

**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ (UV, UV/H₂O₂, UV/OZON,UV/H₂O₂-OZON)
İLE MUAMELE EDİLMESİ**

**TREATMENT OF TEXTILE DYES BY ADVANCED
OXIDATION PROCESSES
(UV,UV/H₂O₂,UV/OZONE,UV/H₂O₂-OZONE)**

SERPİL AKTÜRK ÇAKIR

PROF. DR. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

SERPİL AKTÜRK ÇAKIR'ın hazırladığı "Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (UV, UV/H₂O₂, UV/OZON,UV/H₂O₂-OZON) ile Muamele Edilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK
Başkan



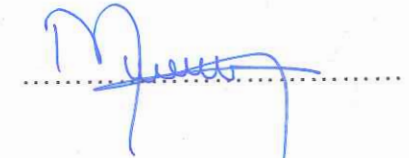
Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY
Danışman



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL
Üye



Doç. Dr. Murat TORUN
Üye



Doç. Dr. Ömür ÇELİKBIÇAK
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “ Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾
- Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

17 / 08 / 2018



Serpil AKTÜRK ÇAKIR

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

17.08.2018



Serpil AKTÜRK ÇAKIR

ÖZET

TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ (UV, UV/H₂O₂, UV/OZON,UV/H₂O₂-OZON) İLE MUAMELE EDİLMESİ

Serpil AKTÜRK ÇAKIR

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Ağustos 2018, 121 sayfa

Tekstil endüstrisine ait atık suların en belirgin özellikleri, yüksek organik kirliliğe sahip olması ve yoğun renk içermesidir. Tekstil boyar maddelerinin % 70'i azo kromoforlu reaktif boyalar ile karakterize edilip; kompleks kimyasal yapıları ve yüksek molekül ağırlıkları ile bu boyar maddelerin giderimi zordur. Ayrıca, boya içeren tekstil atık suları toksik, kanserojen ve mutajenik olabilirler.

İleri oksidasyon proseslerinde ortamda olabilecek hem yükseltgen (hidroksil) hemde indirgen (hidrate elektron) bulunması atık sudaki kirleticilerin yapısının bozunmasında etkili olur. Tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan Reaktif Black 5 (RB5)'in sulu çözeltilerinde yapısını bozmak amacıyla farklı koşullarda çalışılmıştır. RB5'in bozunması UV ışınları ile hidrojen peroksit varlığında (UV/H₂O₂) ve ozon varlığındaki (UV/O₃) prosesler ile gerçekleştirilmiştir.

6 mgL⁻¹ ve 50 mgL⁻¹ olmak üzere iki farklı RB5 derişiminde çalışılmıştır. 6 mgL⁻¹ ve 50 mgL⁻¹ derişimlerindeki RB5 çözeltileri UV lambası (254 nm dalga boyunda maksimum emisyon yapan 16 W gücünde) ile (0,3-2,4) mM derişimlerinde hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda (30, 60, 120, 180 dakika) değişik ışınlama

sürelerinde ışınlanmıştır. UV-ışınlamasına maruz kalan RB5 sulu çözeltisinde RB5 ve oluşan ara ürünlerin tamamen bozunması için UV-ışınlamasına ilave olarak yükseltgeyici hidroksil radikal oluşma olasılığını artırmak için H_2O_2 ve O_3 kullanılmıştır.

Ozonlama süresi ve UV-ışınlama sürelerinin RB5'in bozunmasındaki etkisini incelemek amacıyla farklı Ozonlama süresi (10-180 saniye) ve farklı UV ışınlama sürelerinde (0-180 dakika) çalışılmıştır. RB5'in bozunması için olabilecek minimum koşullar 50 mgL^{-1} RB5 için, 60 saniye ozonlama ve 120 dakika ışınlama süresidir. RB5'in bozunması ışınlama veya ozonlama süresinin fonksiyonu olarak takip edilmiş ve Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak % bozunma değerlerinin sayesinde bozunmadan geriye kalan RB5 miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. RB5 çözeltilerinde formaldehit oluşumu, H_2O_2 varlığında ışınlama süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çözünmüş oksijen (DO) ve pH değerleri H_2O_2 ve O_3 varlığında ve yokluğunda kaydedilmiştir. RB5'in bozunması sonucu oluşan ara ürünlerin analizi için Thermo trace 1300 markalı Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve Agilent Technologies 6224 LC-TOF-MS markalı Spektrometresi kullanılmıştır. Oluşan alifatik asitlerin ve anyonik türlerin tespiti amaçlı DX-3000 model Dionex marka İyon Kromatografisi (IC) kullanılmıştır.

