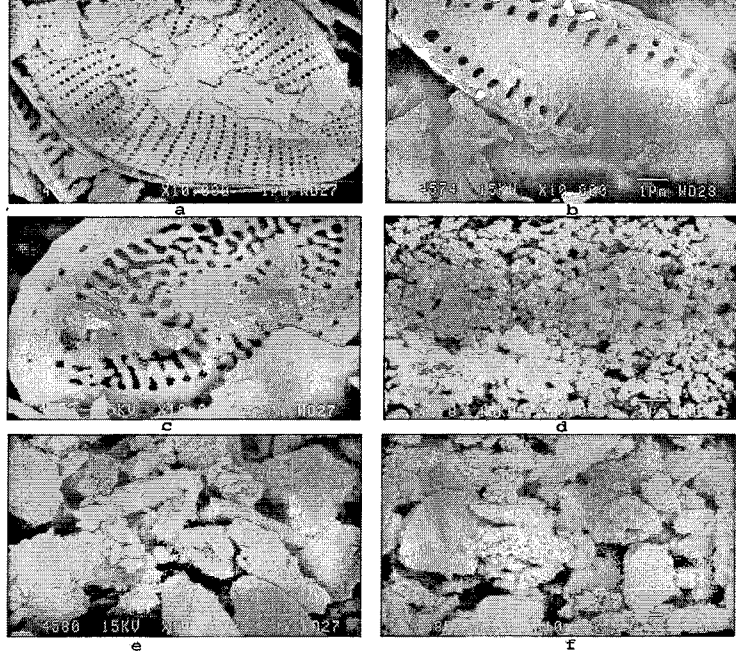
değişmenin diyatome toprağının alındığı bölgeye ve içerdiği diyatome cinsine bağlı olmadığını ortaya koymaktadır. Celite 545, Celite 535 ve FKDT'nin diyatome şekillerinin farklı olması alındıkları bölgelerin farklı olmasına dayanmaktadır.

Şekil 3.16 da verilen ATDT-II'nin ve Şekil 3.19 deki FKDT-II'nin SEM görüntüsü Si-60GF<sub>254</sub> ile Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin Şekil 3.22,23 de verilen görüntüleri ile karşılaştırıldığında, FKDT-II ve ATDT-II'nin görüntülerinde birim taneciklerin daha simetrik ve daha küçük yapıları boncuklar şeklinde görüldüğü, silikajel örneklerinde ise tanecik boyutunun daha büyük ve simetrik olmayan bir tanecik dağılımı görülmektedir. ATDT-II ve FKDT-II'nin bu eş boyutluluğu kromatografide aranan özellik olup, ATDT-II ve FKDT-II'nin, Si-60GF<sub>254</sub> ile Si-60HF<sub>254+366</sub> örneklerine olan bir üstünlüğüdür. ATDT, ATDT-I, ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin karşılaştırma amaçlı bir görüntüsü Şekil 4.6 da, ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub> karşılaştırılmalı görüntüsü Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.6 ATDT, ATDT-I, ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin karşılaştırma amaçlı bir görüntüleri. (a) ATDT, (b) ATDT-I, (c) ATDT-II, (d) FKDT-II, (e) Si-60GF<sub>254</sub> ve (f) Si-60HF<sub>254+366</sub>.





Şekil 4.7 ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin karşılaştırılmalı görüntüleri. (a) ATDT, (b) FKDT, (c) FKDT-I, (d) FKDT-II, (e) Si-60GF<sub>254</sub>, (f) Si-60HF<sub>254+366</sub>

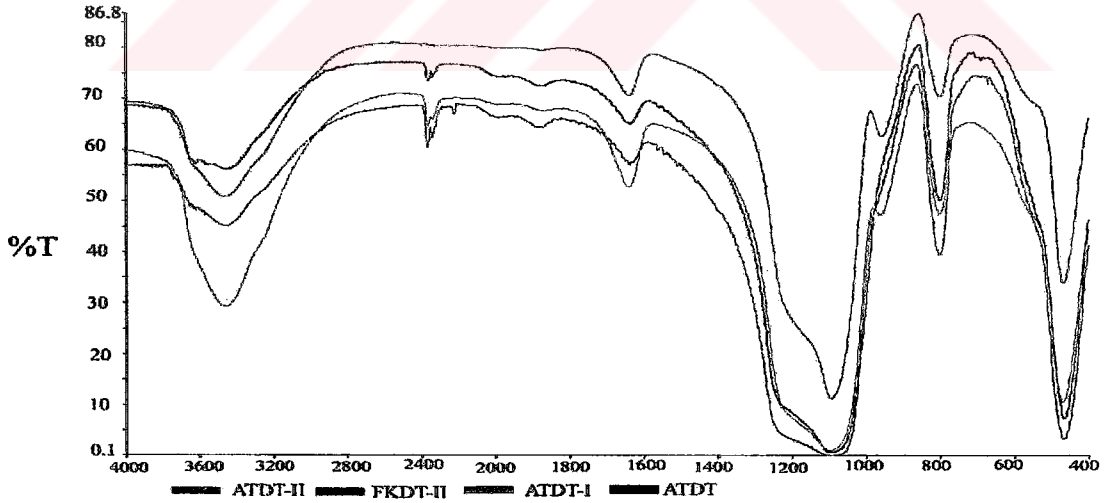
### 4.3 IR Spektrumları

Diyatome toprağında hidratlaşmış amorf SiO<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O yapısı gereği silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), grupları bulunmaktadır. 3695 ve 3400 cm<sup>-1</sup> deki bandlar serbest yüzey silanol gruplarının O-H bağı titreşimine, 1101 ve 1031cm<sup>-1</sup> deki kuvvetli ve geniş bandlar ise siloksan gruplarının Si-O-Si bağı gerilme titreşimlerine ve 912 cm<sup>-1</sup> deki band silanol gruplarının Si-OH bağı gerilme titreşimlerine aittir [10].

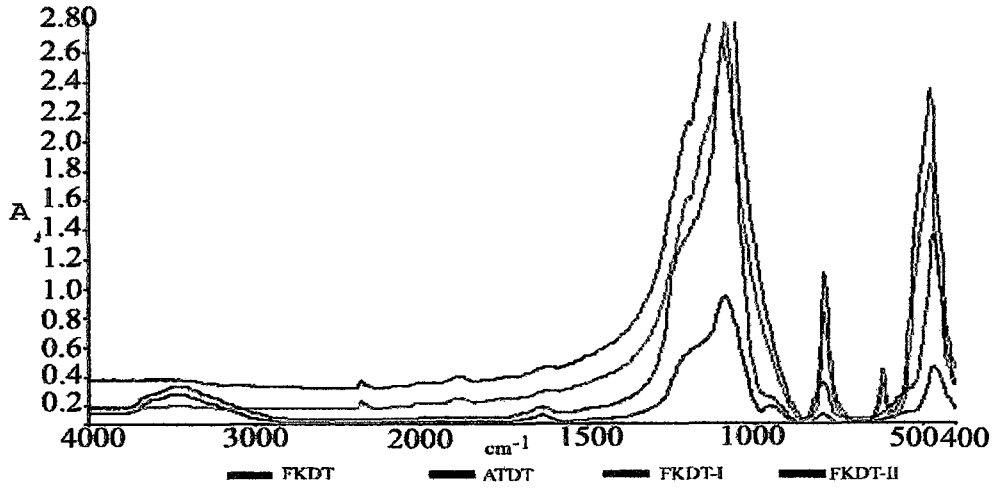
ATDT, ATDT-I, ATDT-II, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Celite 545, Celite 535, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin KBr ile kütlece %1 lik karışımlarından hazırlanmış olan pelletlerinden elde edilen dalga sayısı-transmitans arasındaki IR spektrumları Şekil 3.24-33 de verilmiştir. Bu spektrumlardan yararlanılarak ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin dalga sayısı-transmitans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları Şekil 4.8 de dalga sayısı-absorbans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları ise 4.9 da verilmiştir. IR spektrumlarında 3600-3400 cm<sup>-1</sup> arasındaki O-

H bağı titreşimine ait bandın A değerleri Çizelge 3.1 de verilmiştir. Şekil 3.24-33 incelendiğinde SiO-H, Si-O ve Si-O-Si bağı titreşimine ait olan sırasıyla 3695-3400  $\text{cm}^{-1}$ , 1101-1031  $\text{cm}^{-1}$  ve 912  $\text{cm}^{-1}$  deki bandlarında nitel açıdan değişme olmamaktadır.

Şekil 4.8,9 nicel açıdan incelendiğinde, ATDT'den elde edilen ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin spektrumunda fonksiyonel grupları ifade eden dalga sayılarında değişiklik olmamakla birlikte,, O-H bağı titreşimine ait bandın A değerinde değişme görülmektedir. Çizelge 3.1'deki verilere göre KBr de hazırlanan % 1 lik karışımlarında ATDT için 0.236, ATDT-I için 0.343, ATDT-II için 0.447, FKDT-II için 0.395 olarak bulunmuştur. Maddelerin A değerleri incelendiğinde, ATDT'ye göre ATDT-I ve ATDT-II'nin A değeri daha büyüktür. A değerinin daha büyük olması, birim kütlesi başına düşen OH grubu sayısının da daha çok olması demektir. ATDT'na göre FKDT-II'nin A değerinin de büyük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak HCl ve NaOH ile yapılan işlemlerde elde edilen ürünlerin IR spektrumlarında, nitel açıdan değişme olmamakla birlikte, A değerindeki değişme modifikasyonun göstergesidir.

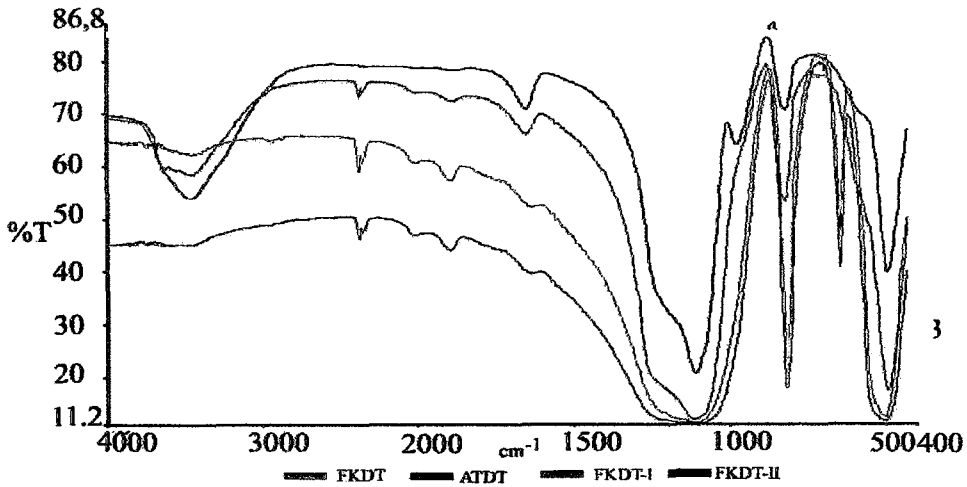


Şekil 4.8 ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

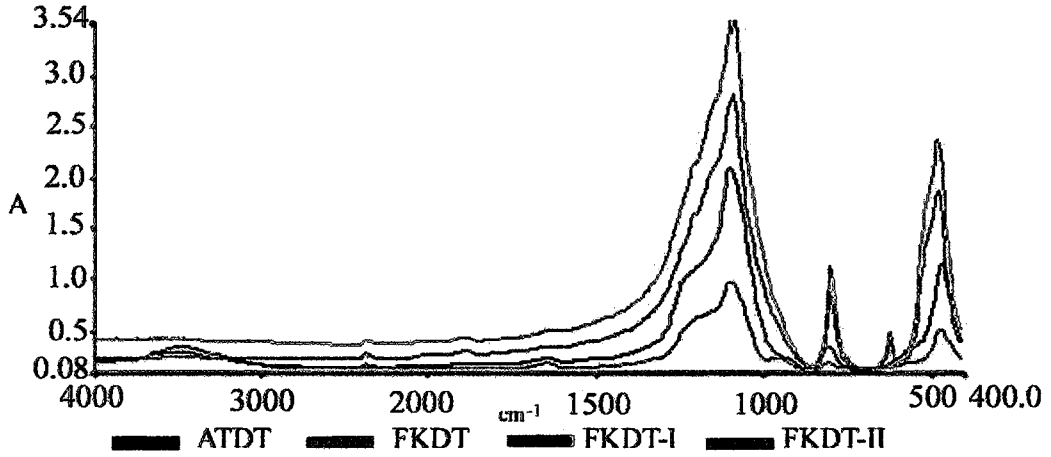


Şekil 4.9 ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve FKDT-II'nin absorbans (A) değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin dalga sayısı-transmitans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları Şekil 4.10 da, dalga sayısı-absorbans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları ise 4.11 de verilmiştir. Şekil 4.10,11 incelendiğinde, ATDT'den elde edilen FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin spektrumunda fonksiyonel grupları ifade eden dalga sayılarında değişiklik olmamakla birlikte, O-H bağı titreşimine ait bandın A değerinde değişme görülmektedir. Çizelge 3.1'deki verilere göre KBr de hazırlanan % 1 lik karışımlarında ATDT için 0.236, FKDT için 0.182, FKDT-I 0.267, ATDT-II için 0.447, FKDT-II için 0.395 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10 ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.11 ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin A değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

Spektrumlardan 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki O-H bağı titreşimine ait bandın A değerleri incelendiğinde, ATDT'den elde edilen FKDT ve FKDT-I'in absorbands değeri ATDT'ninkinden daha küçüktür. FKDT-II'nin O-H bağı titreşimine ait bandın A değeri ise, ATDT, FKDT ve FKDT-I'nin absorbandsından daha büyük değere sahiptir. O-H bağı titreşimine ait bandın absorbands değerindeki artış, aynı zamanda birim kütle başına OH grubu sayısının da artması demektir. Bu değişim modifikasyon açısından irdelendiğinde yapının modifiye olduğunun da kanıtıdır.

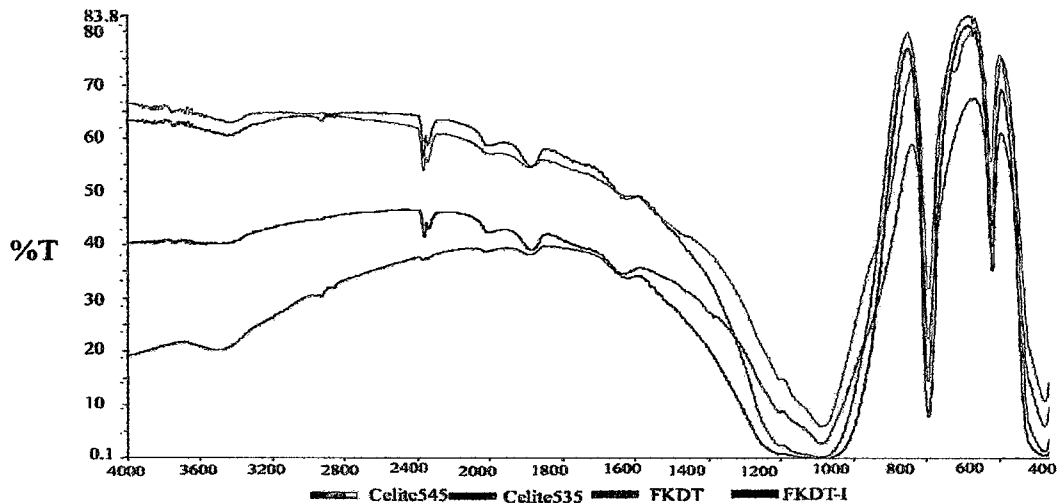
ATDT'den elde edilen ATDT-I de  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dışındaki maddeler, HCl ile kaynatma işlemi nedeniyle büyük oranda uzaklaşır. Bu nedenle  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  % si ve sonuç olarak da 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  deki O-H bağı titreşimine ait bandın absorbands değeri artmakta olup buda HCl ile yapılan işlemle yapısal değişimin olduğunu göstermektedir. Fakat bu bilgi SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, diyatome kabuklarındaki değişimin olmaması,  $\text{SiO}_2$  dışındaki maddelerin uzaklaşmasından dolayı, 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  deki bandın absorbands değerinde artma olmaktadır.

ATDT'den elde edilen FKDT'de ısı etkisiyle, yüzeye bağlı OH grupları büyük oranda uzaklaşır ve bu nedenle absorbands değeri ATDT'nin absorbandsına göre oldukça küçüktür. FKDT-I'in absorbands değeri FKDT'nin absorbandsı ile

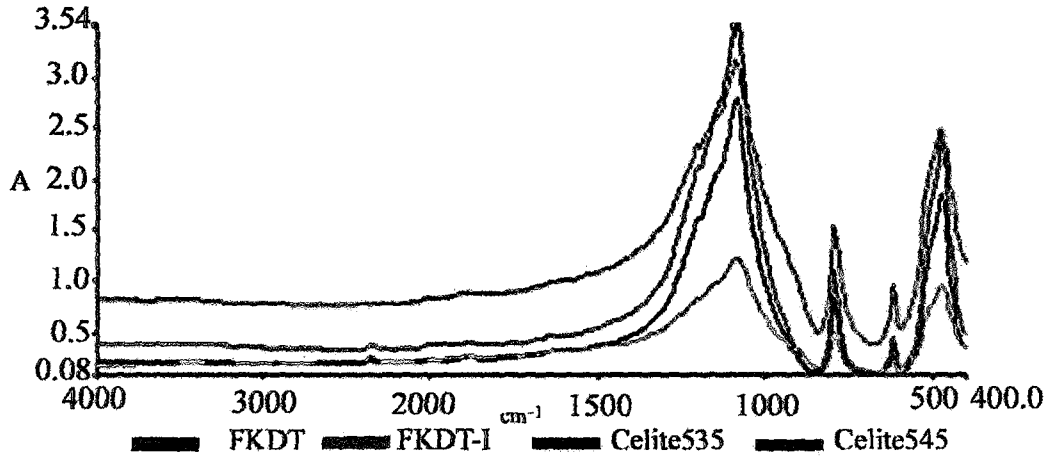
karşılaştırıldığında, FKDT-I'in absorbanası daha büyüktür. Bu, FKDT'nin %10'luk süspansiyonunun pH'ı 10 iken, FKDT-I'in %10 luk süspansiyonunun pH'ı 6.5-7 olmasına bağlı olarak açıklanır. Bu durum, FKDT-I için pH 7 iken muhtemel SiO<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O yapısındaki SiO-H grubundaki asidik hidrojenin, pH 10 da SiO-Na yapısına dönüşmesinin sonucudur.

ATDT elde edilen FKDT ve FKDT-I ile John Manville firması tarafından üretilen Celite 545 ve Celite 535'in dalga sayısı-transmitans arasındaki karşılaştırmalı IR spektrumları Şekil 4.12 de, dalga sayısı-absorbans arasındaki karşılaştırmalı IR spektrumları ise Şekil 4.13 de verilmiştir. Şekil 4.12,13 incelendiğinde, ATDT'den flaks kalsinasyonla elde edilen FKDT, FKDT-I, Celite 545 ve Celite 535'in IR spektrumlarında fonksiyonel grupları ifade eden dalga sayılarında değişiklik olmamakla birlikte, O-H bağı titreşimine ait bandın A değerinde farklılık görülmektedir. Çizelge 3.1'deki verilere göre KBr de hazırlanan % 1 lik karışımlarında ATDT için 0.236, FKDT için 0.182, FKDT-I 0.267, Celite 545 için 0.169, Celite 535 için ise 0.175 olarak bulunmuştur.

FKDT'nin absorbanas değerinin ATDT'nin absorbanas değerinden küçük olması yanında, Celite 545 ve Celite 535 gibi diyatome toprağının flaks kalsinasyonu ile elde edilen endüstriyel ürünlerinde, absorbanas değerlerinin doğal diyatome toprağı olan ATDT'nin absorbanas değerinden küçük olması flaks kalsine işlemi sonucunda elde edilen FKDT için bu değerin doğruluğunu desteklemektedir.

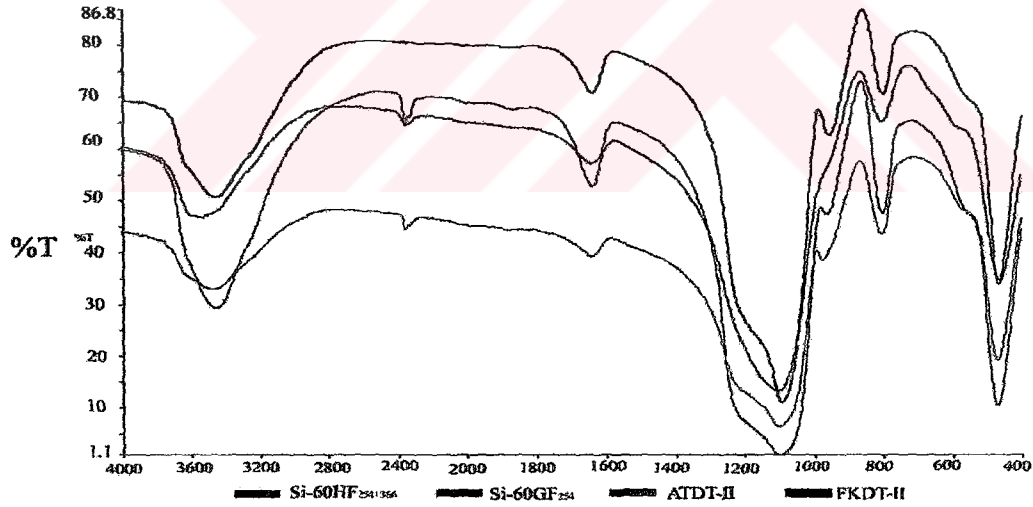


Şekil 4.12 FKDT, FKDT-I, Celite 545 ve Celite 535'in 4000-400 cm<sup>-1</sup> % T değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

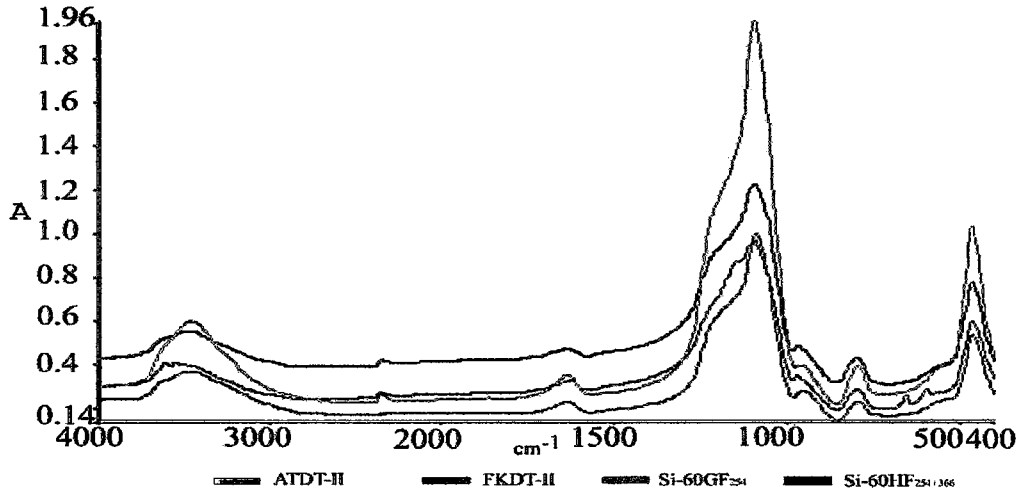


Şekil 4.13 FKDT,FKDT-I, Celite 545 ve Celite 535'in A değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

ATDT-II, FKDT-II Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın dalga sayısı-transmitans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları Şekil 4.14 de dalga sayısı-absorbans arasındaki karşılaştırılmalı IR spektrumları ise Şekil 4.15 de verilmiştir.