180 dakika UV ışınlamasına maruz bırakılan 50 mgL^{-1} derişimindeki sulu RB5 çözeltisinde RB5 için gözlenen maksimum bozunma %27,92 olarak belirlenmiştir. Hidrojen peroksit varlığında RB5'in bozunması için gerekli ışınlama süresi azalmıştır. 0,3 mM H_2O_2 varlığında ve 180 dakika UV ışınlamasıyla 50 mgL^{-1} RB5'in % 95,07'sinin bozunduğu gözlenmiştir. RB5'in sadece H_2O_2 varlığında %5,34'ünün bozunduğunu göz önüne alırsak, H_2O_2 derişiminin RB5'in bozunmasında tek başına etkili olmadığı anlaşılmıştır. UV/ H_2O_2 prosesinde ortamda oluşan $\cdot OH$ radikalleri güçlü yükseltgeme etkisi ile RB5 için daha fazla bozunmaya neden olmuştur. Yani yüzde bozunma değerleri UV ışınlama sürelerine ve hidrojen peroksit derişimlerine bağlı olduğu tespit edilmiştir.

6 mgL^{-1} 'lik RB5 çözeltisi için belirlenen minimum koşullar UV/ H_2O_2 prosesinde 0,3 mM H_2O_2 ve 60 dakika UV ışınlaması olarak tespit edilmiş olup bozunma yüzdesi % 100 olarak tespit edilmiştir. Sadece hidrojen peroksit varlığında ise % 0,50 bozunma elde edilmiştir. 0-180 saniye zaman aralıklarında ozonlama ile farklı UV

ışınlama sürelerinin, iki farklı derişimin (6 mgL^{-1} ve 50 mgL^{-1}) etkileri denenmiştir. UV/O₃ prosesi, UV/H₂O₂ prosesine göre daha fazla ·OH radikali ürettiğinden UV/O₃ prosesinin daha etkili olduğu gözlenmiştir. UV ışınlarına maruz bırakılmadan 50 mgL^{-1} RB5 çözeltisi 60 saniye O₃'e tabi kaldığında % 85,74 bozunma göstermiştir. 120 dakika UV ışınlaması ile birlikte ise % 100 bozunmaya uğramıştır. 6 mgL^{-1} RB5 sulu çözeltisi UV ışınlamasına maruz kalmadan sadece 10 saniye ozonlama süresi ile % 65,67 bozunması mevcut iken % 100 bozunması 60 saniye ozonlama süresi ile 120 dakika UV ışınlaması sonrası gerçekleşmiştir. Tüm bu prosesler karşılaştırıldığında sadece ozonlama ve UV/O₃ proseslerinin daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Reaktif Black 5'in (RB5) bozunması, İleri oksidasyon prosesleri (AOP's), UV, UV/H₂O₂, O₃, UV/O₃.

ABSTRACT

TREATMENT OF TEXTILE DYES BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

(UV, UV/H₂O₂, UV/OZONE, UV/H₂O₂-OZONE)

Serpil AKTÜRK ÇAKIR

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

August 2018, 121 pages

Waste waters that belong to textile industry have typical characteristics like high organic contamination and including intensive color. Approximately 70% of textile dyes are reactive dyes that contain azo chromophore groups. It is really hard to remove this dye stuff because of their complex chemical structure and high molecular weight. Additionally, including dye stuff of textile waste water can be toxic, carcinogenic and even mutagenic.

Advanced oxidation processes are effective in degrading of pollutants in the wastewater by the presence of both oxidizing (hydroxyl) and reducing (hydrated electrons) which may be present in the final environment. Reactive Black 5 (RB5) is widely used in textile industry and it is studied to degrade structure of RB5 in aqueous solution at different conditions. UV-irradiation, UV/H₂O₂, ozone and UV/O₃ processes were used as AOP's to degrade the structure of RB5 dye.

The concentration of RB5 are selected as 6 mgL⁻¹ and 50 mgL⁻¹. 6 mgL⁻¹ and 50 mgL⁻¹ RB5 solutions are irradiated with UV lamp (which has maximum emission

at 254 nm wavelength and 16 W power) in the absence and presence of (0.3-2.4 mM) H_2O_2 during (30,60,120,180 minutes) irradiation times. To degrade the intermediates obtained and RB5 completely in water, H_2O_2 and O_3 are used to increase the possibility of the formation of oxidative hydroxyl radicals in addition to UV irradiation.

Different ozonation times (10-180 seconds) and different UV irradiation times (0-180 minutes) were studied to investigate the effect of ozonation time and UV-irradiation times on RB5 degradation in water. The minimum conditions for 50 mgL^{-1} RB5 were 60 second ozonation and 120 minutes UV-irradiation. The degradation of RB5 in water was followed as a function of UV-irradiation or ozonation time and the remaining RB5 as undegraded were determined by using the UV-GB spectrophotometer. Formation of formaldehyde in RB5 solutions was investigated as a function of irradiation time in the presence of H_2O_2 . Dissolved oxygen (DO) and pH values were determined in the presence and absence of H_2O_2 and O_3 . To detect and analyze intermediate species, Thermo trace 1300 Gas Chromatography Mass Spectrometers (GC-MS) and Agilent Technologies 6224 TOF LC/MS Spectrometer were used. Ion Chromatography was used for analyzing of aliphatic acid and anions.

When 50 mgL^{-1} aqueous solution of RB5 was irradiated by UV light during 180 minutes maximum degradation for RB5 in water was 27.92 %. The irradiation time required for higher degradation of RB5 was reduced in the presence of hydrogen peroxide. In the presence of 0.3 mM H_2O_2 and 180 minutes UV-light irradiation, RB5's degradation in water is 95.07 %. If we think using with only H_2O_2 , RB5 degradation is 5.34 % . So, H_2O_2 is not effective on degradation of RB5 by itself. When H_2O_2 is used with UV-light, there is much more degradation of RB5 with the strong oxidant effect of radicals. In other words, percent rate of degradation depend on UV-light time and peroxide concentration.

For 6 mgL^{-1} RB5 solution, minimum conditions for UV/ H_2O_2 process were 0.3 mM H_2O_2 and 60 minute UV-irradiation and degradation percent was determined as 100 %. Degradation of RB5 in water was 0.50 % using with only H_2O_2 by itself. It was studied with 0-180 second ozonation and different UV-irradiation times for concentrations of RB5 (6 mgL^{-1} and 50 mgL^{-1}). UV/ O_3 process produce more

$\cdot\text{OH}$ radicals than UV/H₂O₂ process. UV/O₃ process is much more effective method. If Ozonation was used only for 50 mgL⁻¹ RB5 aqueous solution during 60 second, degradation percent would be 85.75 %. The degradation percent of RB5 in water increased by 100 % in 120 minute UV-irradiation to 60 second ozonation 50 mgL⁻¹. 6 mgL⁻¹ RB5 solution was exposed to 10 second ozonation, degradation percent was 65.67 %. To have degradation 100 %, 60 second ozonation and 120 minutes UV-irradiation were required. To compare all these processes, it has been decided only O₃ and UV/O₃ methods are effectual methods.

Key words: Degradation of Reactive Black 5 (RB5), Advanced Oxidation Processes (AOP's), UV, UV/H₂O₂, O₃, UV/O₃.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde emeği geçen, bilgi ve tecrübelerinden her daim yararlandığım, kendisine ne zaman danışsam zamanını ayırıp faydalı olabilmek adına içtenliğiyle yol gösteren, kıymetli tez danışman hocam **Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY**'a tüm katkılarından ve emeğinden dolayı teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğum anda desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen; gösterdiği sabırdan ve ayırdığı zamandan ötürü sevgili hocam **Doç. Dr. Murat TORUN**'a teşekkür ediyorum.