Şekil 4.14 ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın % T değeri ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.15 ATDT-II, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın A değeri ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında alınmış IR spektrumlarının karşılaştırılması.

Şekil 4.14,15 incelendiğinde, ATDT'den başlanarak elde edilen ATDT-II ve FKDT-II'nin spektrumları ile Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın fonksiyonel grupları ifade eden dalga sayılarında değişiklik olmamakla birlikte, O-H bağı titreşimine ait bandın A değerinde farklılık görülmektedir. Çizelge 3.1'deki verilere göre KBr de hazırlanan % 1 lik karışımlarında ATDT için 0.236, ATDT-II için 0.447, FKDT-II için 0.395, Si-60GF<sub>254</sub> için 0.428 ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için ise 0.313 olarak bulunmuştur. FKDT-II için 3600-3400 cm<sup>-1</sup> arasındaki O-H bağı titreşiminin absorptans değeri Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'ün absorptans değerleri arasında bir büyüklüğe sahiptir. Bu sonuç, IR spektrumuna bağlı olarak, OH grubu yoğunluğu açısından, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> gibi, FKDT-II'nin de kromatografik amaçlı kullanılabilirliğini göstermektedir.

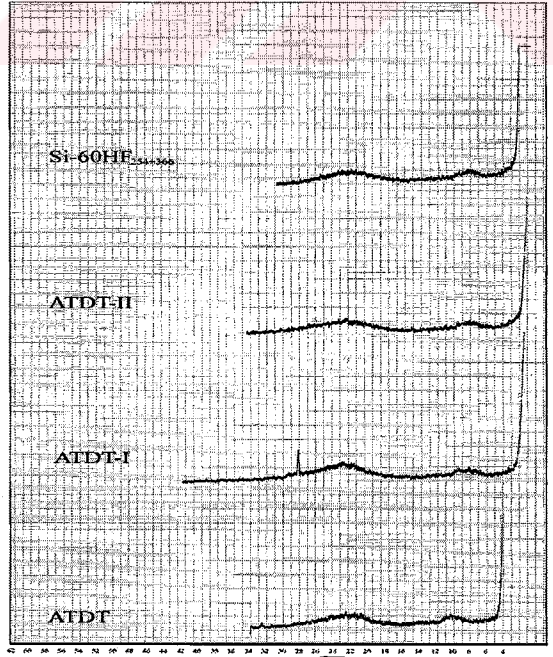
#### 4.4 XRD Desenleri

ATDT, ATDT-I, ATDT-II, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Celite 545, Celite 535, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın bağıl şiddet ve 2θ değeri arasındaki XRD desenleri 3.33-43 de verilmiştir. XRD taramaları ile elde edilen desenlerdeki belirgin piklerin 2θ ve d değerleri Çizelge 3.3 de, XRD referans kartlarına göre Kristobolit ve CaSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O belirgin pikleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve Si-HF<sub>254+366</sub>'nın karşılaştırılmalı XRD desenleri Şekil 4.16 de verilmiştir. ATDT-I'in NaOH ile modifikasyonu ile elde edilen ATDT-II ve Merck firması tarafından satılan Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin XRD desenlerine bakıldığında, amorf SiO<sub>2</sub>'ten oluştukları görülmektedir. ATDT-I'in XRD desenlerinde  $2\theta = 26,80$  ( $3,32 \text{ \AA}$ ) de görülen pik safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin XRD desenlerinin karşılaştırılmalı grafiği Şekil 4.17 de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, ATDT'nin amorf SiO<sub>2</sub> yapısı, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile flaks kalsine edilerek elde edilen FKDT ve FKDT'nin 3M HCl ile modifikasyonu ile elde edilen FKDT-I de amorf SiO<sub>2</sub> yanında, kristobolit kristaline dönüşüm olduğu görülmektedir. Ayrıca FKDT-I'in NaOH ile modifikasyonu ile elde edilen FKDT-II'nin tamamen amorf yapıda olduğu görülmektedir.

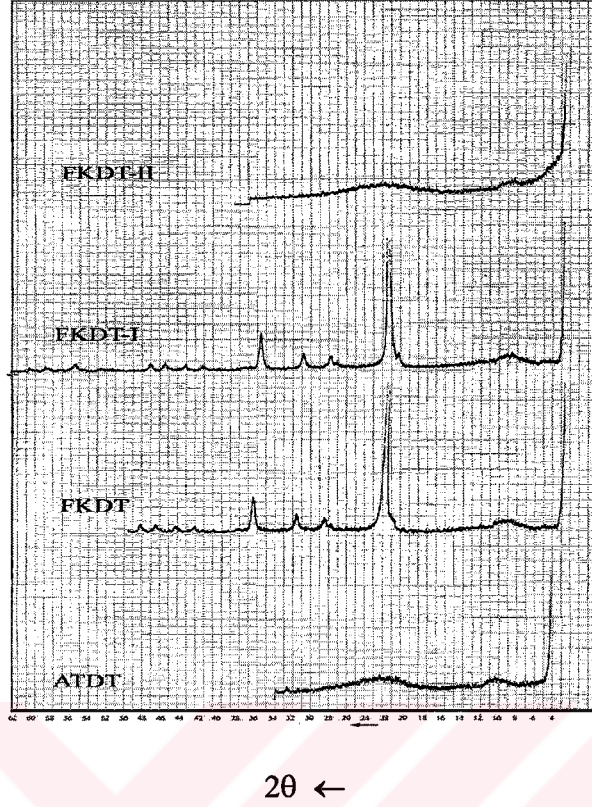
Doğal diyatome toprağı örneklerinin XRD analizlerinde, amorf SiO<sub>2</sub> yanında çok küçük miktarda kil ve kuvars safsızlıkları bulunmuştur [45]. Bu çalışmada kullanılan ATDT'nin yalnızca amorf yapıdan oluşması doğal olup, kristal safsızlıkların olmayışı, tek tip yapıdan oluşması, modifikasyon işlemlerinin daha kolay olacağına göstergesi olup, olumlu bir sonuçtur.



$2\theta \leftarrow$

Şekil 4.16 ATDT, ATDT-I, ATDT-II ve Si-HF<sub>254+366</sub>'nın karşılaştırılmalı XRD desenleri.





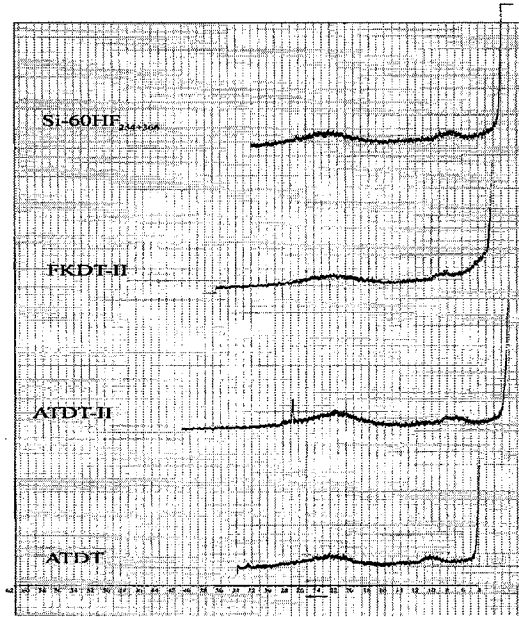
Şekil 4.17 ATDT, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin XRD desenlerinin karşılaştırılması.

ATDT-I'in yapısında safsızlık olarak bulunan kristal (kuvars) yapının NaOH ile modifikasyonunda elde edilen ATDT-II'nin amorf yapıya sahip olması safsızlıkların tamamen giderildiğini göstermektedir.

Doğal diyatome toprağı 900-1000<sup>0</sup>C da kalsine edildiğinde, % 10-30 oranında çoğunlukla kristobolite dönüşmektedir. Doğal diyatome toprağının kalsine edilmesi işlemi sırasında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi eritiş yapıcı maddelerin ilave edilmesiyle elde edilen ürün % 40-60 oranında kristobolit içermektedir [31]. Bu çalışmada ATDT'nin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile 900-1000<sup>0</sup>C de flaks kalsinasyonu ile elde edilen FKDT ve FKDT-I'in amorf SiO<sub>2</sub> yanında kristobolit kristalleri içermesi doğaldır. FKDT-I'nin NaOH ile modifikasyonu ile elde edilen FKDT-II de kristallerin tamamen amorf maddelere dönüşmesi, yapılan modifikasyon çalışmasının dikkatli ve yeterli oranlarda yapıldığını göstermektedir. XRD desenine göre de kromatografik açıdan uygun bir ürün oluştuğunu göstermektedir.

John Manville firması tarafından üretilen ve Şekil 3.40 da XRD desenleri verilen Celite 535 de amorf  $\text{SiO}_2$  yanında kristobolite ait pikler görülmektedir. Diyatome toprağının 600 °C üzerinde kalsinasyonu ya da flaks kalsinasyonunun sonucu olarak doğaldır. Şekil 3.41 de XRD desenleri verilen Celite 545 de, Celite 535'in XRD desenine ek olarak 30,1 (2,96A°)-27,6 (3,22 A°) de pik vermiştir. Bu pikler bu ürünlerin patentli katkı ürünleri olabilir. Diyatomitin farklı sıcaklıkta kalsinasyonu ya da alındıkları ilk diyatome toprağı kaynağından gelen kristal kirliliklerinin sonucu olabilir.

ATDT, ATDT-II, FKDT-II ve  $\text{Si-60HF}_{254+366}$ 'nin karşılaştırılmalı XRD desenleri Şekil 4.18 de verilmiştir. ATDT den başlanarak elde edilen ATDT-II ve FKDT-II nin XRD deseni  $\text{Si-60HF}_{254+366}$ 'nin ki ile karşılaştırıldığında her üç yapının da tamamen amorf olduğu görülmektedir. Merck firması tarafından TLC uygulamaları için üretilmiş olan  $\text{Si-60HF}_{254+366}$  ile aynı yapıya sahip olması ATDT-II ile FKDT-II'nin de kromatografik amaçlı kullanılabilirliğini desteklemektedir. Şekil 3.42 de XRD deseni verilen Silikajel 60GF<sub>254</sub>'deki 14.7(6.02 A°), 26.65(3.47 A°), 29.7 (3.00 A°), 32(2.79 A°) pik değerleri Çizelge 3.1 de verilen referans değerler ile karşılaştırıldığında bağlayıcı madde olarak ilave edilmiş  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'a ait olması, ATDT-II ile FKDT-II'nin kromatografik açıdan  $\text{Si-60GF}_{254}$  ile benzerliği nedeniyle kromatografik açıdan kullanılabilirliklerini desteklemektedir.



Şekil 4.18 ATDT, ATDT-II, FKDT-II ve  $\text{Si-60HF}_{254+366}$  XRD desenleri.

#### 4.5 XRF Analizleri

2.3.2.1-3 de verilen yöntemlerle yapılan, ATDT'nin HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifikasyon çalışmalarında XRF ile elde edilen nicel analiz verileri Çizelge 3.7-9 da verilmiştir. Bu çizelgelerde verilen SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % leri ile ilgili genel bir Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Daha önce HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in SiO<sub>2</sub>'e etkilediği yalnız Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O gibi oksitleri çözünebilir tuzlarına dönüştürdüğünden bahsedilmişti. ATDT'nin % SiO<sub>2</sub> değeri 87.26±1.39 den 3M HCl ile 1.5 saat yapılan kaynatmada ve daha büyük derişimdeki HCl çözeltileriyle yapılan kaynatmalarda 96.06±1.53 değerine artmakta, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % si ise <0.01 değerine azalmaktadır. Bu göstermektedir ki 3.0M'dan daha büyük derişimle kaynatma yapmanın SiO<sub>2</sub> % de değışim yaratmadığını göstermektedir. Fakat HCl ile modifikasyon çalışmalarında SiO<sub>2</sub> dışındaki maddelerin tamamen uzaklaştırılması amacıyla 3.0M HCl ile 3 saat kaynatma zamanı tercih edilmiştir. 3.0M HCl ile 3 saat kaynatma zamanı HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in 3.0M'lık derişimdeki çözeltileri ile 3 saat kaynatma zamanlarında elde edilen nicel analiz verileri ile karşılaştırıldığında anlamlı derecede bir fark görülmemektedir. Bu nedenle bu çalışmada asitle modifikasyon işlemlerinde 3.0M HCl ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemi tercih edilmiştir.

ATDT ve modifikasyon ürünleri gözenekli yapıda adsorban özellikte maddelerdir. Diyatome toprağı ve ürünlerinde, SiO<sub>2</sub> dışındaki maddeler, diyatome kabuklarındaki gözenekleri doldurarak, gözenek hacmini ve yüzey alanını küçültmektedir. Bu çalışmada asitle yapılan modifikasyon işleminde, SiO<sub>2</sub> dışındaki maddelerin uzaklaşması ile gözeneklerin boşalmasına ve yüzeyin temizlenerek gözenek hacmi ve yüzey alanının büyümesine neden olmaktadır. Bu, elde edilen ürünün adsorblama kapasitesinin artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.1 ATDT'nin HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile modifikasyon çalışmalarında elde edilen ürünlerin XRF analiz verileri.

Asit	M <sub>asit</sub> (mol/L)	t <sub>kaynatma</sub> (saat)	% SiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HCl	0.0	0.0	87.26±1.39	2.02
HCl	0.5	6.0	94.66±1.51	1.30
HCl	1.0	6.0	95.76±1.53	0.27
HCl	1.0	12.0	96.03±1.53	0.03
HCl	2.0	6.0	95.88±1.53	0.04
HCl	3.0	1.5	96.06±1.53	0.02
HCl	3.0	3.0	96.05±1.53	<0.01
HCl	3.0	6.0	96.02±1.53	<0.01
HCl	6.0	6.0	96.01±1.53	<0.01
HNO <sub>3</sub>	3.0	1.5	95.89±1.53	0.11
HNO <sub>3</sub>	3.0	3.0	95.97±1.53	0.08
HNO <sub>3</sub>	3.0	12.0	96.15±1.53	0.07
HNO <sub>3</sub>	6.0	3.0	96.18±1.53	<0.01
HNO <sub>3</sub>	6.0	12.0	96.22±1.53	<0.01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	3.0	96.02±1.53	<0.01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.0	3.0	96.07±1.53	<0.01

Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>, Celite 535, Celite 545 ve ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin XRF ile elde edilmiş SiO<sub>2</sub> % ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % değerleri Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>, Celite 535, Celite 545 ve ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilmiş ürünlerin bazı nicel analiz sonuçları.

Madde	% SiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ATDT	87.26±1.39	2.02
ATDT-I	96.05±1.53	<0.01
ATDT-II	96.15±1.53	<0.01
FKDT	89.91±1.43	1.72
FKDT-I	95.89±1.53	1.28
FKDT-II	97.42±1.55	0.14
Celite 545	89.00±1.42	0.46
Celite 535	92.40±1.47	1.83
Si-60GF <sub>254</sub>	85	<0.02
Si-60HF <sub>254+366</sub>	99	<0.02

Çizelge 4.2 incelendiğinde, ATDT, ATDT-I ve ATDT-II'nin SiO<sub>2</sub> % si sırasıyla 87.26±1.39, 96.05±1.53, 96.15±1.53 şeklinde değişmektedir. FKDT FKDT-

I ve FKDT-II'nin SiO<sub>2</sub> % si sırasıyla 89.91±1.43, 95.89±1.53 ve 97.42±1.55 şeklinde değişmektedir. ATDT'nin asitle ve ısıtma ile yapılan modifikasyonunda SiO<sub>2</sub> % si artarken Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % si azalması doğaldır ve pozitif bir sonuçtur.

Bu çalışmada diyatome toprağında SiO<sub>2</sub> dışındaki maddelerin miktarı ile modifikasyonda kullanılacak kimyasal maddenin miktarı ile orantılıdır. Yapılan modifikasyon işlemlerinde, SiO<sub>2</sub> % de artma, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % de azalması ise en çok istenen nicel analiz sonucudur. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % deki azalma diyatome kabuklarındaki gözeneklerin temizlenmesi, başka bir deyişle yüzey alanı ve gözenek hacminin büyümesi demektir. Kromatografik açıdan değerlendirildiğinde, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % sinin büyük olması, adsorbanın renginin kirli beyaz olmasına ve beneklerin yerlerini belirleme de problem yaratabilir. Ayrıca bileşenlerine ayrılacak örnekteki maddelerin tabaka ile kimyasal tepkime verme olasılığının da artması demektir ki bu nedenle % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'sinin küçük olması istenmektedir.

Ticari ürün olarak satılan Celite 535 ve Celite 545 SiO<sub>2</sub> % si sırasıyla 89.00±1.42, 92.40±1.47 şeklinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % si ise sırasıyla 1.83 ve 0.14 dir. FKDT'nin SiO<sub>2</sub> % si ile karşılaştırıldığında SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % lerinin birine çok yakın olması ve üçünün de diyatome toprağından elde edilmiş olması FKDT'nin de Celite 545 ve Celite 535 gibi kimyasal açıdan endüstride kullanılabilirliğinin göstergesidir.

Laboratuvar çalışmalarında analitik amaçlı filtre yardımcısı olarak modifiye diyatomit kullanılmaktadır. ATDT'nin ATDT-I'e dönüşmesiyle, SiO<sub>2</sub> % 96.05±1.53 değerine artması, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % sinin ise <0.01 değerine azalması ATDT-I'in analitik amaçlı filtre sistemleri için alternatif madde özelliği göstermesi demektir.

ATDT-II ve FKDT-II'nin nicel analiz sonuçları Merck firması tarafından TLC uygulamaları için satılan Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub>'ün Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % leri karşılaştırıldığında anlamlı düzeyde farklılık olmadığı görülmektedir. SiO<sub>2</sub> %'nin 87.26±1.39 dan 96.15±1.53 değerine yükselmesi ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % sinin 2.02 değerinden <0.01 değerlerine azalması son derece iyi sonuçlar olup, SiO<sub>2</sub> % si % 97.42±1.55 iken, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % si ise ticari silikajel örneklerindeki minimum değerine (Si-60GF<sub>254</sub>

için % <0.02 ) azalmıştır. Bu sonuca göre ATDT-II ve FKDT-II TLC uygulamalarında kullanılabilir madde özelliği göstermektedir.

#### 4.6 Tanecik Boyutu Analizi

ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için tanecik boyutu analizi yapılarak ortalama tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı ile ilgili toplu istatistiksel sonuçlar Çizelge 4.3 de verilmektedir.

Çizelge 4.3 FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> tanecik boyutu analizi değerleri.

Adsorban	D[4,3] µm	D[v,0.1] µm	D[3,2] µm	D[v,0.5] µm	D[v,0.97] µm	Span
ATDT	15.60	2.37	4.37	6.71	111.43	2.974
FKDT	8,22	3.19	5.09	7.46	18.61	1.512
FKDT-I	11.95	3.15	5.10	10.68	22.32	1.796
FKDT-II	31.83	7.35	12.11	28.66	60.28	1.847
Si-60GF <sub>254</sub>	24.24	3.59	8.03	21.47	63.81	2.103
Si-60HF <sub>254+366</sub>	16.64	3.14	6.28	10.81	61.08	3.319

ATDT için D[4,3] 15.60 µm dir. Tanecik boyutu dağılımı ile ilgili D[v,0.1] değerinin 2.37 µm, D [v,0.97] değerinin ise 111.43 µm olması ya da, D[3,2] değerinin 4.37 µm ve D[v,0.5] 6.71 µm değeri ile D[4,3] değerinden küçük olması çalışmada kullanılan ATDT'nin tanecik boyutu dağılımının küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olması demektir.

FKDT için D[4,3] 8.22µm dir. Tanecik boyutu dağılımı ile ilgili D[v,0.1] değerinin 3.19 µm, D [v,0.97] değerinin ise 16.61µm olması ya da, D[3,2] değerinin 5.09µm ve D[v,0.5] 7.46 µm değeri ile D[4,3] değerinden küçük olması çalışmada kullanılan FKDT'de tanecik boyutu dağılımı küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olduğunu görülmekte olup bu şekilde tanecik boyutu dağılımına sahip olan FKDT geleneksel TLC uygulamaları için uygunluk göstermektedir.

FKDT-I için D[4,3] 11.95 µm ve tanecik boyutu dağılımı ile ilgili D[v,0.1] değerinin 3.15 µm, D[v,0.97] değerinin ise 22.32 µm olması ya da, D[3,2] değerinin 5.10 µm ve D[v,0.5] 10.68 µm değeri ile D[4,3] değerinden küçük olması tanecik

boyutu dağılımının küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olduğunu göstermektedir. Bu şekilde tanecik boyutu dağılımına sahip olan FKDT-I geleneksel TLC uygulamaları için uygunluk göstermektedir.

FKDT-II için  $D[4,3]$  değerinin  $31.83 \mu\text{m}$  ve tanecik boyutu dağılımı ile ilgili  $D[v,0.1]$  değerinin  $7.35 \mu\text{m}$ ,  $D[v,0.7]$  değerinin ise  $60.28 \mu\text{m}$  olması ya da  $D[3,2]$  değerininin  $12.11 \mu\text{m}$  ve  $D[v,0.5]$   $28.66 \mu\text{m}$  değeri ile  $D[4,3]$  değerinden küçük olması tanecik boyutu dağılımının küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olduğunu göstermektedir.

Ticari olarak Merck firması tarafından satılan ticari Si-60GF<sub>254</sub> için  $D[4,3]$   $24.24 \mu\text{m}$  ve tanecik boyutu dağılımı ile ilgili  $D[v,0.1]$  değeri  $3.15 \mu\text{m}$ ,  $D[v,0.97]$  değerinin ise  $63.81 \mu\text{m}$  olması ya da,  $D[3,2]$  değerinin  $8.03 \mu\text{m}$  ve  $D[v,0.5]$   $21.47 \mu\text{m}$  değeri ile  $D[4,3]$  değerinden küçük olması tanecik boyutu dağılımının küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olduğunu göstermektedir. Bu şekilde tanecik boyutu dağılımına sahip olan Si-60GF<sub>254</sub> geleneksel TLC uygulamaları için uygunluk göstermektedir.

Ticari olarak Merck firması tarafından satılan ticari Si-60HF<sub>254+366</sub> için  $D[4,3]$   $16.64 \mu\text{m}$  ve tanecik boyutu dağılımı ile ilgili  $D[v,0.1]$  değeri  $3.14 \mu\text{m}$ ,  $D[v,0.97]$  değerinin ise  $61.08 \mu\text{m}$  olması ya da,  $D[3,2]$  değerinin  $6.28 \mu\text{m}$  ve  $D[v,0.5]$   $10.81 \mu\text{m}$  değeri ile  $D[4,3]$  değerinden küçük olması tanecik boyutu dağılımının küçük tanecik boyutuna doğru ya da sola çarpık olduğunu göstermektedir. Bu şekilde tanecik boyutu dağılımına sahip olan Si-60GF<sub>254</sub> geleneksel TLC uygulamaları için uygunluk göstermektedir.

Optimum kromatografik özelliklere sahip olan adsorbanlar, verilen ortalama tanecik boyutu aralığı için olası en dar tanecik boyutu dağılımına sahip olmalıdır. Bunun için  $D[v,0.9]$  değerinin  $D[v,0.1]$  değerine oranı  $1.5-2.0$  arasında olmalı ya da dağılımın ölçüsü olan span değerinin  $<1.0$  olması gerekir [11]. ATDT, FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için span değerleri Çizelge 4.3 de verilmiş olup  $<1.0$  olmamasına rağmen problem çıkarmadığı kromatografik

uygulamalarda görülmektedir. Span parametresi tanecik boyutu dağılımının ölçüsü olup benek genişlemesinin kökenini oluşturur.

FKDT-II de  $D[v,0.97]$  değerinin 60.28  $\mu\text{m}$  olması TLC uygulamaları açısından uygun olmayan bir değer olmakla birlikte dağılımın % 85.67 sinin 54.12 değerine sahip olması bu çalışmadaki kromatografik uygulamalarda elde ettiğimiz sonuçları desteklemekle birlikte öğütme ve eleme işlemlerinin daha iyi ve dikkatli yapılması durumunda bir başka deyişle,  $D[v,0.97]$  değerinin 50  $\mu\text{m}$  den daha küçük değere azaltılması ve span sayısının da küçültülmesi, çok daha olumlu olan kromatografik uygulama sonuçları elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca Si-60GF<sub>254</sub> ile Si-60HF<sub>254+366</sub> içinde  $D[v,0.97]$  değerinin 50  $\mu\text{m}$  den büyük olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında tanecik boyutu ve dağılımı yönünden FKDT-II'nin ticari olarak satılan silikajeller ile benzerlik göstermesi TLC uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli göstermesi demektir.

#### 4.7 Spesifik Yüzey Alanı

FKDT, FKDT-I ve FKDT-II'nin 2.3.1.5 de verilen BET yöntemine göre yapılan spesifik yüzey analizi sonuçları Çizelge 3.20 de verilmiştir.

Doğal diyatome toprağının 900-1000<sup>0</sup>C arasında flaks kalsine edilmesi işlemi ile elde edilen ürünün spesifik yüzey alanı azalırken gözenek hacmi ise büyümektedir [16]. ATDT'nin 900-1000<sup>0</sup>C de flaks kalsine işlemi ile FKDT'e dönüşmesi sırasında organik maddeler ısı etkisiyle yanma sonucunda tamamen uzaklaşmaktadır. Bunun yanında SiO<sub>2</sub> dışındaki inorganik maddelerin uzaklaşmasıyla birlikte taneciklerin birbirine yaklaşması nedeniyle yüzey alanının küçülmesi beklenen bir sonuçtur. Buna göre ATDT'nin flaks kalsinasyonu ile elde edilmiş FKDT'nin yüzey alanının 31.82 m<sup>2</sup>/g den 1.55 m<sup>2</sup>/g değerine değişmesi doğaldır. Ayrıca FKDT'nin spesifik yüzey alanı değeri Celite 545 ve Celite 535'in ki ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre FKDT endüstriyel uygulamalar için Celite 545 ve Celite 535'e alternatiftir.



Bu çalışmada FKDT-I'den elde edilen FKDT-II'e dönüşmesiyle spesifik yüzey alanı değerinin  $1.39 \text{ m}^2/\text{g}$  den  $387 \text{ m}^2/\text{g}$  değerine artması jelleştirme yöntemi ve çalışmanın dikkatli yapılması ile ilgilidir. Modifikasyonun mekanizması kısmında jel olgunlaştırma pH'ı ve jelleştirme zamanı ile yüzey alanı arasındaki ilişki tartışılmıştı. Bu çalışma için belirlenen jel olgunlaştırma pH'ı 2, bekletme zamanı ise 1 gün alınmıştı. Spesifik yüzey alanı değerinin  $387 \text{ m}^2/\text{g}$  olması modifikasyonda pH değeri ve bekletme zamanının doğru belirlendiğini göstermektedir.

FKDT-II'nin spesifik yüzey alanı değeri, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin spesifik yüzey alanı değerleri ile karşılaştırıldığında, FKDT-II'nin daha büyük değere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonucu, FKDT-II'nin metilen mavisi absorblama kapasitesinin büyük olması da desteklemektedir. SEM görüntülerinde FKDT-II'nin taneciklerinin daha küçük olması da yüzey alanının daha büyük olmasını desteklemektedir.

#### **4.8 Gözenek Boyutu ve Gözenek hacmi**

FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin, 2.3.1.6 da ki yöntemle göre belirlenen gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 3.21 de verilmiştir.

Doğal diyatome toprağının flaks kalsinasyonu ile gözenek hacmi büyümektedir [16]. Bu çalışmada ATDT'nin modifikasyonu ile elde edilen FKDT'nin gözenek çapı sırasıyla  $0.1104, 3.5102 \mu\text{m}$  iken gözenek hacmi sırasıyla  $2.5964 \text{ mL/g}, 2.6815 \text{ mL/g}$  dır. Flaks kalsinasyon işlemi ile gözeneklerdeki organik ve SiO<sub>2</sub> haricindeki maddelerin uzaklaşması nedeniyle gözenek çapı ve hacminin büyümesi doğaldır. FKDT ile ticari ürün olan Celite 545 ve Celite 535 karşılaştırıldığında FKDT nin gözenek çapı ve gözenek hacminin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç FKDT'nin Celite 545 ve Celite 545 göre daha çok sıvı tutabilme özelliğine sahip olması demek olup FKDT bu açıdan alternatifi olan Celite 545 ve Celite 535 den daha üstün görünmektedir.

FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nın gözenek çapı sırasıyla 2.8938µm, 0.0066 µm ve 0.0060 µm iken, gözenek hacmi sırasıyla 2.7468, 1.2999, 1.5245 mL/g dir. FKDT-II'nin gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin değerlerinden büyüktür. Bu sonuç FKDT-II için kromatografik uygulamalar açısından negatif fakat, adsorbsiyon çalışmaları için ise pozitifdir. Ancak FKDT-II'nin gözeneklerinin büyük olması moleküler elek kromatografisi için uygun olabilir.

#### 4.9 Bağlı OH grubu Yoğunluğu

TLC'de kullanılan adsorbanlar için başka bir parametrede adsorban polaritesi hakkında bilgi veren yüzeye bağlı hidroksil grubu yoğunluğudur. Bu değer Merck marka silikajel için 8 µmol/m<sup>2</sup> ve alumina için 13 µmol/m<sup>2</sup> dir [11]. Bu çalışmada ATDT'dan başlanarak elde edilen FKDT, FKDT-I, FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için Chertov yöntemi ile belirlenen bağlı OH grubu yoğunluğu değerleri Çizelge 3.28 de verilmiş olup sırasıyla 0.00, 0.00, 2.93, 4.84 ve 2.74 olarak bulunmuştur.

FKDT ve FKDT-I ürünleri, ATDT'nin 900-1000<sup>0</sup>C de flaks kalsinasyonu ile elde edildiğinden, yüzeye bağlı OH gruplarının olmaması doğaldır. FKDT-I'nin 6M NaOH ile modifikasyonunda elde edilen FKDT-II, amorf SiO<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O genel yapısına sahip olması nedeniyle, yüzeyine bağlı OH gruplarının olması da doğaldır. FKDT-II'nin bağlı OH grubu değerinin Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub>'nin değerleri arasında yer alması TLC uygulamalarında kullanılabileceği olasılığını göstermektedir.

FKDT ve FKDT-I için bağlı OH grubu değerinin FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> nin değerlerinden küçük olması yüzey polaritesinin küçük olması anlamına da gelmektedir. Bu açıdan FKDT-I ve silikajeller karşılaştırıldığında, silikajellerin yüzeyindeki OH grubu sayının büyük olması polaritesi büyük olan maddeleri ayırma için uygun olmalarına rağmen, apolar yapıdaki maddeleri ayırmada pek başarılı olamaz. Bu durumda yüzey OH grubu 0.00 olan FKDT-I alternatif özellik göstermektedir. TLC uygulamaları kısmında detaylı olarak tartışılacaktır.

#### 4.10 Metilen Mavisi Adsorbsiyonu

Yüzey alanı ve gözenekliliğinde ölçüsü olan metilen mavisi adsorblama potansiyeli, FKDT, FKDT-I, FKDT-II ve Si-60GF<sub>254</sub>'nin spesifik yüzey alanı değerleri arasındaki ilişkiyi de yansıtmaktadır. Aynı zamanda adsorban özellikteki maddelerin, çevre kirliliği çalışmalarında kullanılabilirliği hakkında da bilgi vermektedir.

FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ve Si-60GF<sub>254</sub> ile yapılan 2.3.1.9 da verilen yönteme göre yapılan metilen mavisi adsorbsiyonu çalışmasında, elde edilen veriler Çizelge 3.30 da verilmiştir.

FKDT ve FKDT-I için 25 °C de 15 dk ve 24 saat süre çalkalamada adsorblanan metilen mavisi miktarında değişme olmamaktadır. FKDT-II için ise 30 dk süre ve 24 saat çalkalamada adsorblanan metilen mavisi miktarı aynıdır. Adsorblanan metilen mavisi miktarı arasındaki ilişki FKDT ve FKDT-I arasında yapıldığında FKDT ile FKDT-I'in 1 gramlarının adsorbladıkları metilen mavisi miktarı sırasıyla  $3.06 \times 10^{-3}$ ,  $3.38 \times 10^{-3}$  mmol olup, FKDT-I için daha büyüktür. FKDT-II ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün 1 gramının adsorbladığı metilen mavisi miktarı sırasıyla  $1.13 \times 10^{-1}$ ,  $9.53 \times 10^{-2}$  mmol olup FKDT-II için daha büyüktür. Adsorblama % si FKDT < FKDT-I < Si-60GF<sub>254</sub> < FKDT-II şeklinde değişmektedir. Bu değişim yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinin büyüklüğü ile ilişkilidir. FKDT-II, Si-60GF<sub>254</sub>, FKDT ve FKDT-I nin sırasıyla 387, 306, 1.55, 1.39 m<sup>2</sup>/g şeklinde değişmektedir. Yüzey alanı en büyük olan FKDT-II'nin diğerlerine göre metilen mavisi adsorblama kapasitesinin büyük olması doğaldır.

Ticari amaçla, filtre yardımcısı olarak satılan ve bugün ülkemizde çoğu endüstriyel kuruluşun üretim sisteminde filtre yardımcısı olarak kullanılan kizelgur, ya da Celite marka isimli ürünler FKDT ile benzer özelliklere sahip olup tek farkı bu ticari ürünlerin ithal edilmiş olmasıdır. Çizelge 3.30 daki veriler göre, FKDT-II, FKDT'den 36.93 kat daha fazla metilen mavisi adsorblamaktadır. Bu sonuca göre

FKDT-II; endüstriyel kuruluşların filtre sistemlerinde, kolloidal taneciklerin uzaklaştırılmasında ve istenmeyen renk verici maddelerin giderilmesinde 36.93 kat daha iyi adsorblama potansiyeline sahip bir adsorban özelliği göstermektedir. FKDT ve FKDT-I ithal ticari ürünler ile rekabet edebileceği ayrı bir boyuttur.

#### 4.11 Bağlayıcı Madde Miktarı ve Bulamaç için Su Optimizasyonu

2.3.4.1 deki yöntemle göre bağlayıcı madde miktarının optimizasyonu çalışmaları yapılmış olup, FKDT-I'in cam plaka üzerinde bağlayıcı madde katılmaksızın durabildiği belirlenmiştir. Bağlayıcı madde ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katılan FKDT-IG ve FKDT-IIG ile elde edilen ince tabakalarda çatlama, dağılma, dökülme gibi istenmeyen olaylar görülmektedir. Katılan bağlayıcı maddenin yüzey alanı ve gözenekliliğinin küçük olması FKDT-I ve FKDT-II'nin gözenekliliğini ve yüzey alanı az da olsa değiştirecektir. Bu çalışmada kromatografik amaçlı uygulamalarda, kullanılacak olan FKDT-I ve FKDT-II'nin gözenekliliğini azaltması amacıyla bağlayıcı madde ilave edilmiştir. Ticari silikajel örneklerinde  $\text{CaSO}_4$  içeriği %12-15 arasında değişmektedir. Bu çalışmada yapılan kromatografik uygulamalarda % 14-15 oranında  $\text{CaSO}_4$  içerecek şekilde FKDT-IG ve FKDT-IIG ile hazırlanan tabakalarda TLC uygulamaları yapılmıştır.

2.3.4.2 teki yöntemle göre yapılan su optimizasyonu çalışmalarında FKDT-I, FKDT-IG, FKDT-IIG ve FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün karıştırılması ile hazırlanan bulamaçlarda, 10 gram adsorban için su hacmi aralığı Çizelge 3.31 de verilmiştir. Tabaka hazırlanırken, bulamacın tabaka üzerinde rahat yayılabilecek ve akmadan durabilecek kıvamda olması gerekmektedir. Bu nedenle de uygun su miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 3.31 deki veriler göre, her bir adsorban için gerekli su miktarı birbirinden farklıdır. Gerekli su miktarı, adsorbanın gözenek çapı ve gözenek hacmine bağlı olarak değişecektir. FKDT-I, FKDT-II Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> gözenek çapı sırasıyla 6.9432 µm, 2.8938 µm, 0.0066 µm ve 0.0060 µm iken gözenek hacmi sırasıyla 2.7859 mL/g, 2.7468 mL/g, 1.2999 mL/g ve 1.5245 mL/g dir. FKDT-I'nin 10 gramı için gerekli su miktarı 30-32 mL arasında iken FKDT-IIG için 27-28 mL, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için 21-22 mL arasında olması gözenek çapı ve gözenek hacmi ile orantılı olup bu sonuç doğaldır.

#### 4.12 Ürünlerin Saklama Şekli

Spesifik yüzey alanı ve spesifik gözenek hacmi değerlerindeki değişme bir yıllık periyotla 36 ayrı parti ile elde edilen silika örneklerinde  $a_s$  ve  $V_p$  değerlerinin  $\pm 5\%$  kadar değişim gösterdiğini ortaya koymuştur [11]. FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ağzı contalı olan kapaklarla kapatılmış cam kavanozda FKDT-I ve FKDT-II de görsel olarak değişme olmamıştır. Çalışmada kullanılan FKDT'nin 1994 yılında üretilmiş bir ürün olmasına rağmen diyatomelere özgü mikroskobik yapının bozulmamış olduğu bulunmuştur. Bu FKDT'nin son derece kararlı adsorban özellikte madde olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca diyatome toprağı ve diyatomitlerin  $\text{SiO}_2$  yapısı gereği kararlılıkları da bilinmektedir.

#### 4.13 Kromatografik Uygulamalar

Bu çalışmada elde edilmiş FKDT-I, FKDT-IG, FKDT-IIG, Merck firmasından satın alınan Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> ile TLC için, 2.3.4.4 deki yönteme göre aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tabakalar hazırlanmıştır. Ayrıca FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'in kütlece 3:1, 1:1 ve 1:3 oranındaki karışımları ile de aktive edilmiş tabakalar hazırlanmıştır. Bu tabakalarda, yeşil, kırmızı ve mavi mürekkep örnekleri ile, Cu (II), Co (II), Ni (II), Fe (III) ve Zn (II), Pb (II)'nin ditiyokarbamat ve ditizon kompleksleri ile TLC uygulamaları yapılmıştır.

Mürekkep örnekleri ile ilgili uygulamalarda, hareketli faz olarak, hacimce 3:1:1 oranındaki butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ve hacimce 12:3:5 oranındaki butanol:asetik asit:su karışımı kullanılmış olup, örneklerin bileşenlerine ayrılabilirlikleri ve kromatografik özellikleri incelenmiştir.

Kompleks bileşikler ile ilgili uygulamalarda, hareketli faz olarak, toluen, sikloheksan ve bunların karışımları kullanılmış olup, komplekslerin kromatografik özellikleri ve karışımlarının ayrılabilirlikleri incelenmiştir.

#### 4.13.1 FKDT-I ile Uygulamalar

FKDT-I ile hazırlanan aktive edilmiş tabakada,  $\text{Cu(PyDTC)}_2$ ,  $\text{Co(PyDTC)}_2$ ,  $\text{Fe(PyDTC)}_2$  ve  $\text{Cu(DEDTC)}_2$  kompleksleri için, hareketli faz olarak toluenin kullanıldığı uygulamada elde edilen kromatogram Şekil 3-51 de verilmiş olup komplekslerin hepsi için  $R_f$  1.0 olup çözücü sınırı ile yürümektedirler.

FKDT-I ile hazırlanan tabakalara uygulanan kırmızı, mavi, siyah mürekkep ve bunların karışımlarının, hareketli faz olarak hacimce 3:1:1 oranında bütanol:etanol:amonyak karışımı kullanılmasıyla elde edilen kromatogram Şekil 3.52 de verilmiş olup, bileşenlerin her biri için  $R_f$  1.0 olup, çözücü sınırıyla yürümüşlerdir. Bu deneme, hareketli faz olarak aseton kullanılarak yapıldığında elde edilen kromatogram Şekil 3.53 de verilmiş olup, kırmızı mürekkep örneğinden kırmızı ve sarı renkli iki ayrı bileşenin olduğu, yalnız kırmızı bileşen için  $R_f$  değeri 1.0 sarı bileşen için ise sıfır olduğu görülmektedir. Mavi mürekkep örneğinde, birden fazla bileşenin olduğu, koyu mavi renkli benekten çok küçük farkla ayrılmış, açık mavi renkli bir bileşen olduğu görülmektedir. Siyah mürekkep örneğinde ise hiç yürüme olmamıştır.

FKDT-I ile hazırlanan tabakada ispirotolu kalemde alınmış yeşil boyar maddenin farklı miktarları ile hareketli faz olarak asetonun kullanıldığı yürütmeye ilişkin kromatogramda Şekil 3.54 de görüldüğü gibi yeşil ve mavi renkli iki bileşen ayrılmıştır. Yeşil bileşen,  $R_f$  değeri 1.0 olarak, mavi bileşen ise yaklaşık 0.30  $R_f$  değeri ile yürümektedir. Pratik olarak yeşil kalemdeki iki benegin birbirinden ayrılabilmesi için  $R_f$  değeri arasındaki farktan görülmektedir fakat, ayrılan bileşenlerde kuyruklanma olmaktadır. Bu uygulamada dikkate edilecek olursa, yeşil boyar madde ile miktar değiştirilerek birden fazla uygulama yapılmıştır. Örnek miktarı azaltılarak kuyruklanmayı engellemek normalde mümkündür. Fakat örnek miktarının azaltılması durumunda yeşil benek renginin kaybolduğu görülmektedir. Bu örnekteki

yeşil renkli bileşenin %'sinin mavi renkli bileşenin %'sinden küçük olmasının bir sonucudur. Sonuç olarak bu tabakada örnekteki yeşil ve mavi bileşenler preparatif amaçlı çalışmalarda ayrılabilir fakat analitik olarak istenilen nitelikte bir kromatogram elde edilemez.

Bu uygulamada kullanılan FKDT-I'in spesifik yüzey alanı;  $1.39 \text{ m}^2/\text{g}$ , bağlı OH grubu yoğunluğu; 0.00, gözenek çapı;  $6.9432 \text{ }\mu\text{m}$  ve gözenek hacmi;  $2.7859 \text{ ml/g}$  dir. FKDT-I ile yapılan TLC uygulamalarında kompleks bileşiklerle ve boyar maddelerle farklı polaritedeki çözücülerle yapılan uygulamalarda çok iyi sonuçlar alınamamıştır. Kompleks bileşikler yapılan uygulamalarda bileşenlerin çözücü sınırıyla gitmesi, tabakanın bağlı OH grubu yoğunluğu ve yüzey alanı değerlerinin TLC uygulamalarında kullanılan adsorbanlar için oldukça küçük olması nedeniyle yüzey aktivitesinin küçük olmasına dayanmakta olup, bu sonuç doğaldır. Gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri ise TLC uygulamaları için olması gerekenden büyük olması nedeniyle benek genişlemesi ve dağılma gibi istenmeyen olayların gerçekleşmesi doğaldır. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar FKDT-I'in TLC uygulamalarında kullanılamayacağı anlamına gelmemektedir.

Bu çalışmada, Şekil 1.4 de verilen, kromatografik sisteme etki eden bileşenler arasındaki ilişki incelendiğinde, üç ana etmenden bir tanesi de adsorbanın değiştirilmesidir. FKDT-I yukarıda sıralanan özellikleri nedeniyle, ticari olarak üretilmiş spesifik yüzey alanı ve bağlı OH grubu yoğunluğu büyük, gözenek çapı ve gözenek hacmi küçük adsorbanlar ile karıştırılarak adsorbanın özelliklerini değiştirme amaçlı TLC'de uygulama alanı bulabilir. FKDT-I'in Si-60GF<sub>254</sub> ile çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla yapılan TLC uygulamalarında elde edilen veriler 3.12.4 ve 3.12.5 de verilmiştir. Bu uygulamalar 4.13.4'te tartışılacaktır.

Moleküler elek kromatografisi uygulamalarında sabit faz ile örneğin kimyasal ve fiziksel olarak etkileşime girmesi istenmez ve gözenek boyutunun  $0.4 - 25 \text{ }\mu\text{m}$  arasında olması istenir [17]. Buna göre FKDT-I için Çizelge 3.21 de verilen gözenek çapı  $6.9432 \text{ }\mu\text{m}$  ve gözenek hacmi  $2,7859 \text{ mL/g}$  olması ve yüzey hidroksit gruplarına sahip olmaması nedeniyle, FKDT-I'in moleküler elek kromatografisi için kullanılabileceği öngörülebilir.

#### 4.13.2 FKDT-IG ile Uygulamalar

Bu uygulamada FKDT-IG'nin hazırlanmasında kullanılan FKDT-I'in spesifik yüzey alanı;  $1.39 \text{ m}^2/\text{g}$ , bağlı OH grubu yoğunluğu; 0.00, gözenek çapı;  $6.9432 \text{ }\mu\text{m}$  ve gözenek hacmi;  $2.7859 \text{ ml/g}$  dir. FKDT-I'e % 14-15 oranında  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  karıştırılarak hazırlanmıştır.

FKDT-IG ile  $250 \text{ }\mu\text{m}$  kalınlığında hazırlanmış aktive edilmiş tabakalarda, mavi, kırmızı mürekkep ve karışımlarının, hacimce 12:3:5 oranındaki bütanol:asetik asit:su karışımı hareketli faz olarak kullanılmasıyla elde edilen kromatogram Şekil 3.55 de hareketli faz olarak hacimce 3:1:1 oranındaki bütanol:etanol:amonyak(2M) kullanılmasıyla elde edilen kromatogram Şekil 3.56 da verilmiştir. Her iki hareketli faz ile de elde edilen kromatogramlarda mürekkep örnekleri için  $R_f$  değeri 1.0 olup çözücü ile birlikte yürümektedirler. FKDT-I'e  $\text{CaSO}_4$  katılmasının kromatografik özelliklere ve mürekkep örneklerinin bileşenlerine ayrılmasına etkilediği görülmektedir.

FKDT-IG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımı örnekleri uygulanmıştır. Bu örneklerin ekilmiş olduğu tabakalarda, toluen, toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, ve 1:3 oranındaki karışımları ayrı ayrı hareketli faz olarak kullanılarak beş ayrı yürütme yapılmıştır. Elde edilen kromatogramlar için kromatografik parametreler Çizelge 3.32'de verilmiştir.

Yalnız toluenin kullanıldığı yürütmede her  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  kompleksi için de  $R_f$  1.00 dir. Hacimce 3:1 oranında toluen:sikloheksan karışımının kullanıldığı yürütmede  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için  $R_f$  1.00,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  için ise  $R_f$  0.95, hacimce 1:1 oranında toluen:sikloheksan karışımının kullanıldığı yürütmede  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için  $R_f$  0.95,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ise  $R_f$  0.82, hacimce 1:3 oranında toluen:sikloheksan karışımı ve yalnız sikloheksanın kullanıldığı yürütmelerde elde



edilen  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  beneklerinde hareketli faz polaritesinin düşmesine bağlı olarak  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için  $R_f$  0.85,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  için ise  $R_f$  0.2 dir.

Temel yapı olarak FKDT-I ile aynı olan, yalnız bağlayıcı madde ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katılarak elde edilen FKDT-IG ile mürekkeplerle yapılan uygulamalarda, bir farklılık gözlenmez iken merkez atomun özelliğine bağlı olarak kısmi yük kazanan moleküler yapıdaki  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  komplekslerinin kromatografik davranışlarında belirgin bir farklılaşma görülmüştür. Bu farklılaşma toluen:sikloheksan karışımında sikloheksan % sinin artışında  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için  $R_f$  1.00 den 0.85 değerine,  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  1.00 den 0.20 değerine değişmiştir. Bu değişme,  $\text{CaSO}_4$ 'ın adsorbanın polaritesini ya da yüzey aktivitesini arttırmasının sonucudur.

Benek genişlemesi, FKDT-I'in yüzey alanının küçük ve bağlı OH grubu yoğunluğunun 0.00 olması nedeniyle tabaka aktivitesinin düşük olması, gözenek çapı ve gözenek hacminin büyük olması ve bunlara ek olarak tanecik boyut dağılımındaki düzensizlik nedeniyle oluşan çoklu yol etkisi sonucunda gerçekleşen difüzyonla benek genişlenmesinden kaynaklanmaktadır. Kuyruklanmanın nedeni ise aktivitesi düşük tabakaya örnek uygulamasının aşırı olmasındandır.

#### 4.13.3 FKDT-IIIG ile Uygulamalar

Çizelge 3.33'de, FKDT-IIIG ile hazırlanan aktive edilmemiş (Şekil 3.57) tabakada, hareketli faz olarak toluen:sikloheksan (3:1) DEDTC komplekslerine ait kromatografik parametreler verilmiştir. Bu çizelgede,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  kompleksi için, aktive edilmemiş tabakada  $R_f$  0.85 ten aktive edilmiş tabakada 0,64'e  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  için ise 0,45'ten 0,27'ye değişmiş olup, aktive edilmemiş tabakadaki  $R_f$ 'ler aktive edilmiş tabakalardaki  $R_f$ 'lerden daha büyüktür. Plaka sayısı  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için aktive edilmemiş tabakada 2209 iken aktive edilmiş tabakada bu değer 784'e düşmüştür. Aynı benegin plaka yüksekliği 21,3  $\mu\text{m}$ 'den 44,6'ya yükselmiştir. Bu sonuçlar bu örnekler için bu adsorbanın aktive edilmeden kullanılmasının kromatografik açıdan daha uygun olduğunu göstermektedir.

FKDT-IIG'nin aktive edilmemiş ve edilmiş tabakalarında, toluenin hareketli faz olarak kullanıldığı  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  için iki yürütmeye ilişkin kromatografik parametreleri Çizelge 3.34 de vermektedir.  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  için N değeri 1600'den 961'e, azalmış, H değeri ise 25.0  $\mu\text{m}$ 'den 32,3  $\mu\text{m}$ 'ye artmıştır.  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  için ise N değeri 711'den 300'e azalmış, H değeri ise 28.1 $\mu\text{m}$  den 43.3  $\mu\text{m}$  ye artmıştır. PyDTC kompleksleri ile yapılan bu uygulamalarda da aynı örnek benekleri için aktive edilmemiş tabaka, aktive edilmiş tabakaya göre kromatografik açıdan daha üstündür.

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmemiş tabakada,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları için, hacimce 3:1 oranındaki toluen sikloheksan karışımı hareketli faz olarak kullanılmış ve elde edilen kromatogramlar Şekil 3.57'de verilmiştir. Bu uygulamalarda yürütülmüş benekler birbirlerinden belirgin biçimde kuyruklanma yapmadan ayrılmışlardır. FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmemiş tabakada  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımları için hareketli faz olarak toluen kullanılmış ve elde edilen kromatogram Şekil 3.58 verilmiştir. Şekil 3.58 de verilen kromatogramda da görüldüğü gibi benekler kuyruklanma yapmadan düzgün benekler biçimde ayrılmışlardır. Çizelge 3.33,34 deki verilere göre ligandın DEDTC yerine PyDTC olması ve çözücünün toluen yerine hacimce 3:1 oranında toluen:sikloheksan karışımı olması durumunda  $R_f$  değerindeki değişme belirgindir (Örnek olarak  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için  $R_f$  değeri 0,85,  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  ise 0,72 dir). Bu sonuca göre, aynı metal ile moleküler kompleks oluşturmaları durumunda, ligand karışımlarının bu adsorbanla ayrılabilceği ortadadır.

FKDT-IIG'nin aktive edilmiş tabakalarında,  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  ve karışımları ile yapılan uygulamalarda, yalnız toluenin kullanıldığı kromatogram Şekil 3.59 ve hacimce 1:1 oranında toluen sikloheksan karışımının kullanılarak elde edilen kromatogram ise Şekil 3.60 da verilmiştir. Şekil 3.59, 60 da komplekslerin birbirinden tamamen ayrıldığı görülmektedir. Çizelge 3.35 de  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  ve  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  beneklerinin kromatografik özellikleri incelendiğinde, çözücü polaritesinin azalması sonucunda  $R_f$  değerleri 0.00 düşerken, difüzyonla benek genişlemesi olduğu görülmektedir.

Çizelge 3,35 FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımlarının kromatogramlarına ilişkin hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için R<sub>f</sub> değerleri azalmaktadır. Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için toluenden başlanarak toluen %si azalışına başka bir deyişle sikloheksan % si artışına göre R<sub>f</sub> değerleri 0.76, 0.64, 0.51, 0.23, 0.00 şeklinde değişmektedir. Co(DEDTC)<sub>2</sub> için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre R<sub>f</sub> değerleri 0.38, 0.27, 0.14, 0.03, 0.00 şeklinde değişmektedir. Aynı paralellikte Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 1764, 784, 400, 144, 0.00 şeklinde , H değerleri ise, 23.8, 44.6, 62.5, 104.2 olarak değişmektedir. Co(DEDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 784, 144, 49, 16, 0.00 şeklinde, H değerleri, 26.8, 104.2, 142.8, 125,0 olarak değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki değişim, toluen % sindeki yada hareketli fazın polaritesindeki azalışa paralel olarak değişmektedir.

Çizelge 3,36 da, FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımlarının kromatogramlarına ilişkin hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için R<sub>f</sub> değerleri küçülmektedir. Cu(PyDTC)<sub>2</sub> için toluenden başlanarak toluen %si azalışına başka bir deyişle, sikloheksan % si artışına göre R<sub>f</sub> değerleri 0.54, 0.49, 0.40, 0.08, 0.00 şeklinde değişmektedir. Co(PyDTC)<sub>2</sub> için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre R<sub>f</sub> değerleri 0.23, 0.20, 0.07, 0.00, 0.00 şeklinde değişmektedir. Aynı paralellikte Cu(PyDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 961, 729, 484, 0.00, şeklinde , H değerleri ise, 32.3, 37.0, 45.5 olarak değişmektedir. Co(PyDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 300, 215, 28, 0.00 şeklinde, H değerleri, 43.3, 51.2, 142.8, olarak değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki değişim, toluen % sindeki ya da hareketli fazın polaritesindeki azalışa paralel olarak değişmektedir.

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda hareketli faz olarak hacimce 3:1 toluen:sikloheksan kullanılarak, Zn (ditizonat)<sub>2</sub>, Pb (ditizonat)<sub>2</sub> ve karışımları için elde edilen kromatogram Şekil 3.61 de, kromatografik parametreler

ise Çizelge 3.37 de verilmiştir. Şekil 3.61 de görüleceği gibi benekler birbirinden tamamıyla ayrılmışlardır.

FKDT-IIG ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda hareketli faz olarak hacimce 3:1 toluen:sikloheksan kullanılarak, Zn (ditizonat)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları için elde edilen kromatogram Şekil 3.62 de, kromatografik parametreler ise Çizelge 3.38 de verilmiştir. Bu kromatogramda, farklı metal ve farklı ligandan oluşan kompleks karışımlarını da başarılı bir şekilde ayrılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan ditiyokarbamat ve ditizonat kompleksleri moleküler yapıda, koordinasyon doygun kompleksler olup apolar yapıdadırlar. Bu nedenle karışımın bileşenlerine ayrılmasında etkin olan kuvvetler, büyük oranda katyonun (Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>) komplekse kazandırdığı kısmi yük yoğunluğu farklılığından kaynaklanmakta olup, komplekslerin kromatografik davranışlarındaki farklılık buna dayanmaktadır. Kromatografik davranıştaki farklılık sabit ve hareketli faz değişimine de bağlıdır.

Bu uygulamada FKDT-IIG'nin hazırlanmasında kullanılan FKDT-II'in spesifik yüzey alanı; 387 m<sup>2</sup>/g, bağlı OH grubu yoğunluğu; 2.93µmol/m<sup>2</sup>, gözenek çapı; 2.8938 µm ve gözenek hacmi; 2.7468 ml/g dir. Bu özellikler, yine bu çalışmada yeni olarak yapılmış FKDT-I ve FKDT-IG ye kromatografik üstünlük sağlayan özelliklerdir. Aynı çizelgeden bu maddelerin spesifik yüzey alanlarının 2'den küçük, bağlı hidroksit grubu yoğunlukları ise 0.00'dır. Aynı maddenin (kompleks veya boyar madde) FKDT-IG ve FKDT-IIG'den hazırlanan tabakalarda, aynı çözücü sistemi ile farklı kromatografik özellik göstermesinin gerekçesini ortaya koymaktadır. FKDT-I ve FKDT-IG, kompleks karışımlarını ayıramaz iken, FKDT-IIG başarılı bir şekilde ayırabilmektedir.

#### 4.13.4 FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub> Karışımları ile TLC Uygulamaları

##### 4.13.4.1 FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub> Karışımlarından Elde Edilen Tabakalarda Komplekslerin TLC Uygulamaları

Bu çalışmada kullanılan FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'in sırasıyla Çizelge 3.20'ye göre spesifik yüzey alanı; 1.39 m<sup>2</sup>/g ve 306.00 m<sup>2</sup>/g,, Çizelge 3.28'e göre bağlı OH grubu yoğunluğu; 0.00 µmol/m<sup>2</sup> ve 4.84 µmol/m<sup>2</sup>, Çizelge 3.21'e göre gözenek çapı; 6.9432 µm ve 0.0066 µm, gözenek hacmi; 2.7859 ml/g ve 1.2999 ml/g olarak bulunmuştur.

FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 1:3 oranındaki karışımından elde edilen aktive edilmiş tabakalarda toluen, sikloheksan ve karışımlarından oluşan hareketli fazlar kullanılarak Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile ve Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile uygulamalar yapılmış ditiyokarbamat kompleksleri için elde edilen veriler Çizelge 3.40 de, PyDTC kompleksleri için elde edilen veriler ise Çizelge 3.42 de verilmiştir.

FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 1:1 oranındaki karışımından elde edilen aktive edilmiş tabakalarda toluen, sikloheksan ve karışımlarından oluşan hareketli fazlar kullanılarak Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile ve Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile uygulamalar yapılmış DEDTC kompleksleri için elde edilen veriler Çizelge 3.44 de, PyDTC kompleksleri için elde edilen veriler ise Çizelge 3.46 da verilmiştir.

FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 3:1 oranındaki karışımından elde edilen aktive edilmiş tabakalarda toluen, sikloheksan ve karışımlarından oluşan hareketli fazlar kullanılarak Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile ve Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımları ile uygulamalar yapılmış DEDTC kompleksleri için elde edilen veriler Çizelge 3.47 de, PyDTC kompleksleri için elde edilen veriler ise Çizelge 3.48 de verilmiştir.

FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün 1:3, 1:1 ve 3:1 oranında karıştırılması ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda toluen ve sikloheksandan oluşan hareketli fazlarla, DEDTC ve PyDTC kompleksleri için elde edilen kromatogramlardaki R<sub>f</sub> değerleri Çizelge 4.4 de verilmiştir. Bu çizelgede, her bir madde için aynı tabakada toluen % si azalırken R<sub>f</sub> değerinde azalma görülmektedir. Bu, çözücü polaritesindeki azalmanın bir sonucudur. Çizelge 4.4 de, toluen ve hacimce 3:1 oranında toluen:sikloheksan karışımı ile yapılan uygulamalarda her bir kompleks için elde edilen R<sub>f</sub> değerleri, tabakadaki FKDT-I % si artarken büyümektedir. Bu, FKDT-I % artarken, tabaka aktivitesindeki azalmanın sonucudur. Adsorba karışımı ile hazırlanan diğer tabakalarda da görüldüğü gibi aynı metal katyonu ile DEDTC komplekslerinin R<sub>f</sub> değeri PyDTC komplekslerinkinden büyüktür. Bu ise metal katyonu aynı iken ligandın değişmesinin bir sonucudur.

Çizelge 4.4 FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün 1:3, 1:1 ve 3:1 oranında karıştırılması ile elde edilen kromatogramlardaki R<sub>f</sub> değerleri.

Madde	Toluen	Toluen:s.hekzan(3:1)	Toluen:s.hekzan(1:1)	Karışım(FKDT-I + Si-60GF <sub>254</sub> )
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.65</b>	<b>0.56</b>	<b>0.42</b>	1:3
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.26	0.18	0.09	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.51	0.38	0.25	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.16	0.09	0.04	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.75</b>	<b>0.64</b>	<b>0.48</b>	1:1
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.36	0.24	0.07	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.65	0.50	0.20	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.27	0.16	0.02	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.83</b>	<b>0.76</b>	<b>0.54</b>	3:1
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.46	0.29	0.18	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.73	0.64	0.36	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.31	0.22	0.11	

Genel olarak Çizelge 4.4 de aynı hareketli faz durumunda (sütunlarda) FKDT-I'in artışına (tabaka aktivitesinin azalması durumu) bağlı olarak R<sub>f</sub> değerindeki artış, kısmi yüklü olan komplekslerin adsorban ile etkileşimlerinin azalması, çözücü ile etkileşmelerinin artmasının bir sonucudur. Satırlarda aynı kompleks için aynı adsorban ile R<sub>f</sub> değerlerinin soldan sağa doğru azalması, çözücü polaritesinin azalması sonucunda, adsorbanla daha fazla etkileşmesinin bir sonucudur.

#### 4.13.4.2 FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> Karışımları ile Mürekkep Örneklerinin TLC Uygulamaları

FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 3:1, 1:1, 1:3 oranında karıştırılarak aktive edilmiş tabakalar hazırlanmış ve hareketli faz olarak, hacimce 3:1:1 oranında butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ve hacimce 12:3:5 oranında butanol:asetik asit:su karışımı kullanılmış ve mürekkep örnekleri ile uygulamalar yapılmıştır. Hacimce 3:1:1 oranında butanol:etanol:amonyak (2M) karışımı ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 3.89-92 de, hacimce 12:3:5 oranında butanol:asetik asit:su karışımı ile yapılan uygulamalarda elde edilen kromatogramlar ise Şekil 3.93-96 da verilmiştir.

Şekil 3.89-92 de verilen, aynı çözücü sisteminde ( butanol:etanol:amonyak (2M) 3:1:1 v/v) mürekkep örneklerinin kromatogramları birbirine benzemektedir. Bu kromatogramlarda görüldüğü gibi FKDT-I'in yalnız başına bu boyalar için uygun olmayan kromatografik davranışı, kütlece 3:1 gibi fazla bulunduğu bir karışımda bile görülmemektedir. Burada, her iki mürekkep örneği birbirinden düzgün ve tam ayrılmaktadır. FKDT-I in kütlece fazla olduğu karışımda R<sub>f</sub> değerlerindeki yükselme, tabakadaki bağlı OH grubu yoğunluğu küçük olan FKDT-I içeriğinin büyük olması nedeniyle tabakanın yüzey aktivitesinin azalması ve sonuç olarak mürekkep yapısındaki polar özellikli maddelerin tabakalarda fazla tutulmamasının bir sonucudur. Doğal olarak silikajel oranı arttığında bu maddelerin tutunmaları da artacak ve R<sub>f</sub> değerleri düşecektir. Bu durum Çizelge 4.5 deki mürekkep karışımındaki kırmızı boya bileşeni için verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kırmızı mürekkep için FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub> oranına göre R<sub>f</sub> değişimi.

FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (m/m)	3:1	2:1	1:2	1:3
Kırmızı beneğin R <sub>f</sub>	0.90	0.83	0.78	0.77

Hacimce 12:3:5 oranında butanol:asetik asit:su karışımı ile yapılan uygulamalarda da diğer çözücü ile elde edilen kromatogramlardaki gibi kırmızı

mürekkep sarı ve kırmızı olmak üzere iki beneğe ayrılmış, mavi mürekkep ise koyu mavi ve açık mavi olmak üzere iki benekli olarak yürümüş olup diğer çözücünden elde edilenden farklı bir kromatograma sahiptir.

Aynı tabaka özelliklerinin kullanıldığı bu deneylerde  $R_f$  değerlerindeki düşmenin Çizelge 4.5'teki gibi belirgin olmayışı bu denemelerde kullanılan çözücü sisteminin özelliklerinin farklı olmasının bir sonucudur. Ayrıca  $NH_3$  (2M) yerine asetik asitin gelmesi sonucu yani çözelti bileşenin değişmesi sonucu muhtemelen pH etkisiyle mavi mürekkep 2 bileşene ayrılarak yürümüştür. Bu ayrılma Şekil 3.89-92'de görülmemektedir. Si-60GF<sub>254</sub> oranının en fazla arttığı Şekil 3.96'daki kromatogramda Si-60GF<sub>254</sub> bağlı olarak benek şekillerinin daha düzgün olduğu görülmektedir.

#### 4.13.5 Si-60GF<sub>254</sub> ile Uygulamalar

Bu uygulamada kullanılan Si-60GF<sub>254</sub>'in, Çizelge 3.20'ye göre spesifik yüzey alanı; 306.00 m<sup>2</sup>/g, Çizelge 3.21'e göre gözenek çapı; 0.0066 µm ve gözenek hacmi; 1.2999 ml/g, Çizelge 3.28'e göre bağlı OH grubu yoğunluğu; 4.84 µmol/m<sup>2</sup> dir.

Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(DEDTC)<sub>2</sub>, Co(DEDTC)<sub>2</sub> ve karışımlarının, hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri Çizelge 3.49 da verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için  $R_f$  değerleri azalmaktadır. Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için toluenden başlanarak toluen % si azalışına başka bir deyişle sikloheksan % si artışına göre  $R_f$  değerleri 0.53, 0.45, 0.33, 0.11, 0.05 şeklinde azalarak değişmektedir. Co(DEDTC)<sub>2</sub> için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre  $R_f$  değerleri 0.19, 0.15, 0.07, 0.00 ve 0.00 şeklinde değişmektedir. Aynı paralellikte Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 1061, 752, 324, 64, 16 şeklinde, H değerleri ise, 26.9, 31.9, 55.6, 93.8, 187.5 olarak değişmektedir. Co(DEDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 256, 114, 21, 0.00 şeklinde, H değerleri, 39.1, 70.4, 191.4 olarak değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki olumsuz yöndeki değişim, toluen ve sikloheksan karışımındaki toluen % sindeki azalışa, yani hareketli fazın polaritesindeki azalışa paraleldir.



Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda, Cu(PyDTC)<sub>2</sub>, Co(PyDTC)<sub>2</sub> ve karışımlarının kromatogramlarına ilişkin hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri Çizelge 3.50 de verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için R<sub>f</sub> değerleri azalmaktadır. Cu(PyDTC)<sub>2</sub> için toluenden başlanarak toluen % si azalışına başka bir deyişle, sikloheksan % si artışına göre R<sub>f</sub> değerleri 0.42 den 0.00 doğru azalmaktadır. Co(PyDTC)<sub>2</sub> için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre R<sub>f</sub> değerleri 0.13 den 0.00 kadar değişmektedir. Aynı paralellikte Cu(PyDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 529, 306, -, 7, 2 şeklinde azalarak, H değerleri ise, 43.5, 57.2, -, 285.7, 500.0 şeklinde artarak değişmektedir. Co(PyDTC)<sub>2</sub> için N değerleri, 87 ve 52 olmak üzere yalnızca toluen ve hacimce 3:1 oranındaki toluen:sikloheksan karışımı için elde edilmiş olup oldukça küçük değerlerdir. Co(PyDTC)<sub>2</sub> için H değerleri ise yine aynı iki çözücü sistemi için elde edilmiş olup sırasıyla 80.5, 86.5 şeklinde artarak değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki olumsuz yöndeki değişim, toluen ve sikloheksan karışımındaki toluen % sindeki azalışa, yani hareketli fazın polaritesindeki azalışa paraleldir.

Tabaka ve hareketli faz aynı iken DEDTC'lı komplekslerin R<sub>f</sub> değerleri, PyDTC'lı komplekslerin R<sub>f</sub> değerinden daha büyüktür. Aynı zamanda Cu (II) kompleksin R<sub>f</sub> değeri Co(II) kompleksin R<sub>f</sub> değerinden ligandları aynı iken her zaman daha büyüktür. Benzer şekilde, hareketli faz ve ligandlar aynı iken Cu(II) kompleksinin N değeri, Co(II) nin N değerinden daha büyük, H değeri ise daha küçüktür. Sonuç olarak tabaka etkinliği Cu (II) kompleksleri için daha iyidir.

Şekil 3.97,98 ve Çizelge 3.49 DEDTC kompleksleri için aktive edilmiş Si-60GF<sub>254</sub> için tabakalarında Şekil 3.99,100 ve Çizelge 3.50 aktive edilmiş tabakalarda PyDTC komplekleri için toluen, toluen:sikloheksan çözücü sistemleri için elde edilen kromatogramlara aittir. Çözücü polaritesinin azalmasına bağlı olarak R<sub>f</sub> değerlerinde azalma hacimce 3:1 oranında toluen:sikloheksan karışımı için R<sub>f</sub> değeri 0.45, hacimce 1:2 oranında toluen:sikloheksan karışımı için ise R<sub>f</sub> = 0.11, tabaka sayısı N sırasıyla 1475'ten 64'e azalmıştır. Benzer değişimler Co(DEDTC)<sub>2</sub> , Cu(PyDTC)<sub>2</sub> ve Co(PyDTC)<sub>2</sub> içinde görülmektedir. Ayrılmalar kuyruksuz ve benek

şekilleri düzgündür. Çözücü polaritesinin azalmasıyla, N değeri de azalmakta ve hareketli faz olarak hacimce 1:2 oranındaki toluen:sikloheksan karışımı kullanıldığında  $\text{Co(DEDTC)}_2$  için  $R_f$  ve N değeri 0.00 olmaktadır.

Çizelge 3.50 den de görüleceği gibi PyDTC kompleksleri, burada kullanılan çözücü polaritesinin düşmesiyle hacimce 1:1 oranında toluen:sikloheksan karışımı ile yapılan uygulamada bile yürümemiştir.

Si-60GF<sub>254</sub> ile hazırlanana tabakalarda kırmızı, mavi mürekkep ve karışımlarının TLC uygulamaları iki farklı çözücü sistemi ile yapılmış elde edilen kromatogramlar Şekil 3.101,102 de verilmiştir. Hareketli faz olarak bütanol:etanol:amonyak(2M) ile yapılan uygulamalarda kırmızı mürekkepten sarı ve kırmızı olmak üzere iki benek oluşmakta mavi mürekkepte ise  $R_f > 0$  olmakla birlikte farklı renkte benek oluşmamaktadır. Hareketli faz olarak hacimce 12:3:5 oranında bütanol asetik asit su karışımı kullanıldığında, kırmızı mürekkepten yine sarı ve kırmızı benek ayrılmakta, mavi mürekkepte ise koyu mavi ve açık mavi olmak üzere iki benek açığa çıkmıştır.

#### 4.13.6 Si-60HF<sub>254</sub> ile Uygulamalar

Bu uygulamada kullanılan Si-60HF<sub>254+366</sub>'in spesifik yüzey alanı; 292.16 m<sup>2</sup>/g, bağlı OH grubu yoğunluğu; 2.74, gözenek çapı; 0.0063 µm ve gözenek hacmi; 1.5245 ml/g dir.

Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu(DEDTC)}_2$ ,  $\text{Co(DEDTC)}_2$  ve karışımlarının kromatogramlarına ilişkin hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri Çizelge 3.51 de verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için  $R_f$  değerleri azalmaktadır.  $\text{Cu(DEDTC)}_2$  için toluenden başlanarak toluen % si azalışına başka bir deyişle sikloheksan % si artışına göre  $R_f$  değerleri 0.53, 0.45, 0.36, 0.13, 0.05 şeklinde değişmektedir.  $\text{Co(DEDTC)}_2$  için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre  $R_f$  değerleri 0.18, 0.11, 0.07, 0.00, 0.00 şeklinde değişmektedir. Aynı

paralellikte  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için N değerleri, 538, 400, 400, 49, 11 şeklinde, H değerleri ise, 53.9, 62.5, 50.0, 142.9, 227.3 olarak değişmektedir.  $\text{Co}(\text{DEDTC})_2$  için N değerleri, 178, 64, 28 şeklinde, H değerleri, 56.2, 93.8, 142.8 olarak değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki değişim, toluen % sindeki ya da hareketli fazın polaritesindeki azalışa paralel olarak genelde değişmektedir.

Si-60HF<sub>254</sub> ile hazırlanan aktive edilmiş tabakalarda,  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  ve karışımlarının kromatogramlarına ilişkin hareketli faz olarak toluen, sikloheksan ve hacimce 3:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki toluen:sikloheksan karışımları ile yapılmış 5 yürütmenin kromatografik parametreleri Çizelge 3.52 de verilmiştir. Hareketli fazdaki toluen % si azalırken bileşenler için  $R_f$  değerleri azalmaktadır.  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  için toluenden başlanarak toluen % si azalışına başka bir deyişle, sikloheksan % si artışına göre  $R_f$  değerleri 0.42, 0.33, 0.27, 0.06, 0.00 şeklinde azalarak değişmektedir.  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  için ise aynı hareketli faz sırası değişimine göre,  $R_f$  değerleri 0.13 den 0.00 kadar değişmektedir.

Aynı paralellikte  $\text{Cu}(\text{PyDTC})_2$  için N değerleri, 235, 207, 225, 16, 0 şeklinde azalarak, H değerleri ise, 97.9, 87.0, 66.7, 187.5, 0.0 şeklinde artarak değişmektedir.  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  için N değerleri, 87, 28 ve 16 olmak üzere yalnızca toluenden başlanarak ilk üç hareketli faz için olup oldukça küçük değerlerdir.  $\text{Co}(\text{PyDTC})_2$  için H değerleri ise yine aynı üç çözücü sistemi için olup sırasıyla 80.5, 142.9, 187.5 şeklinde artarak olumsuz yönde değişmektedir. Her iki kompleks içinde N ve H değerindeki değişim, toluen % sindeki ya da hareketli fazın polaritesindeki azalışa paralel olarak genelde değişmektedir.

FKDT-IIIG, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> ile hazırlanan tabakalarda yapılan uygulamalarda  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$  için N değeri Çizelge 4.6 da verilmiştir. Her ne kadar Si-60GF<sub>254</sub> nin üstünlüğü tartışılmasa da bazı örnekler için burada olduğu gibi sınırlıda olsa FKDT-IIIG kromatografik olarak bazı çözücü durumlarında diğer adsorbanlara üstünlük kurabilmektedir. Toluene ile yürütmede N değerleri FKDT-IIIG, Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> için sırasıyla 1764, 1061 ve 538 dir. Bu sonuçlara göre FKDT-IIIG her iki silikajele göre de açıkça üstündür.

Çizelge 4.6 Farklı tabakalarda Cu(DEDTC)<sub>2</sub> için R<sub>f</sub> ve N değerleri.

Tabaka	Toluen	Toluen:sikloheksan (3:1, v/v)	Toluen:sikloheksan (1:1, v/v)
	N	N	N
FKDT-IIIG	1764	784	400
Si-60GF <sub>254</sub>	1061	1475	324
Si-60HF <sub>254+366</sub>	538	400	400

### Genel Değerlendirme

Bu çalışmada, ATDT ile HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in farklı derişimdeki çözeltileri ile yapılan modifikasyon çalışmalarında, 3.0 M asit çözeltileri ile kaynatma işlemi sonucunda elde edilen ürünlerde SiO<sub>2</sub> dışındaki inorganik bileşenlerin büyük oranda uzaklaştırılmıştır. Bu gerekçe ile TLC uygulamalarında 3M HCl ile elde edilen ürün tercih edilmiştir. Fakat diyatome toprağının organik kirliliği asitle modifikasyon işlemleri ile giderilemez. Organik kirliliği giderebilmenin yolu 600<sup>0</sup>C nin üstündeki sıcaklıklarda ısıtmaktır. ATDT'nin 900-1000<sup>0</sup>C de flaks kalsinasyonu ile elde edilmiş olan FKDT bu açıdan problemsizdir. 6.0M NaOH ile yapılan modifikasyon çalışmalarında, hem ATDT-I hem de FKDT-I üzerinden elde edilen ve SEM görüntüleri, IR spektrumu, spesifik yüzey alanı ve bağlı OH grubu yoğunluğu gibi veriler açısından TLC uygulamalarında kullanım için, uygunluk gösteren bu ürünlerden FKDT den başlanarak elde edilen FKDT-II, ATDT-I'e tercih edilmiş olup TLC uygulamalarında kullanılmıştır. Şekil B.12 de verilen ışık mikroskobu görüntüsü Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile silikatlaştırmanın büyük oranda gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu nedenle Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çalışma üzerinde durulmamıştır.

Bu çalışmada polaritesi büyük ve küçük olan maddeleri temsil etmesi açısından ditiyokarbamat ve ditizonat kompleksleri ve mürekkep örnekleri ile uygulamalar yapılmıştır. Boyar maddeler tabaka aktivitesinin belirlenmesinde referans olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kromatografi uygulamalarının öğretiminde, ekonomik ve kolay bulunabilir olması nedeniyle mürekkep örnekleri tercih edilmektedir.

Ditiyokarbamat ve ditizonat komplekslerinin kullanılma nedenleri ise aşağıdaki gibi sıralanabilir; 1) diyatome toprağından elde edilen (FKDT, FKDT-I, FKDT-II, FKDT-IG FKDT-IIG) ürünlerin polarite açısından moleküler kompleks yapılarına benzemeleri, 2) eser düzeydeki metal katyonlarının zenginleştirilmesinde bu ligandların yaygın kullanılır olması, 3) kromatografik olarak, metal katyonlarının yükseltgenme basamaklarının türlenmesinde bu ligandlarla oluşturulan komplekslerin yaygın kullanılıyor olmasıdır. [53], 4) Tabaka aktivitesine uygun moleküler madde özelliğı taşımalarıdır.

Uygulamalara genel olarak bakıldığında,  $M(PyDTC)_2$  kompleksinin  $R_f$  değerinin  $M(DEDTC)_2$  kompleksininkinden küçük olması, PyDTC komplekslerinin polarlığının DEDTC komplekslerinin kısmi polarlığından daha büyük olmasının bir sonucudur.  $M(PyDTC)_2$  kompleksinin tabakanın polar merkezleri ile etkileşiminin daha büyük olması nedeniyle  $R_f$  değeri de küçük olmaktadır.

Çizelge 4.7, FKDT-IIG, Si-60GF<sub>254</sub>, Si-60HF<sub>254+366</sub> ve FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub>'ün 1:3, 1:1 ve 3:1 oranında karıştırılması ile elde edilen aktive edilmiş tabakalardan elde edilen PyDTC ve DEDTC komplekslerinin kromatogramlardaki  $R_f$  değerlerini içermektedir. Tabaka sabit iken her bir kompleksin çözücü polaritesindeki azalmaya bağlı olarak  $R_f$  değerinde azalma olmaktadır. Her bir kompleks için aynı hareketli fazda, tabaka değiştirildiğinde tabakanın yüzey aktivitesi artarken  $R_f$  değerinde azalma görülmektedir. Sabit faz ve hareketli fazın aynı olması durumunda, aynı metal katyonun, DEDTC kompleksinin  $R_f$  değeri PyDTC kompleksininkinden her zaman daha büyük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada yeni elde edilen ürünler ve ticari olarak satılan silikajeller ile yapılmış olan TLC uygulamalarında elde edilen verileri, adsorbanın özellikleri (tabaka aktivitesi; yüzey alanı, gözenek hacmi, bağlı OH grubu yoğunluğu), hareketli fazın özellikleri (bileşimi, pH ve polaritesi) ve örneğin özellikleri (polarite, metal ve ligand farklılığı) ile ilişkilendirmek ve sonuçları çoğaltmak mümkündür.

Çizelge 4.8.de, PyDTC ve DEDTC komplekslerinin, adsorban ve çözücü değişimine göre N değerleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, her üç çözücü sisteminde de, aynı DEDTC ve PyDTC komplekslerinin N değeri, FKDT-IIG de

daha büyük olup, Si-60GF<sub>254</sub>, ve Si-60HF<sub>254+366</sub> tabakalarına üstünlük göstermektedir. Aynı ligandın farklı metal katyonu ile yaptığı kompleksler için adsorban ve çözücü sabit iken N değerleri karşılaştırıldığında, Cu (II) kompleksleri için N değerinin büyük olduğu görülmektedir. FKDT-I, Si-60GF<sub>254</sub> ve karışımlarından elde edilen tabakalar karşılaştırıldığında, kompleks ve hareketli faz sabit iken, kütlece 1:1 oranında karıştırma ile hazırlanmış tabakada performansın genelde daha iyi olduğu görülmektedir. Bu karışım oranındaki adsorbanın performans değerinin Si-60GF<sub>254</sub>'ten bile, daha iyi olması, bu örneklerde, adsorban karışımı ile TLC uygulamalarının, ayrıca FKDT-I kullanımının üstünlüğüdür.

Çizelge 4.8 deki verilere göre kullanılan adsorbanların tamamı karşılaştırıldığında, Cu(DEDTC)<sub>2</sub> kompleksi için, FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 1:1 oranındaki karışımı ile hazırlanan tabakada, hacimce 3:1 oranındaki toluen:sikloheksan karışımından oluşan sistem en etkindir. (N=2178). Benzer şekilde FKDT-I:Si-60GF<sub>254</sub>'ün kütlece 1:3 oranındaki karışımından hazırlanan aktive edilmiş tabakada, toluen ile Cu(DEDTC)<sub>2</sub> kompleksi için aynı etkinlik elde edilmiştir.

Hareketli faz olarak bütanol:etanol:amonyak(2M) ile mürekkep örneklerinin yürütüldüğü ve FKDT-I ile Si-60GF<sub>254</sub> karışımlarının Şekil 3.89-92 ile yalnız Si-60GF<sub>254</sub> nin uygulamasının yapıldığı Şekil 3.101'e ait kromatogramlarda görüleceği gibi ayrılmalarda belirgin bir farklılık görülmemektedir. Karışımda FKDT-I'nin miktarındaki artış ile az da olsa benek genişlemesi olmaktadır. Bu farklılık aynı mürekkeplerin kullanıldığı bütanol asetik asit su (12.3:5) sisteminde biraz daha belirginleşmekte, Şekil 3.93-96 ve Şekil 3.102 incelendiğinde, FKDT-I oranı arttıkça benek genişlemesi ve kuyruklanma daha fazla artmaktadır. Bu sonuç, FKDT-I %'sinin artışı ile tabakanın özellik açısından FKDT-I'in özelliklerine yaklaşmanın bir sonucudur. FKDT-I % si arttıkça doğal olarak gözenek hacmi artmakta ve yüzey alanı küçülmekte bu da benek genişlemesi ve kuyruklanma gibi olaylara neden olmaktadır. Benek genişlemesi ve kuyruklanma gibi istenmeyen olayların nedenleri 4.13.1 de tartışılmıştı.

Çizelge 4.7 PyDTC ve DEDTC komplekslerinin, adsorban ve çözücü değişimine göre  $R_f$  değerleri.

Madde (Kompleksler)	Toluen	Toluen:sikloheksan (3:1)	Toluen:sikloheksan (1:1)	Tabaka (Adsorbanlar)
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.76</b>	<b>0.64</b>	<b>0.51</b>	FKDT-IIIG
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.38	0.27	0.14	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.54	0.49	0.40	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.23	0.20	0.07	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.53</b>	<b>0.45</b>	<b>0.33</b>	Si-60GF <sub>254</sub>
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.19	0.15	0.07	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.42	0.32	-	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.13	0.08	-	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.53</b>	<b>0.45</b>	<b>0.36</b>	Si-60HF <sub>254+366</sub>
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.18	0.11	0.07	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.42	0.33	0.27	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.13	0.07	0.06	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.65</b>	<b>0.56</b>	<b>0.42</b>	FKDT-I:Si-69GF <sub>254</sub> (1:3)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.26	0.18	0.09	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.51	0.38	0.25	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.16	0.09	0.04	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.75</b>	<b>0.64</b>	<b>0.48</b>	FKDT-I:Si-69GF <sub>254</sub> (1:1)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.36	0.24	0.07	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.65	0.50	0.20	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.27	0.16	0.02	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>0.83</b>	<b>0.76</b>	<b>0.54</b>	FKDT-I:Si-69GF <sub>254</sub> (3:1)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	0.46	0.29	0.18	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	0.73	0.64	0.36	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	0.31	0.22	0.11	

Çizelge 4.8 PyDTC ve DEDTC komplekslerinin, adsorban ve çözücü değişimine göre N değerleri

Madde	Toluen	Toluen:Sikloheksan (3:1)	Toluen sikloheksan (1:1)	Tabaka
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>1764</b>	<b>784</b>	<b>400</b>	FKDT-IIG
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	784	144	49	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	961	729	484	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	300	215	28	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>1061</b>	<b>752</b>	<b>324</b>	Si-60GF <sub>254</sub>
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	256	114	21	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	529	306	0	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	87	52	0	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>538</b>	<b>400</b>	<b>400</b>	Si-60HF <sub>254+366</sub>
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	178	64	28	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	235	207	225	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	87	28	16	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>2178</b>	<b>1708</b>	<b>529</b>	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (1:3)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	502	256	44	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	1394	784	348	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	324	100	16	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>1681</b>	<b>2178</b>	<b>697</b>	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (1:1)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	711	300	28	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	1296	784	215	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	900	324	4	
<b>Cu(DEDTC)<sub>2</sub></b>	<b>1296</b>	<b>1129</b>	<b>576</b>	FKDT-I:Si-60GF <sub>254</sub> (3:1)
Co(DEDTC) <sub>2</sub>	625	256	178	
Cu(PyDTC) <sub>2</sub>	1600	1225	711	
Co(PyDTC) <sub>2</sub>	514	256	144	

FKDT-I ve FKDT-IG tabakalarında, boyar maddeler her iki hareketli faz ile de ayrılmazken, Si-60GF<sub>254</sub> ile oluşturulan kütlece 3:1, 2:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki karışımlarında rahatlıkla ayrılabilir. Bu sonuç, yüzey alanı küçük, gözenek hacmi büyük ve bağlı OH grubu yoğunluğu değerinin 0.00  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  olmasına rağmen kullanılabilirliğinin göstergesidir.



## SONUÇ

Türkiye’de Afyon-Tınaztepe, Kayseri-Erkilet, Kütahya-Alayunt, Ankara-Kızılcahamam bölgelerinden alınan diyatome toprağı örneklerinin ışık mikroskobu ve SEM ile görüntüleri elde edilmiştir. Fiziksel yapıya ve kimyasal içeriğe bağılı olarak bir toprak örneğinin diyatome toprağı olduğunu söylemek yanlışlıklara neden olabilir, SEM veya ışık mikroskobu görüntüleri ile nitel analiz yapılması zorunludur. Kimya alanında çalışmalarda nitel analiz için, diyatome şeklinin (pennat yada sentrik) belirtilmesi yeterli olup bu da ışık mikroskobu ile 200 ve daha yukarısı büyütmelemlerle belirlenebilmektedir.

ATDT’nin modifikasyonu ile elde edilen ATDT-I, ATDT-II, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II’nin yüzey özelliklerindeki değışmeler SEM görüntüleri ve IR spektrumların O-H bağı titreşimine ait bandın absorban değıerindeki değışime bağılı olarak belirlenmiştir. SEM görüntülerindeki ve O-H bağı titreşimine ait bandın A değıerindeki değışime modifikasyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır.

ATDT’nin modifikasyonu ile elde edilen ATDT-I, ATDT-II, FKDT, FKDT-I ve FKDT-II’nin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve bağılı OH grubu yoğunluğu değıerleri belirlenmiştir. Bu özelliklerdeki değışmede modifikasyon gerçekleşip gerçekleşmediğini göstermektedir.

Kromatografik amaçlı kullanılan FKDT-I ve FKDT-II, her ne kadar kimyasal yapı açısından Si-60GF<sub>254</sub> ve Si-60HF<sub>254+366</sub> ile benzer olsa bile SEM görüntüleri, IR spektrumlarındaki farklılık bu maddelerin yeni özellikte maddeler olduklarını göstermektedir. Ayrıca spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve bağılı OH grubu yoğunluğu değıerlerindeki farklılık bunu desteklemektedir. Pratikte tek bir probleme bile çözüm bulmak amacıyla maddelerin üretildiğı dikkate alındığında, FKDT-I ve FKDT-II bu açıdan dikkate alınması gereken ürünlerdir.

Çeşitli üretim sistemlerinde (şeker, bira, şarap, cola, sıvı yağ, meyve suyu gibi) filtre yardımcısı olarak kullanılmakta ithal marka Celite 545 ve Celite 535 ile yakın özelliklere sahip olarak üretilmekte iken, üretimi durdurulmuş olan ulusal FKDT, bu amaç için Celite 545 ve Celite 535'e alternatif bir ürün özelliği göstermektedir.

Fluka firması tarafından Celite AFA satılan analitik filtre yardımcısı madde diyatome kökenli olup 1.00 g 1.0 dolardan satılmaktadır. ATDT'in modifikasyonu ile elde edilen FKDT-I fiziksel özellikleri ve kimyasal yapısı gereği inert olması nedeniyle, analitik filtre yardımcısı olarak kullanılabilir özellikte maddelerdir.

ATDT den başlanarak elde edilmiş olan FKDT-I ile yapılan kromatografik uygulamalarda FKDT-I'in tek başına başarılı olmasa bile, ticari Si-60GF<sub>254</sub> ile karıştırıldığında, hem polar özellikteki boyar maddeler ile hem de polaritesi düşük moleküler özellikteki kompleks bileşiklerde, TLC uygulamalarında son derece başarılı sonuçlar alınmaktadır. FKDT-I ile gözenek hacmi küçük, bağlı OH grubu yoğunluğu ve yüzey alanı büyük ticari silikajeller ile karışımları oluşturularak, tabaka yüzey aktivitesinin kontrollü olarak değiştirilebilmesi, TLC uygulamaları için bir zenginliktir. Normal faz kromatografisi uygulamalarında tabakanın özelliğinin değiştirilmesi amacıyla son derece yararlı bir maddedir.

FKDT-I gözenek hacmi büyük olması nedeniyle, yürütme zamanı uzun olan uygulamaların zamanını kısaltmak amacıyla da adsorban karışımı elde etmek amacıyla tercih edilebilir. Yine aynı özelliği gerekçesi ile moleküler elek kromatografisinde ve sıvı-sıvı adsorbsiyon kromatografisi uygulamalarında da kullanılabilirliği öngörülebilir.

ATDT'den başlanarak elde edilen FKDT-II, yapısal açıdan birbirine yakın özellikteki ditiyakarbat komplekslerinin karışımlarının ayrılmasında ve nitel analizinde kullanım açısından ticari ürünler ile rekabet edecek özelliktedir. Bu özelliği nedeniyle, çeşitli örneklerdeki metal katyonlarının zenginleştirilmesi, türleşmesi amacıyla kullanım alanı bulabilir. FKDT-II başka tür moleküler yapıdaki bileşiklerin karışımlarının TLC uygulamalarında kullanım alanı bulabilir.

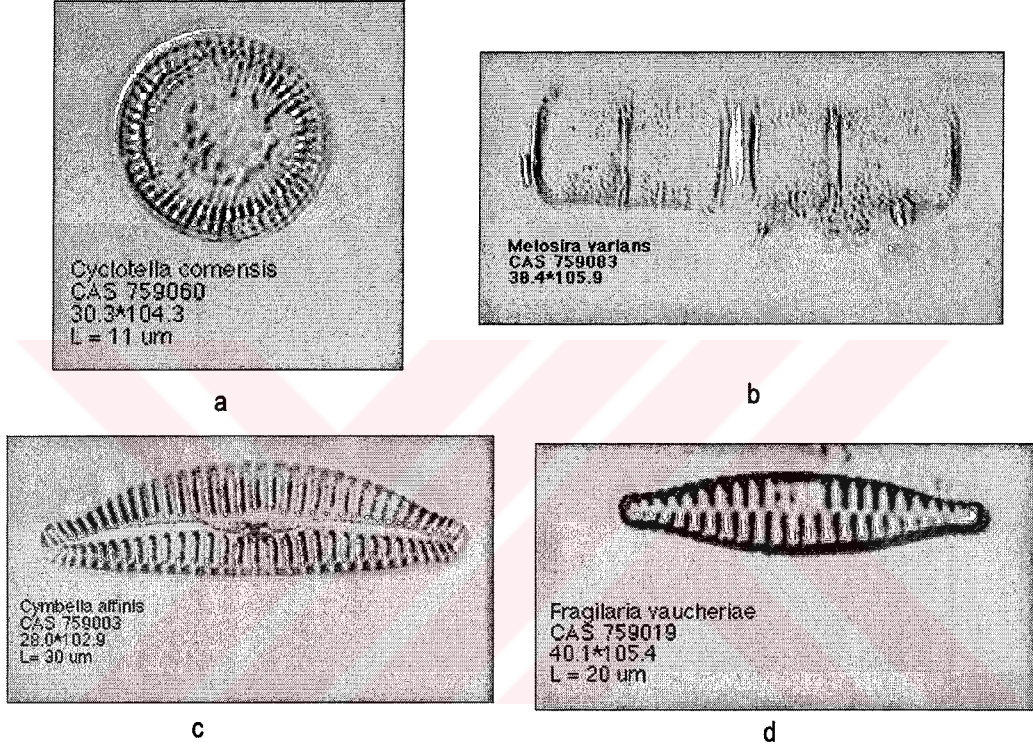
FKDT, FKDT-I ve FKDT-II ile yapılan metilen mavisi adsorbsiyonu çalışmalarına bağlı olarak elde edilen sonuçlar, her bir ürünün çevre kirliliği amaçlı çalışmalarda kullanılabileceğini de göstermektedir. Ayrıca FKDT-II'nin metilen mavisi adsorbalama potansiyelinin FKDT, FKDT-I ve Si-60GF<sub>254</sub>'nin kapasitesinden büyük olması FKDT-II'nin bir üstünlüğüdür.

Bu çalışmada incelenmiş olan diyatome toprağı ve elde edilen ürünlerin ülkemiz kaynağı olması gerekçesiyle ekonomimize katkı sağlayacağı düşünölmektedir.



## 5. EKLER

### EK.A. Bazı Bilinen Diyatomelerin Işık Mikroskobu Görüntüleri

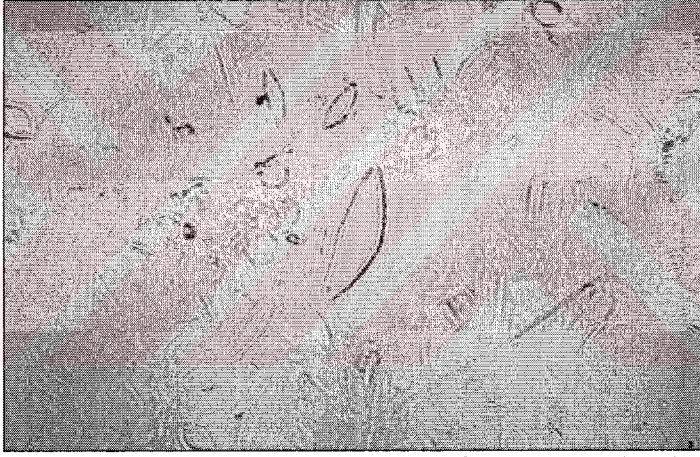


Şekil A.1 Bazı bilinen diyatomelerin ışık mikroskobu görüntüleri. (a) Cyclotella (b) Melosira (c) Cymbella (d) Fragilaria.

**EK B ATDT'nın Bazı Modifikasyon Ürünlerinin Işık Mikroskopik Görüntüleri**



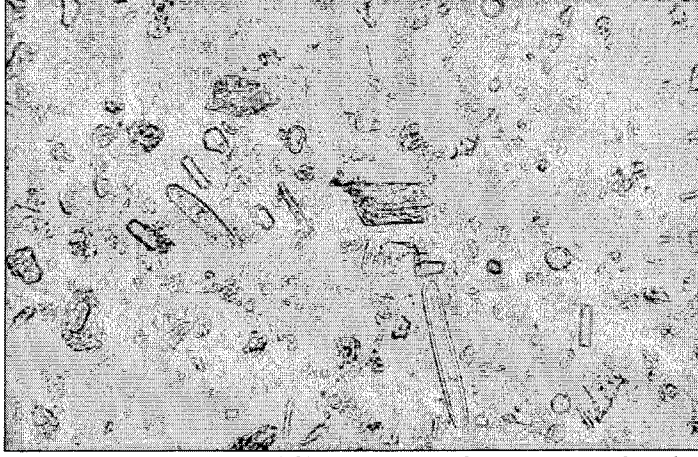
Şekil B.1 ATDT'nın 0.5M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S15).



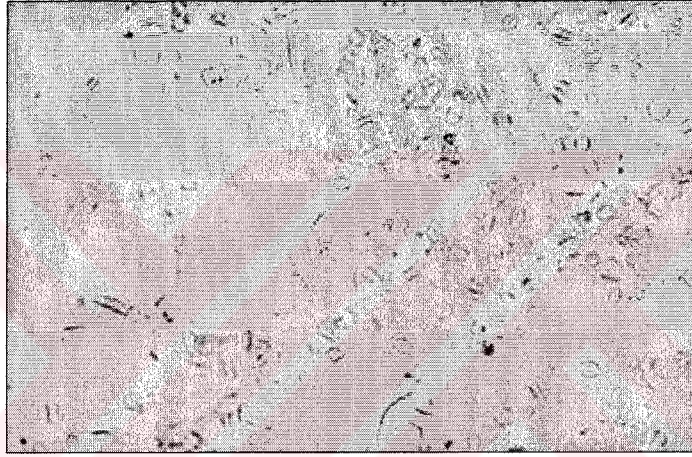
Şekil B.2 ATDT'nın 1M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S14).



Şekil B.3 ATDT'nın 1M HCl ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 büyütme ile edilen mikroskopik görüntüsü (S11).



Şekil B.4 ATDT'nin 2M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü.(16)



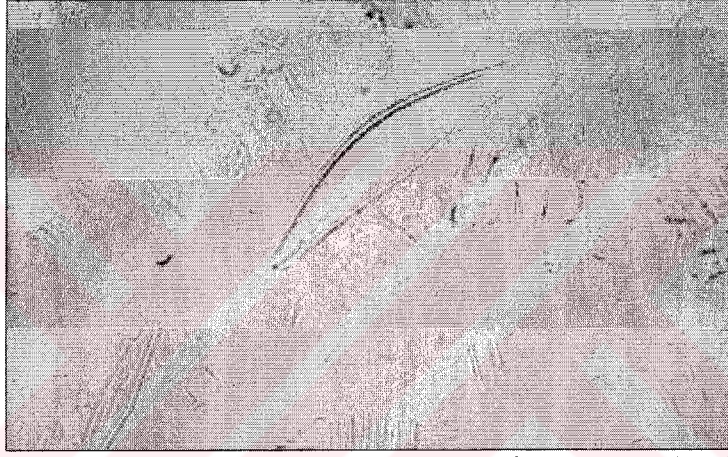
Şekil B.5 ATDT'nin 3M HCl ile 1.5 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10x20 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S13).



Şekil B.6 ATDT'nin 3M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskopik görüntüsü (S3).



Şekil B.7 ATDT'nin 6 M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskobik görüntüsü (S10).



Şekil B.8 ATDT'nin 6M HNO<sub>3</sub> ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskobik görüntüsü (S19).



Şekil B.9 ATDT'nin 6M HNO<sub>3</sub> ile 12 Saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün 10X40 ile elde edilen mikroskobik görüntüsü (S6).



Şekil B.10 ATDT'nin 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün 10x40 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S22).

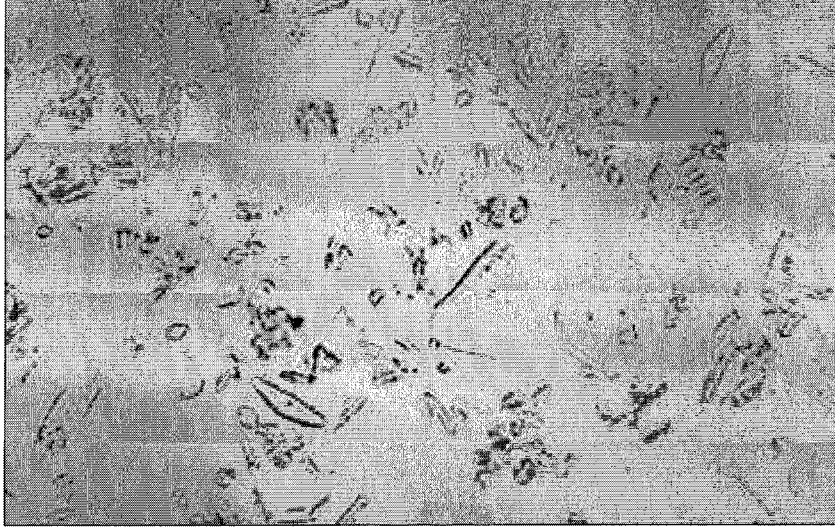


Şekil B.11 ATDT'nin 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün 10x40 büyütme ile elde edilmiş mikroskopik görüntüsü (S21).



Şekil B.12 ATDT-I'nin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyonu ile elde edilen 10x20 büyütme mikroskopik görüntüsü (S67).

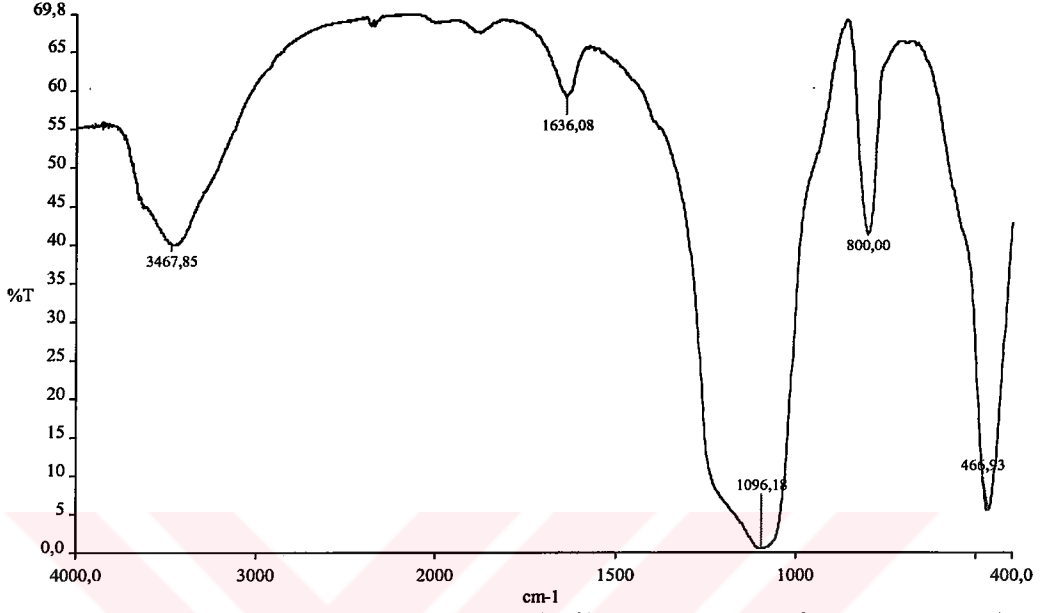




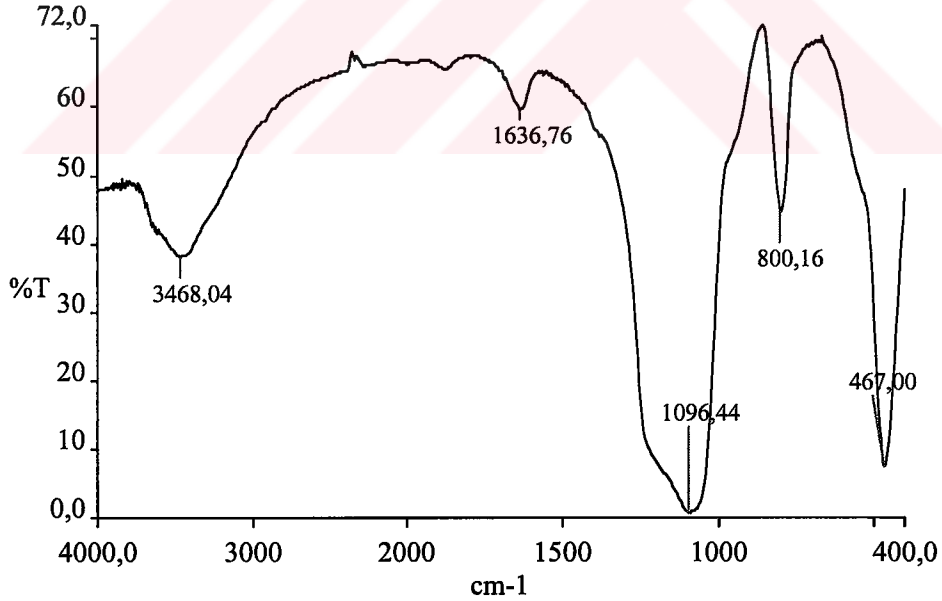
Şekil B.13 FKDT'nin 4M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile modifikasyonu ile elde edilen ürünün 10x20 büyütme mikroskopik görüntüsü (S73).



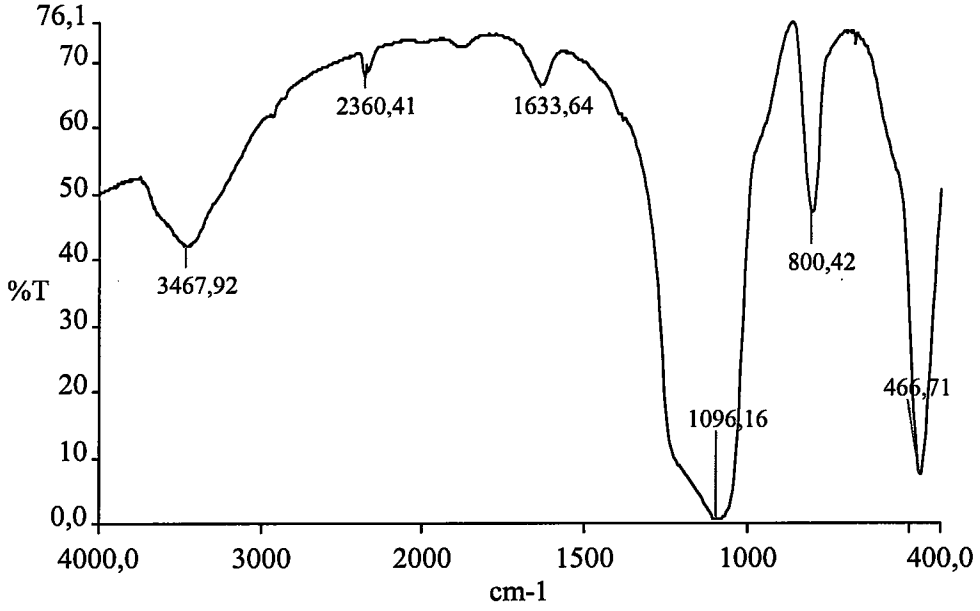
## EK C. ATDT'nin Modifikasyondan Elde Edilen Ürünlerin FT-IR Spektrumları



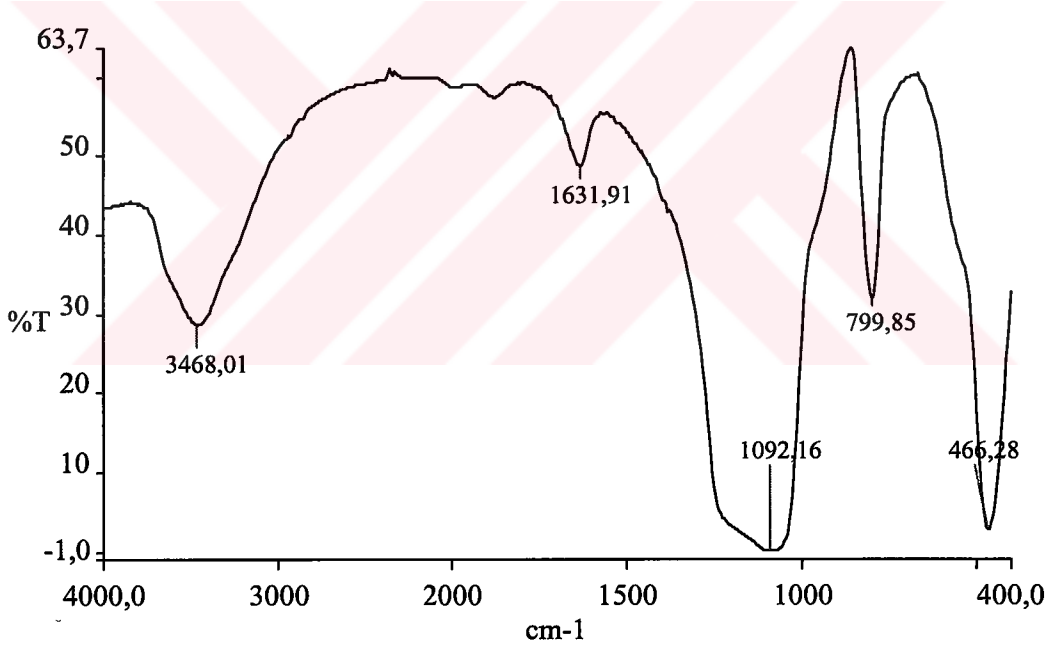
Şekil C.1 ATDT'nin 0.5M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



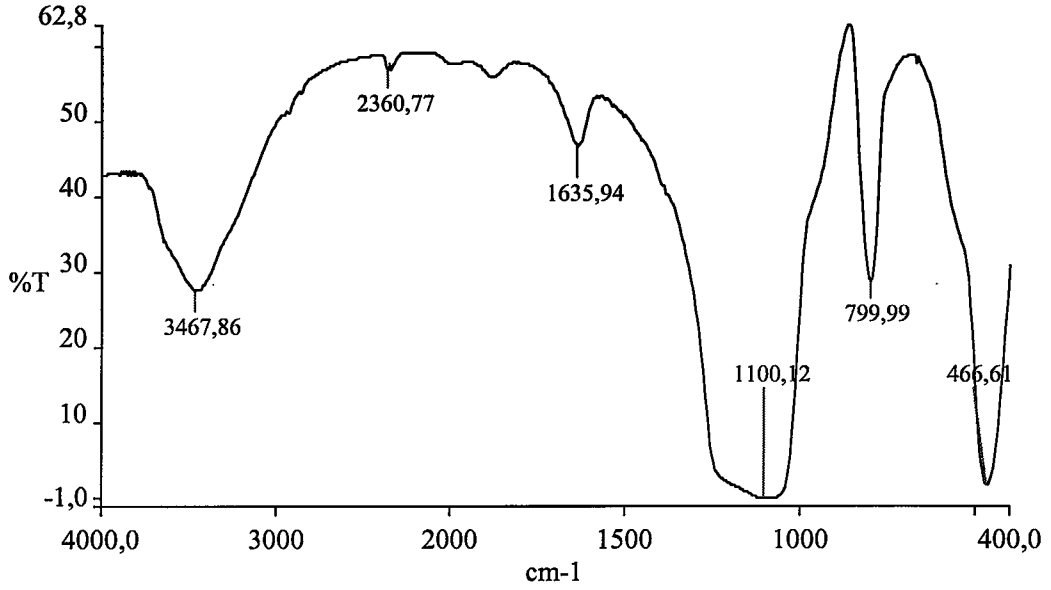
Şekil C.2 ATDT'nin 1.0M HCl ile 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



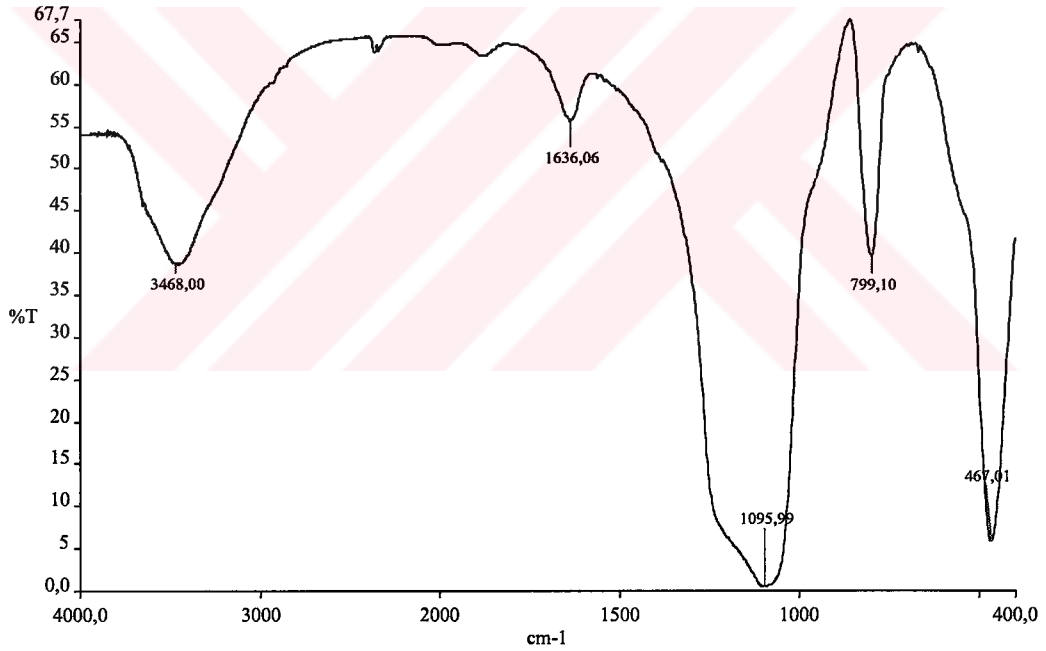
Şekil C.3 ATDT'nin 1M HCl ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



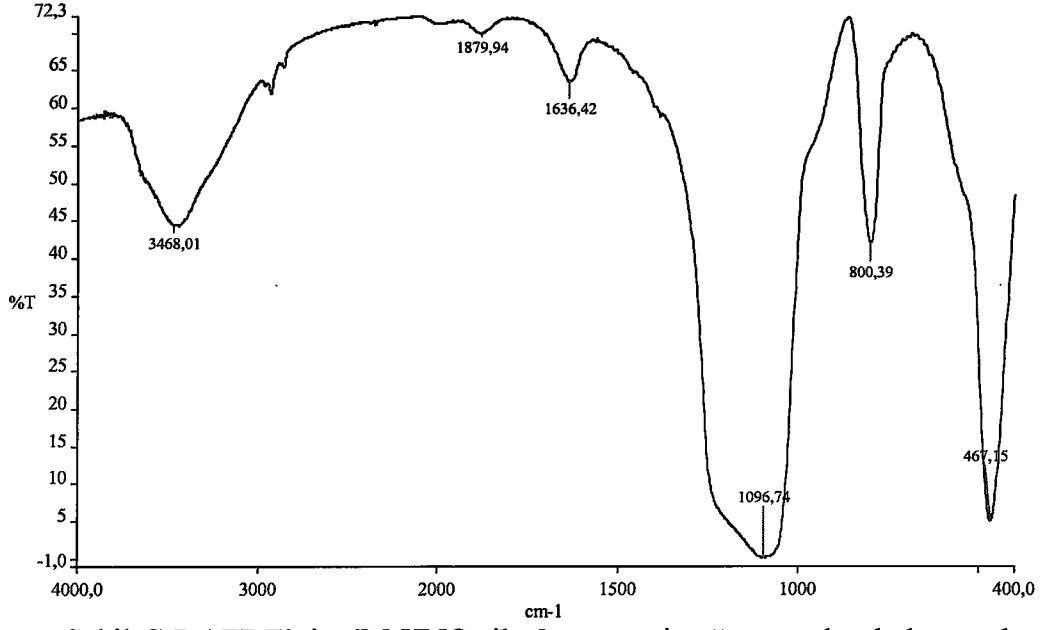
Şekil C.4 ATDT'nin 2M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



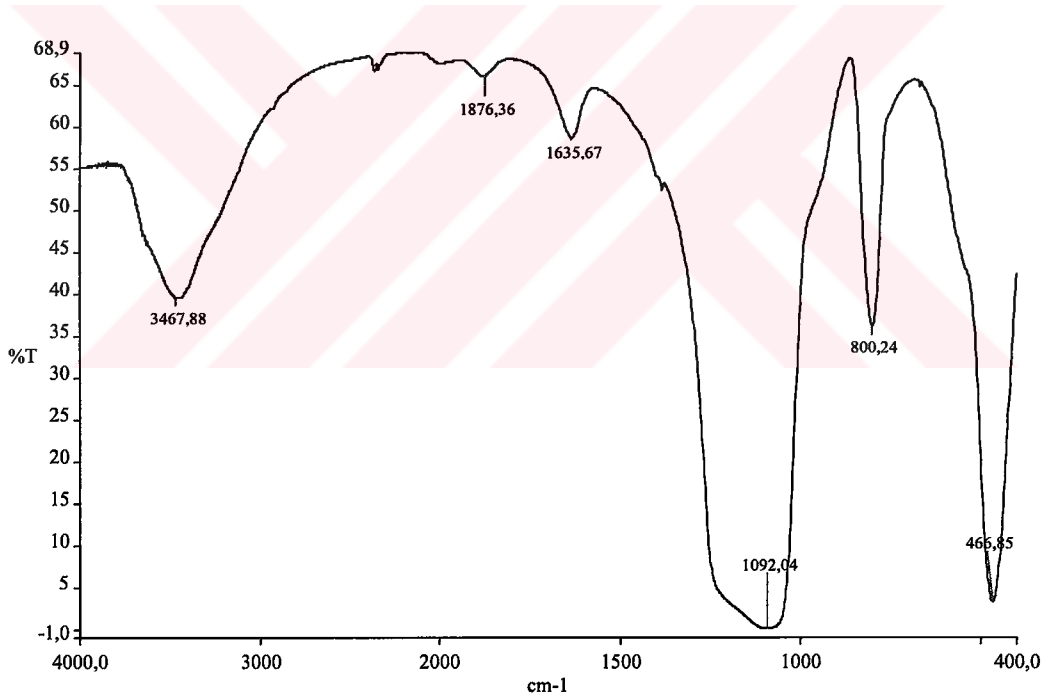
Şekil C.5 ATDT'nin 3M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



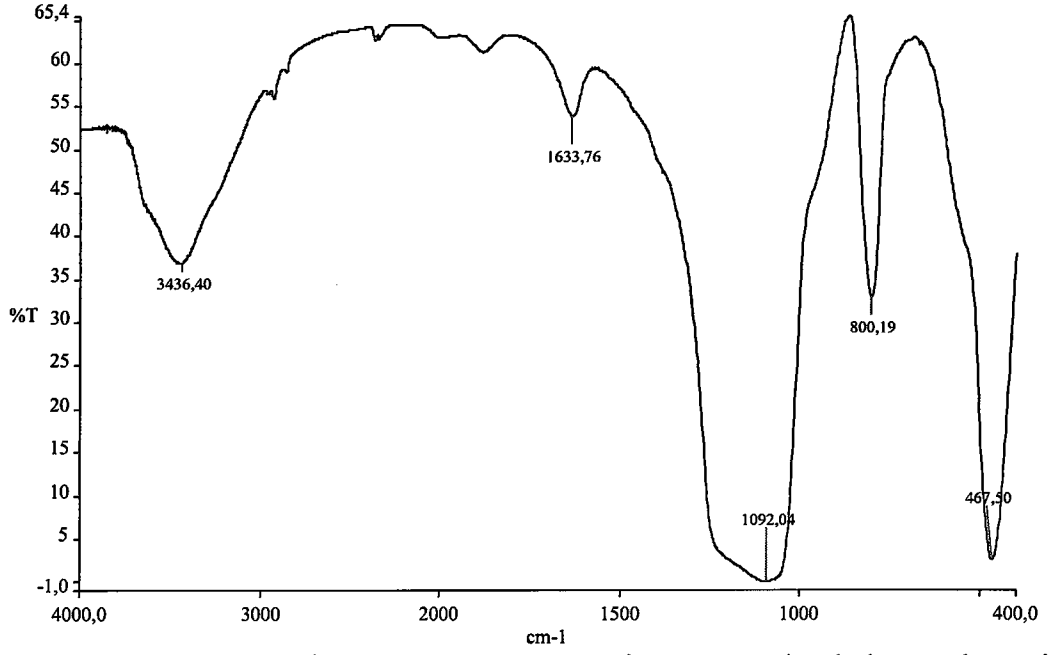
Şekil C.6 ATDT'nin 6M HCl 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilen ürünün IR spektrumu.



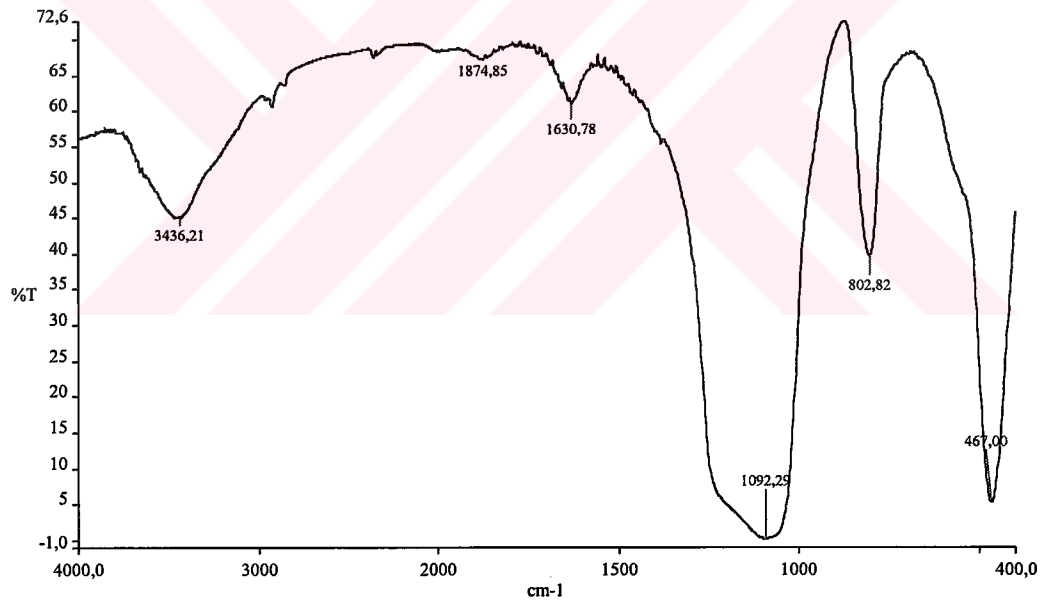
Şekil C.7 ATDT'nin 6M HNO<sub>3</sub> ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün IR spektrumu.



Şekil C.8 ATDT'nin 6M HNO<sub>3</sub> ile 12 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün IR spektrumu.

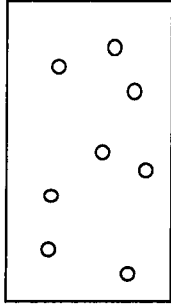


Şekil C.9 ATDT'nin 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün IR spektrumu.

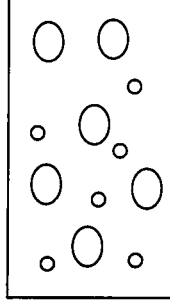


Şekil C.10 ATDT'nin 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen ürünün IR spektrumu.

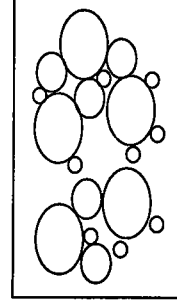
## EK D Jel Oluşumunun Şematik Gösterimi



Jel oluşumunda  
ilk tanecikler







İlk taneciklerin  
boyutundaki artış



Silikajel

Şekil D.1 Jel oluşumunun şematik gösterimi.

## EK E TUBİTAK'ta Yapılan Spesifik Yüzey Alanı Sonuçları.

	<b>TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ</b>	
	Posta Adresi: P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09	
<b>Rapor No</b>	: B.02.1.BAK.5.01.55.22/2225 <b>13209</b>	
<b>Talep Eden</b>	: Soner Ergül	
<b>Adres</b>	Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Balıkesir	
<b>Örnek</b>	: Silikajel Analizi	
<b>Örnek Sayısı</b>	: 2	
<b>Örneğin Getiriliş Şekli</b>	: Elden	
<b>Kabul Anındaki Durumu</b>	Kapalı iki şişe halinde	
<b>Son Kullanım Tarihi</b>	:-	
<b>Enstitü Örnek Kayıt No</b>	: 02/2225/1-2	
<b>Kabul Tarihi ve Saati</b>	: 24.09.02	
<b>Şahit Numune Bilgileri</b>	: ( x ) Müşteriye geri iade ( ) Şahit numune mevcut	
<b>Analiz Tarihi</b>	: 27.09.2002	
<b>Sonuçlar:</b>	2 adet katı numunenin gözenek boyut dağılımı belirlenmesi yapılmıştır. Micromeritics marka Autopore II 9220 model civalı porozimetre cihazı kullanılmıştır. Ölçümde en yüksek 35000psi basınç değerine çıkılmıştır. Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.	
<b>Numune Kodu</b>	<b>Toplam Gözenek (ml/gr)</b>	<b>Ortalama Gözenek Çapı(µm)</b>
1 (FDK1)	2,7859	6,9432
2 (FDK2)	2,7468	2,8938
<b>% Gözenek Hacmi için yapılacak hesaplama formülü şu şekildedir:</b>		
<b>% Gözenek=( Toplam Gözenek(ml/gr)/ ( ( Toplam Gözenek(ml/gr)+1/(Teorik Katı yoğunluğu(gr/cc))</b>		
NOT: Numunelere gözenek dağılım eğrisi, kümülatif gözenek hacmi dağılımı eğrisi, kümülatif gözenek alanı dağılımı eğrisi ve ölçüm alınan ±0.001mL dir		
<b>Numune Kodu</b>	<b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/gr)</b>	<b>Nem miktarı</b>
1 (FDK1)	1.39 m <sup>2</sup> /g	10.1 %
2 (FDK2)	387 m <sup>2</sup> /g	9.7 %
<b>Sorumlu İmzalar:</b> (Adı/Soyadı/Unvanı)	 Dr. Ahmet Ceyhan Gören Araştırmacı	 Erdal Ertaş Araştırmacı
Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca bu rapor hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.		
Bu rapor 1 asıl ve 2 kopya halinde hazırlanmıştır.		Sayfa 2/2

Şekil E.1 TUBİTAK'ta yapılan spesifik yüzey alanı sonuçları.





TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU  
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



Posta Adresi: P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ  
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09

Rapor No : B.02.1.BAK.5.01.55.21/59 808  
Talep Eden : Tuncer GÜN

Adres : T.C. Ziraat Bankası Fen Lisesi, Bursa Yolu 6 Km. BALIKESİR

Örnek : Silikajel  
Örnek Sayısı : 10  
Örneğin Getiriliş Şekli : Ağzı kapalı cam kavanoz içerisinde  
Kabul Anındaki Durumu : Uygun  
Son Kullanım Tarihi : Bilgi verilmedi  
Enstitü Örnek Kayıt No : 02/2862/1-10  
Kabul Tarihi ve Saati : 20/12/2002- 15:00  
Şahit Numune Bilgileri : ( x ) Müşteriye geri iade ( ) Şahit numune mevcut

Analiz Tarihi : 10/01/2003, 15/01/2003

**Sonuçlar:**

T.C. Balıkesir Valiliği Ziraat Bankası Fen Lisesi Müdürlüğü'nden Tuncer GÜN tarafından gönderilen 20 Kasım 2002 tarih ve 20021 MAM evrak numaralı yazıda Syn. Tuncer GÜN'ün 10 adet silikajel numunelerine, istenilen analizler yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

**A. BET Spesifik Yüzey Alan Analizi:**

Numuneler Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı ile yüzey alan ölçümü yapılmış olup, sonuçlar aşağıdadır:

<u>Numune No</u>	<u>Spesifik Yüzey Alan (m<sup>2</sup>/gr)</u>
Afyon 150- 250	26,92
Afyon 106	31,82
Afyon 250- 500	27,78
Afyon 500- 1000	29,70
FKD	1,55
FKD II- 100	437,36
Celite 535	0,56
Celite 545	1,00
Si60 GF 254	306,00
Si60 HF 254+ 366	292,16

**Sorumlu İmzalar:**

  
Bayise KAVAKLI  
Araştırmacı



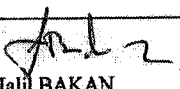
Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca bu rapor hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.

Bu rapor 1 asıl ve 2 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 2/5

Şekil E.2 TUBİTAK'ta yapılan spesifik yüzey alanı sonuçları.

## EK.F TUBİTAK'ta Yapılan Gözenek Analizi Sonuçları.

	<b>TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU</b> <b>MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ</b>	
	Posta Adresi: P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09	
<b>Rapor No</b>	: B.02.1.BAK.5.01.55.21/59 808	
<b>B: Cıva Porozimetre</b>	Porozite (Gözenek ) Analizi, Autopore II 9220 Cıvalı Porozimetre cihazı ile yapılmış olup, tüm deneyler aşağıda belirtilen sabit deney koşullarında gerçekleştirilmiştir.	
	Islatma Açısı:130° ,	
	Cıva Yüzey Gerilimi:485.0 dyn/cm	
	Maksimum Cıva Basıncı: 40.000 psi	
	Deney sonuçları ve % Gözenek ( Porozimetre) miktarı ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.	
	$\% \text{ Porozite} = \frac{A}{B} \times 100$	
	A: Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi ( mL /gr)	
	B: $\frac{1}{\text{Numunenin Teorik Yoğunluğu}}$ + Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi	
<b>Sorumlu İmzalar:</b>		
	Dr. Halil BAKAN Araştırmacı	
<small>Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca bu rapor hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.</small>		
Bu rapor 1 asıl ve 2 kopya halinde hazırlanmıştır.		Sayfa 3/5

Şekil F.1 TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları.



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU  
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



Posta Adresi: P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ  
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09

Rapor No : B.02.1.BAK.5.01.55.21/59 808

**1- Numune Simgesi: S1 60 HF 2541366**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 1.5245 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 157.046 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 0.0063 (µm) micro metre

**2- Numune Simgesi: S1 60 GF 254**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 1.2999 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 101.329 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 0.0066 (µm) micro metre

**3- Numune Simgesi: Celite 535**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 2.0879 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 6.535 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 0.0067 (µm) micro metre

**4- Numune Simgesi: Celite 545**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 1.5904 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 5.127 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 0.0060 (µm) micro metre

**5- Numune Simgesi: FKD**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 2.6815 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 2.360 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 3.1502 (µm) micro metre

**6- Numune Simgesi: FKD II 100**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 2.1011 (mL/gr)

Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 42.057 (m<sup>2</sup>/gr)

Ortalama Gözenek Çapı : 0.0440 (µm) micro metre

Sorumlu İmzalar:

  
Dr. Halil BAKAN  
Araştırmacı

Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca bu rapor hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.

Bu rapor 1 asıl ve 2 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 4/5

Şekil F.2 TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları.



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU  
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



Posta Adresi: P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ  
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09

Rapor No : B.02.1.BAK.5.01.55.21/59 808

**7- Numune Simgesi: AFYON 150 -250**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi : 2.7900 (mL/gr)  
Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 24.755 (m<sup>2</sup>/gr)  
Ortalama Gözenek Çapı : 0.1280 (µm) micro metre

**8- Numune Simgesi: AFYON 250- 500**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 2.7696 (mL/gr)  
Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 22.662 (m<sup>2</sup>/gr)  
Ortalama Gözenek Çapı : 0.1698 (µm) micro metre

**9- Numune Simgesi: AFYON 500- 1000**

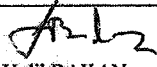
Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi: 2.2569 (mL/gr)  
Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 29.388 (m<sup>2</sup>/gr)  
Ortalama Gözenek Çapı : 0.0635 (µm) micro metre

**10- Numune Simgesi: AFYON 106**

Nüfuz Eden Toplam Cıva Hacmi : 2.5964 (mL/gr)  
Toplam Gözenek Yüzey Alanı : 22.347 (m<sup>2</sup>/gr)  
Ortalama Gözenek Çapı : 0.1104 (µm) micro metre

NOT: Numunelerin Gözenek Dağılım eğrisi, kümülatif gözenek hacmi dağılım eğrisi, kümülatif gözenek alanı dağılımı eğrisi Ek'de sunulmuştur.

Sorumlu İmzalar:

  
Dr. Halil BAKAN  
Araştırmacı

Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca bu rapor hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.

Bu rapor 1 aslı ve 2 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 5/5

Şekil F.3 TUBİTAK'ta yapılan gözenek analizi sonuçları.

# EK G Elek analizi (Tanecik Boyutu ve Boyut Dağılımı) Sonuçları.



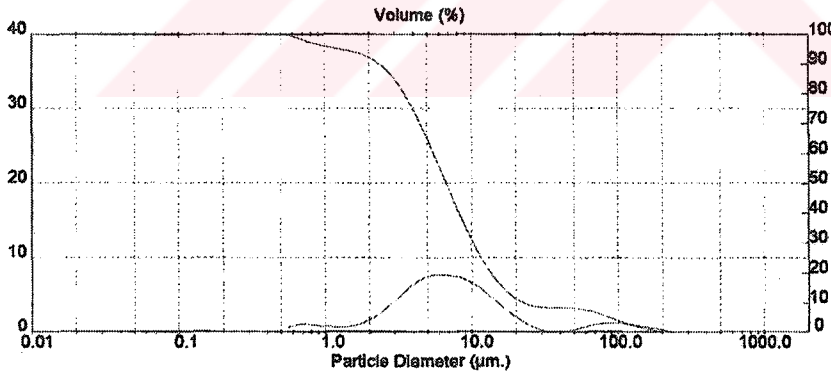
## Result: Analysis Report

Sample ID: DT 106-190 <i>ATDT</i>		Sample Details		Measured: 10 Sep 2001 Mon 14:56	
Sample Filer: GELEN		Run Number: 13	Record Number: 239		Analyzed: 10 Sep 2001 Mon 14:56
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Sample Notes:		Result Source: Analysed	
KALTUN MADENCILIK LAB.					

System Details					
Range Lens: 300 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS65		Obscuration: 2.3 %	
Presentation: 3RHA	[Particle R.I. = ( 1.4500, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.0000]		Residual: 1.670 %	
Analysis Model: Polydisperse					
Modifications: None					

Result Statistics					
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0011 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.3727 sq. m / g		
Mean Diameters:	D [v, 0.1] = 2.37 um	D [v, 0.5] = 6.71 um	D [v, 0.97] = 111.43 um		
D [4, 3] = 15.60 um	D [3, 2] = 4.37 um	Span = 2.974E+00	Uniformity = 1.749E+00		

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.49	0.52	0.58	0.52	22.49	1.05	28.20	91.12
0.58	0.91	0.67	1.43	26.20	0.48	30.53	91.58
0.67	1.08	0.78	2.51	30.53	0.11	35.56	91.69
0.78	0.92	0.91	3.43	35.56	0.01	41.43	91.71
0.91	0.77	1.06	4.20	41.43	0.13	48.27	91.84
1.06	0.68	1.24	4.87	48.27	0.41	56.23	92.25
1.24	0.65	1.44	5.62	56.23	0.73	65.51	92.98
1.44	0.81	1.68	6.33	65.51	1.02	76.32	94.00
1.68	1.20	1.95	7.54	76.32	1.21	88.91	96.21
1.95	1.85	2.28	9.38	88.91	1.23	103.58	96.45
2.28	2.74	2.65	12.12	103.58	1.11	120.67	97.56
2.65	3.83	3.09	15.96	120.67	0.90	140.58	98.46
3.09	5.03	3.60	20.98	140.58	0.70	163.77	99.15
3.60	6.16	4.19	27.14	163.77	0.49	190.80	99.64
4.19	7.05	4.88	34.18	190.80	0.28	222.28	99.92
4.88	7.54	5.69	41.72	222.28	0.08	258.95	100.00
5.69	7.66	6.63	49.38	258.95	0.00	301.68	100.00
6.63	7.57	7.72	58.95	301.68	0.00	351.46	100.00
7.72	7.27	9.00	64.22	351.46	0.00	409.45	100.00
9.00	6.68	10.48	70.50	409.45	0.00	477.01	100.00
10.48	5.92	12.21	76.81	477.01	0.00	555.71	100.00
12.21	4.89	14.22	81.70	555.71	0.00	647.41	100.00
14.22	3.79	16.57	85.49	647.41	0.00	764.23	100.00
16.57	2.76	19.31	88.25	764.23	0.00	878.67	100.00
19.31	1.83	22.49	90.07				



Malvern Instruments Ltd.  
Malvern, UK  
Tel: +44 (0)1684-892458 Fax: +44 (0)1684-892789

Mastersizer S Ver. 2.15  
Serial Number: 33544-101

p. 6  
10 Sep 01 15.25

Şekil G 1 ATDT'nin tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.

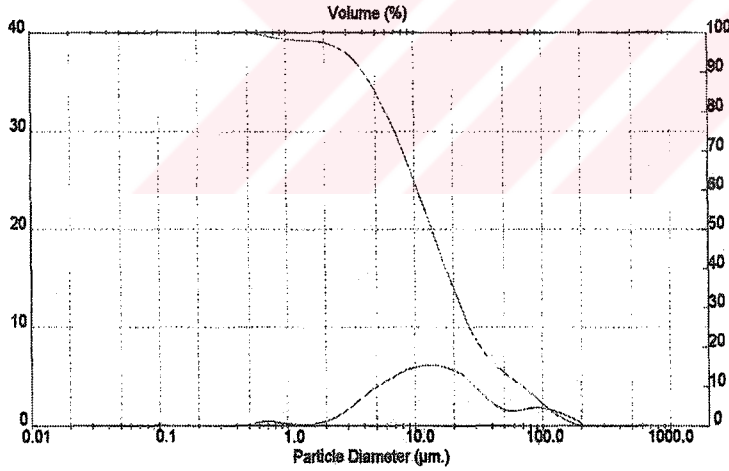
**Result: Analysis Report**

Sample Details		
Sample ID: NO:2 KIZELGUR <i>FKDT</i>	Run Number: 23	Measured: 10 Sep 2001 Mon 15:10
Sample File: GELEN	Record Number: 243	Analyzed: 10 Sep 2001 Mon 15:10
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: KALTUN MADENLİK LAB.		

System Details			
Range Lens: 300 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS65	Obscuration: 0.4 %
Presentation: 3RHA	[Particle R.I. = (1.4500, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.0000]	
Analysis Model: Compressed Range			Residual: 1.249 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0004 %Vol	Density = 1.000 g/cub. cm	Specific S.A. = 0.7616 sq. m/g
Mean Diameters:	D [v, 0.1] = 4.05 um	D [v, 0.5] = 13.61 um	D [v, 0.97] = 127.11 um
D [4, 3] = 26.80 um	D [3, 2] = 7.88 um	Span = 4.815E+00	Uniformity = 1.374E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.49	0.24	0.58	0.24	10.48	6.03	12.21	45.65
0.58	0.42	0.67	0.66	12.21	8.12	14.22	51.77
0.67	0.49	0.78	1.15	14.22	6.05	16.57	57.82
0.78	0.38	0.91	1.53	16.57	5.84	19.31	63.66
0.91	0.27	1.06	1.80	19.31	5.49	22.49	69.15
1.06	0.19	1.24	1.88	22.49	5.08	26.20	74.21
1.24	0.14	1.44	2.13	26.20	4.23	30.53	78.44
1.44	0.17	1.68	2.29	30.53	3.34	35.56	81.79
1.68	0.31	1.95	2.60	35.56	2.53	41.43	84.30
1.95	0.57	2.28	3.17	41.43	1.92	48.27	86.22
2.28	0.97	2.65	4.14	48.27	1.80	56.23	87.82
2.65	1.52	3.09	5.66	56.23	1.54	65.51	89.36
3.09	2.17	3.60	7.83	65.51	1.68	76.32	91.04
3.60	2.88	4.19	10.71	76.32	1.84	88.91	92.88
4.19	3.57	4.88	14.28	88.91	1.88	103.53	94.76
4.88	4.16	5.69	18.44	103.58	1.72	120.67	96.48
5.69	4.65	6.63	23.09	120.67	1.42	140.58	97.90
6.63	5.12	7.72	28.21	140.58	1.07	163.77	98.97
7.72	5.56	9.00	33.76	163.77	0.70	190.80	99.67
9.00	5.86	10.48	39.62	190.80	0.33	222.28	100.00



Şekil G.2 FKDT'nin tanecek boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.

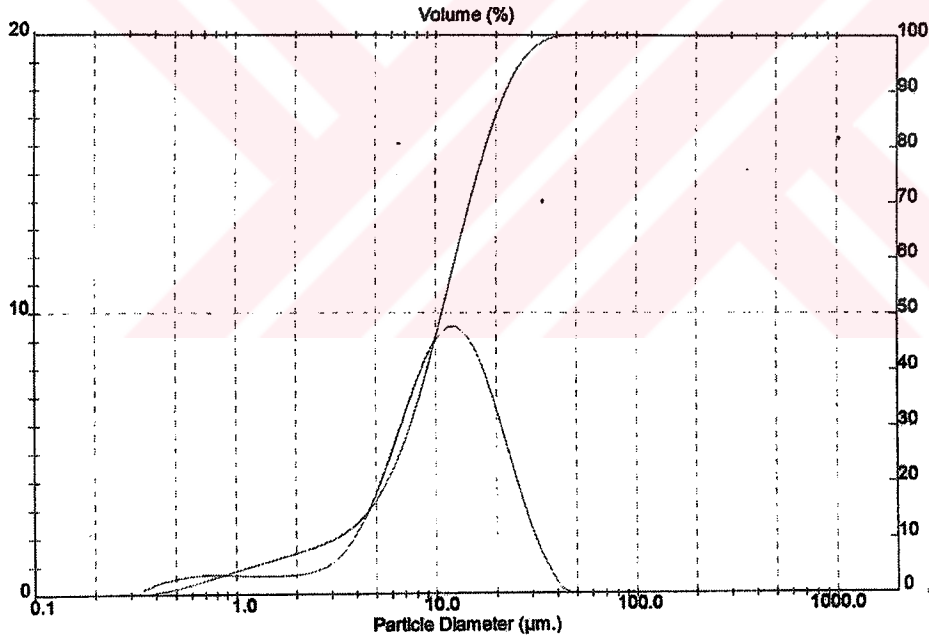
## Result: Histogram Report

Sample Details		
Sample ID: Lab. Gelen Numune	Run Number: 2	Measured: 14 Aug 2002 Wed 09:57
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: 14 Aug 2002 Wed 09:57
Sample Path: CASIZERMUNDATA\ FKDT-I		Result Source: Analysed
Sample Notes: FKDT1		
ELEK ANALYZY		

System Details		
Sampler: Internal	(Particle R.I. = ( 1.6295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300)
Presentation: 40HD		Measured Beam Obscuration: 17.4 %
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.288 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0182 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.1766 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 3.15 um	D (v, 0.5) = 10.69 um	D (v, 0.9) = 22.32 um
D [4, 3] = 11.95 um	D [3, 2] = 5.10 um	Span = 1.798E+00	Uniformity = 5.490E-01

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.371	0.22	2.07	7.54	11.53	64.76	84.27	100.00
0.441	0.67	2.48	8.40	13.69	65.42	76.00	100.00
0.523	1.28	2.92	9.44	16.26	75.47	90.62	100.00
0.621	2.01	3.46	10.66	19.30	84.15	107.6	100.00
0.738	2.82	4.11	12.96	22.92	90.92	127.8	100.00
0.878	3.84	4.89	16.12	27.22	95.61	151.7	100.00
1.04	4.44	5.80	20.69	32.32	98.38	180.2	100.00
1.24	5.22	6.89	28.92	38.38	99.69	213.9	100.00
1.47	6.09	8.16	34.87	45.00	99.97	260.0	100.00
1.74	6.74	9.71	44.32	54.12	100.00	301.7	100.00



Şekil G.3 FKDT-I'in tanecek boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.



# MASTERSIZER

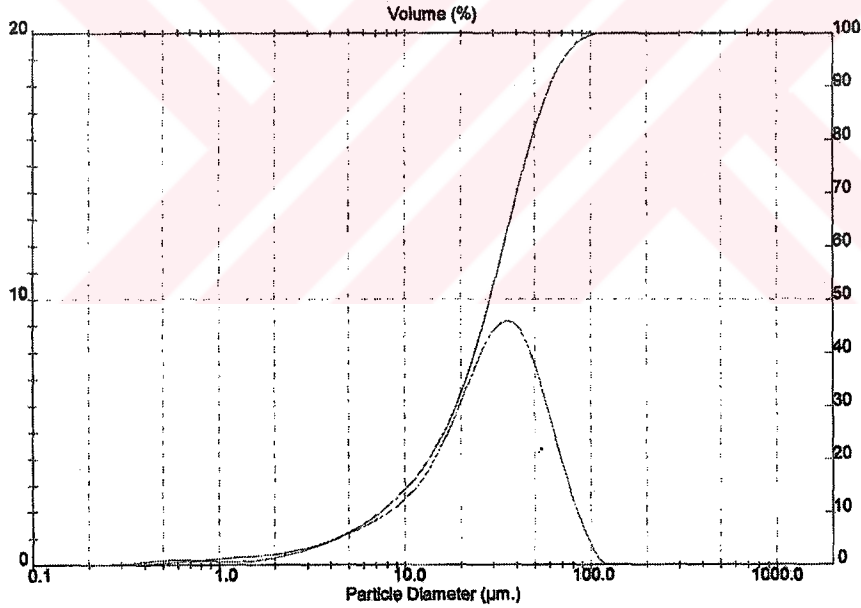
## Result: Histogram Report

Sample Details		
Sample ID: Lab. Gelen Numune	Run Number: 5	Measured: 14 Aug 2002 Wed 10:16
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: 14 Aug 2002 Wed 10:16
Sample Path: CASIZERMU\DATA\ FKDT-II		Result Source: Analysed
Sample Notes: FKD2 50 ELEK ANALYZY		

System Details		
Sampler: Internal	(Particle R.I. = (1.5295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300)
Presentation: 4OHD		Measured Beam Obscuration: 20.3 %
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.289 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0494 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.4954 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 7.35 um	D (v, 0.5) = 28.66 um	D (v, 0.9) = 80.28 um
D [4, 3] = 31.83 um	D [3, 2] = 12.11 um	Span = 1.847E+00	Uniformity = 6.668E-01

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.371	0.08	2.07	2.18	11.53	16.74	64.27	82.17
0.441	0.23	2.46	2.60	13.69	20.45	75.00	93.17
0.623	0.44	2.92	3.18	16.26	25.14	80.82	93.84
0.821	0.67	3.46	3.60	19.30	31.08	107.6	93.80
0.738	0.91	4.11	4.86	22.82	38.40	127.8	100.00
0.876	1.13	4.88	6.08	27.22	47.14	151.7	100.00
1.04	1.32	5.80	7.61	32.32	56.97	180.2	100.00
1.24	1.49	6.89	9.26	38.38	67.27	213.9	100.00
1.47	1.67	8.18	11.31	45.00	78.46	250.0	100.00
1.74	1.89	9.71	13.78	54.12	86.67	301.7	100.00



Malvern Instruments Ltd.  
Malvern, UK  
Tel: +44 (0)1684-892456 Fax: +44 (0)1684-892789

Mastersizer  $\mu$  Ver. 2.15  
Serial Number: 33442-38

p. 6  
14 Aug 02 10:17

FKDT  
0-50

Şekil G 4 FKDT-II'in tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.



# MAVERN MASTERSIZER

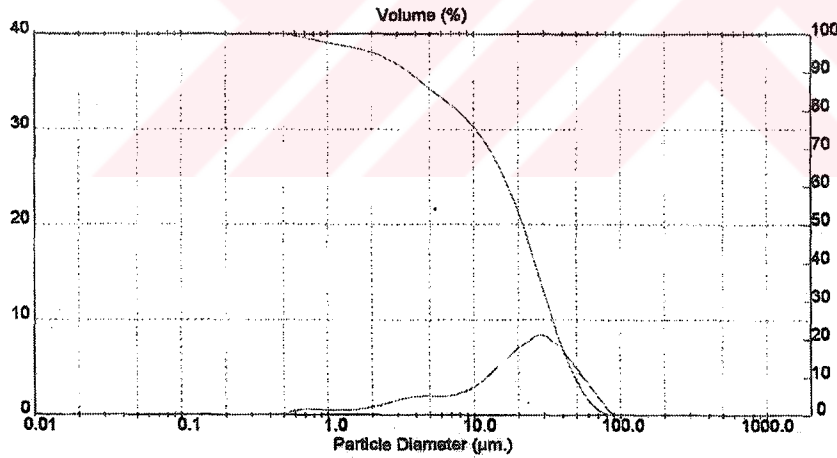
## Result: Analysis Report

Sample Details		Sample Details	
Sample ID: 60GF254	Run Number: 15	Measured: 10 Sep 2001 Mon 14:58	
Sample File: GELEN	Record Number: 240	Analysed: 10 Sep 2001 Mon 14:59	
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed	
Sample Notes:			
KALTUN MADENCILIK LAB.			

System Details			
Range Lens: 300 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS65	Obscuration: 2.5 %
Presentation: 3RHA	[Particle R.I. = (1.4500, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.0000]		Residual: 1.189 %
Analysis Model: Compressed Range			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0023 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.7470 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 3.59 µm	D (v, 0.5) = 21.47 µm	D (v, 0.97) = 63.61 µm
D [4, 3] = 24.24 µm	D [3, 2] = 8.03 µm	Span = 2.108E+00	Uniformity = 6.449E-01

Size Low (µm)	In %	Size High (µm)	Under%	Size Low (µm)	In %	Size High (µm)	Under%
0.49	0.28	0.58	0.28	10.48	3.57	12.21	28.82
0.58	0.50	0.67	0.79	12.21	4.46	14.22	33.28
0.67	0.62	0.78	1.40	14.22	5.42	16.57	38.70
0.78	0.57	0.91	1.97	16.57	6.37	19.31	45.07
0.91	0.52	1.06	2.49	19.31	7.20	22.49	52.27
1.06	0.49	1.24	2.98	22.49	7.88	26.20	60.13
1.24	0.49	1.44	3.46	26.20	8.40	30.53	68.53
1.44	0.55	1.68	4.01	30.53	7.99	35.56	76.52
1.68	0.69	1.95	4.71	35.56	7.13	41.43	83.65
1.95	0.91	2.28	5.62	41.43	5.84	48.27	89.59
2.28	1.18	2.65	6.80	48.27	4.61	56.23	94.20
2.65	1.48	3.09	8.27	56.23	3.27	65.51	97.47
3.09	1.74	3.60	10.01	65.51	1.93	76.32	99.40
3.60	1.92	4.19	11.94	76.32	0.60	88.91	100.00
4.19	2.00	4.88	13.94	88.91	0.00	103.58	100.00
4.88	1.99	5.69	15.93	103.58	0.00	120.67	100.00
5.69	1.98	6.63	17.91	120.67	0.00	140.58	100.00
6.63	2.09	7.72	19.99	140.58	0.00	163.77	100.00
7.72	2.38	9.00	22.38	163.77	0.00	180.80	100.00
9.00	2.87	10.48	25.25	190.80	0.00	222.28	100.00



Mavem Instruments Ltd.  
Mavem, UK  
Tel: +44 (0)1684-892456 Fax: +44 (0)1684-892789

Mastersizer S Ver. 2.15  
Serial Number: 33544-101

p. 5  
10 Sep 01 15:23

Şekil G 5 Si-60GF<sub>254</sub>'ün tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.



# MASTERSIZER

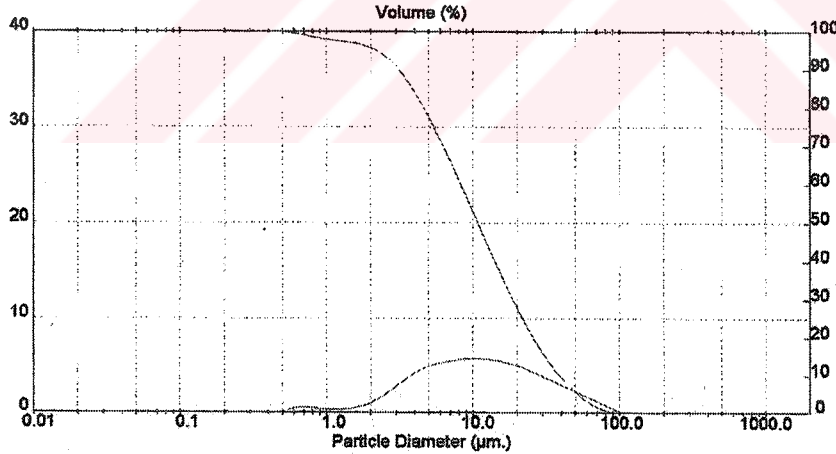
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: <i>Si-60HF<sub>254+366</sub></i>	Run Number: 19	Measured: 10 Sep 2001 Mon 15:03
Sample Filtr: GELEN	Record Number: 242	Analysed: 10 Sep 2001 Mon 15:03
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: KALTUN MADENCILIK LAB.		

System Details			
Range Lens: 300 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS65	Obscuration: 2.0 %
Presentation: 3RHA	[Particle R.I. = (1.4500, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.0000]	Residual: 1.223 %
Analysis Model: Compressed Range			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0015 %Vol	Density = 1.000 g/cub. cm	Specific S.A. = 0.9853 sq. m/g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 3.14 um	D (v, 0.5) = 10.81 um	D (v, 0.97) = 61.08 um
D [4, 3] = 16.64 um	D [3, 2] = 6.26 um	Span = 3.319E+00	Uniformity = 1.021E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.49	0.28	0.58	0.28	10.48	5.70	12.21	54.55
0.58	0.49	0.67	0.77	12.21	5.63	14.22	60.16
0.67	0.56	0.78	1.34	14.22	5.49	16.57	65.67
0.78	0.46	0.91	1.80	16.57	5.25	19.31	70.92
0.91	0.38	1.08	2.18	19.31	4.94	22.49	75.85
1.08	0.33	1.24	2.50	22.49	4.51	26.20	80.37
1.24	0.35	1.44	2.85	26.20	4.07	30.53	84.44
1.44	0.49	1.68	3.34	30.53	3.61	35.56	88.04
1.68	0.77	1.95	4.11	35.56	3.13	41.43	91.18
1.95	1.22	2.28	5.33	41.43	2.68	48.27	93.83
2.28	1.81	2.65	7.13	48.27	2.18	56.23	95.02
2.65	2.53	3.09	9.66	56.23	1.71	65.51	97.73
3.09	3.30	3.60	12.96	65.51	1.23	76.32	98.96
3.60	4.03	4.19	17.00	76.32	0.79	88.91	99.72
4.19	4.64	4.88	21.64	88.91	0.28	103.68	100.00
4.88	5.05	5.69	26.69	103.68	0.00	120.67	100.00
5.69	5.29	6.63	31.98	120.67	0.00	140.58	100.00
6.63	5.49	7.72	37.47	140.58	0.00	163.77	100.00
7.72	5.66	9.00	43.13	163.77	0.00	180.80	100.00
9.00	5.72	10.48	49.85	180.80	0.00	222.28	100.00



Malvern Instruments Ltd.  
Malvern, UK  
Tel: +44 (0)1684-892456 Fax: +44 (0)1684-892789

Mastersizer S Ver. 2.16  
Serial Number: 33544-101

p. 3  
10 Sep 01 15:16

Şekil G.6 Si-60HF<sub>254+366</sub>'ün tanecik boyutu ve boyut dağılımı sonuçları.

## KAYNAKLAR

[1] Stanley J. L., “Industrial Minerals and Rock” New York.. 5th Edition, Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineer (1983) 677.

[2] Karakaş R. and Yuksel U., “Modification of perlite for use as a thin layer adsorbent” *J. Of Chromatographic Science*, 36 (1998) 499.

[3] Altuner Z. “Tohumsuz Bitkiler Sistematiği.”Ankara. Özyurt Matbacılık.Cilt I, ( 1994) 194.

[4] Tütel, B., Çırpıcı A.,“Sporlu Bitkiler Sistematiği Labaratuvar Kılavuzu.”, İstanbul. İ.Ü Fen Fak. Basımevi, ( 1986) 112.

[5] Vinyard C. W., “Diatoms of North America”, California. Eureka Printing Compy, ( 1979) 120.

[6] Aydın A., “Sporlu Bitkiler Sistamatigi I (algler)”, İstanbul, İ.Ü Fen Fak.Basımevi. (1991) 244.

[7] Zlatko K. J., “ Diatomaceous earth, a group of natural insecticides” *“Stored Prod. Res.”* Vol:34, No: 2/3, (1998) 87.

[8] Göll G., Schulze H., Ludwig G., and Dülse R., “Possibilities for dry preparation of low-grade diatomite raw material”, *Aufbereitungs Technik.*, 3 (1989) 144.

[9] MTA, “Türkiye Diatomit Envanteri.” Ankara. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları. No:138, (1968)

[10] Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M, and Tutunji M.F., “Sorbition of lead on diatomite and manganese oxides modified diatomite”, *Wat. Res.*, V.35, No.15, (2001) 3724.

[11] Karakaş. R., “Modification of Perlite by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  for Thin Layer Chromatographic Adsorbent”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı İzmir, (1996).

[12]. Kennedy H. J., “Analytical Chemistry Principles”, New York. Harcourt Brace Jovanovich Inc, (1984) 627.

[13] Savaşçı Ş., “Bazı Ağır Metal Katyonlarının Kromatografik Ayrılma, Türlenme ve Nicel Belirlenme Olanaklarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas, (1993).

[14] Forgacs, E. and Cserhati T., “Molecular Basis of Chromatographic Separation” New York.,, CRC Press Boca Raton, (1997) 92.

[15] Akhrem, A. A., and Kuznetsova A. I., “A Pratical Laboratory Handbook, Thin Layer Chromatography” Israel. Sivan Press. (1965) 2.

[16] Stahl, E., "A Laboratory Handbook, Thin Layer Chromatography" New York. Springer-Verlag Inc. (1969) 7.

[17] Soog A. D., Holler J. F., and Nieman A. T. Çeviri Editörü; Kılıç E., Köseoğlu F. ve Yılmaz H. "Enstrümental Analiz İlkeleri" Türkiye. Bilim yayınları, Ankara (1998) 756.

[18] Goiochon, G., Bressolle, F. and Siouffi. A., "Study of performance of thin layer chromatography, IV. Optimization of experimental conditions". *J.Chromatography Sci.* 17 (1979) 368.

[19] Unger K.K., "Porous Silica", Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing Co. (1979) 197.

[20] Unger, K.K., Packing and stationary phases in chromatographic techniques, Newyork., Marcel Dekker, Inc., (1990) 330.

[21] Hauck,H.E. and Jost, W., "Packing and stationary phases in chromatographic techniques" Newyork. Marcel Dekker Inc., (1990) 251.

[22] Sears G. W. "Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with NaOH" *J. Analytical Chemistry.* 28, 12, (1956) 1981.

[23] Peri J. B., and Hensley, A. L., "The surface structure of silica gel", *J. Phys.Chem.*,72 (1968) 2926.

[24] Kiselev, A.V., Lygin,V.J., "Infrared spectra of surface compounds" Newyork. Wiley, Interscience. (1975) 23.

[25] Belcher, R., Nutten, A.J. and Mac Donald, A. M. G., "Quantitative inorganic Analysis" London. Butterworth, (1970) 268.

[26] Timerbaev, A R., Petrukhin, O.M., *Analytica Chimica Acta*, 159 (1984) 229.

[27] Soitoh, K., Kobayaski, M., Suzuki, N., *Anal. Chem* 53 (1981) 2309.

[28] Henry, J.B., Sweet, T,R., *Chromatographia* 7 (1983) 2.

[29] Agarwal, R.C., Singh, M.K., Singh, B., *Indian Journal Chemistry* 25, (1986) 384.

[30] Timerbaev, A R., Petrukhin, O.M., Zolotov, Yu. A., Fresenius Z., "Analytical application of liquid adsorbtion chromatography of metal chelates" *Anal. Chem.* 327 (1987) 87.

[31] Noah S. S., Nicholas J. Heyer, Esther A. E. Welp and Harvey Checkoway, "Quantification of historical dust exposures in the diatomaceous earth industry" *Ann. Occup. Hyg.*, V. 41, No 5 (1997) 591.

[32] Jings S. R., Lin Y. F., Hsu C. S., Huang C. S., Lee D. Y., "Evaluation of effective conditioners for enhancing sludge dewatering and subsequent detachment from filter cloth" *Journal of Environmental Science and Healty* 34, 7 (1999) 1517.

[33] Erdoğan B., Demirci S., Akay Y., "Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite, and quartamin to remove color and turbidity" *Applied Science* 11 (1996) 55.

[34] Spencer C., Collins M., Robin M., "Improving precursor removal" *Journal of American Water Works Association* 87, 12 (1995) 71.

[35] Stevenson D. G., "Specification of filtering materials for rapid-gravity filtration" *J. of The Institution of Water and Environment Management* 8, 5 (1994) 527.

[36] Guiambo N., Dodds J., Baluais G., Leclerc D., "Colloid filtration by precoat and body feed using filter aids." *Mines Carrieres Tech.*, (1991) 29.

[37] Burrows W. D., Schmid M. O., Carnevale R. M., Schaub S. A., "Nonpotable reuse. Development of health criteria and technologies for shower water recycle" *Water Science and Technology* 24, 9 (1991) 81.

[38] Rees R., "Diatomites cut filtration costs", *Pollution Engineering* 22, 4, (1990) 67.

[39] Howard A. L., Braue C., Taylor L. T., "Feasibility of thiocarbamate pesticide analysis in apples by supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatography", *J. of Chromatographic Sci.* 31 (1993) 323.

[40] Takashima I., Nakanomori S., "Characteristics of diatomite filter aid filtration" *Royal Flemish Soc of Engineers Antwerp, Belg.*, 6 (1989) 21.

[41] Asghari A., and Farrah S. R., "Inactivation of bacteria by solids coated with magnesium peroxides" *J. Environ. Sci. Healthy*, A28, 4, (1993) 779.

[42] Bazhal I.G., Vorona L. G., Leshchenko A. V., and Pereverzeva I. N., "Effect of chemical modification of diatomite powder on their filtration qualities" *Sov Prog. Chem* 41 (1975) 91.

[43] Sarıkaya Y., Ceylan H., Bozdoğan İ., "Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorblama özelliklerine etkisi" *Doğa TU Kim. D.* 13 (1989) 94.

[44] Farrah S. R., Preston D. R. “ Adsorption of viruses by diatomaceous earth coated with metallic oxides and metallic peroxides” *Wat. Sci. Tech.* V. 24, No.2 (1991) 235.

[45] Akyüz S., Akyüz T., and N.M. Özer “FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite from Anatolia” *J. of Molecular Structure*, 565-566 (2001) 493.

[46] Xingwei Li, Chaoqing Bian, Wei Chen, Jinbo He, Zhaoquen Wang, Ning Xu, Gi Xue, “Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite filler” *Applied Surface Science*, 207 (2003) 378.

[47] Tibor C., Esther F., Helena M., Teresa M., “ Classification of chili powders by thin layer chromatography and principal component analysis” *J. Biochem. Biophys. Methods* 45 (2000) 221.

[48] Françoise S., Didier L., Wilhelm, A. S., “Gas-solid chromatographic separation of hydrogen isotopes: a comparison between twopalladium bearing materials-alumina and kieselguhr” *J. of Chromatography A* 822 (1998) 326.

[49] Conder J. R., Ralph J., Gillies M., Ghassan A., Shihab A. I., “Wetting transtion in alkane liquids on silanised diatomaceous gas chromatographic supports”, *J. of Chromatography A* 829 (1998) 201.

[50] Lurie J. “Handbook of Analytical Chemistry” MIR Publishers Moscow (1975).

[51] Powder Diffraction File Search “Manuel Hannowalt Method, Inorganic International Centre for Difracton” DATA- (1987).

[52] Taşçıoğlu S., Bor ve Silisyum Kimyası, Marmara Üniv., İstanbul No:515, 27 (1992) 85.



[53] Savaşçı Ş., Akçay, M., “The determination of some heavy metal cations by TLC/photodensitometry” *Tr. J. of Chemistry*, 20 (1996) 146.