Çalışmalarımda desteğini gördüğüm değerli laboratuvar çalışma arkadaşım **Masoomeh MEHRNIA**'ya teşekkür ediyorum.

Hayatımın her döneminde desteklerini gördüğüm ve beni emekleriyle bugünlere ulaştıran **Aileme** teşekkür ediyorum.

Her anlamda desteğini üzerimden bir an olsun çekmeyen, varlığıyla beni hep gülümseten ve beni hep bir adım ileriye taşıyan hayat arkadaşım, değerli eşim **Cihan ÇAKIR**'a tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR..... | vii |
| İÇİNDEKİLER..... | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ. | xviii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xx |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2.GENEL BİLGİLER | 4 |
| 2.1. Su ve Önemi..... | 4 |
| 2.1.1. Su Kirliliği..... | 4 |
| 2.1.2. Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi | 5 |
| 2.2. Tekstil Endüstrisi | 5 |
| 2.2.1. Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri | 7 |
| 2.3. Boyalar | 9 |
| 2.3.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması | 10 |
| 2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs) | 11 |
| 2.4.1. Hidroksil Radikal Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri | 11 |
| 2.4.2. Ozon Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri..... | 12 |
| 2.4.3. UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H ₂ O ₂) Prosesi | 13 |
| 2.4.4. UV Radyasyonu / Ozon (UV/O ₃) Prosesi..... | 13 |
| 2.5. Fotoliz..... | 13 |
| 2.6. Ekstraksiyon | 14 |
| 2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) | 14 |
| 2.6.1.1. SPE Metodunun Avantajları | 15 |
| 2.7. Kromatografi..... | 17 |
| 2.8. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC–MS) | 19 |

| | |
|--|----|
| 2.9. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) | 22 |
| 2.10. Uçuş Zamanlı Sıvı Kromatografisi–Kütle Spektrometresi(LC-TOF-MS) | 25 |
| 2.11. İyon Kromatografisi (IC)..... | 26 |
| 2.12. Ozon Jeneratörü..... | 28 |
| 2.13. Ultraviyole (UV) - Görünür Bölge (GB) Absorpsiyon Spektrofotometresi..... | 29 |
| 2.14. UV-Fotoreaktör | 30 |
| 2.14.1. UV-Lambaları | 31 |
| 2.14.2. Ultraviyole Lambaların Radyasyon Dozunun Hesaplanması..... | 34 |
| 3.MATERYAL VE METOD | 37 |
| 3.1. Kullanılan Kimyasallar | 37 |
| 3.2.Yöntemler | 38 |
| 3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu..... | 38 |
| 3.2.3. Çözünmüş Oksijen Ölçümü | 39 |
| 3.2.4. Sulara Çözünmüş Oksijen Ölçümü..... | 39 |
| 3.2.5. Formaldehit Tayini..... | 40 |
| 3.3. Cihazlar ve Analitik Yöntemler..... | 40 |
| 3.3.1. UV-Fotoreaktör | 40 |
| 3.3.2. UV Lamba | 40 |
| 3.3.3. UV-GB Spektrofotometresi..... | 41 |
| 3.3.4. İyon Kromatografisi..... | 43 |
| 3.3.5. Vakum Manifold ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)..... | 44 |
| 3.3.6. LC-TOF–MS Spektrometresi | 45 |
| 3.3.6.1. Zaman-Yol Bağımlı (TOF) Analizörler | 46 |
| 3.3.7. Ozon Jeneratörü..... | 48 |
| 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 50 |
| 4.1. RB5'in Bozunmasında UV, UV-H ₂ O ₂ Proseslerinin İncelenmesi | 50 |
| 4.1.2. 50 mgL ⁻¹ Derişiminde RB5'in Bozunmasına H ₂ O ₂ Etkisi | 52 |
| 4.1.3. UV-H ₂ O ₂ Prosesinde 50 mgL ⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi | 58 |
| 4.1.4. Formaldehit Tayini..... | 59 |
| 4.1.5. 6 mgL ⁻¹ Derişimindeki RB5'in Bozunmasına H ₂ O ₂ Etkisi | 60 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.6. UV-H ₂ O ₂ Prosesinde 6 mgL ⁻¹ Derişiminde RB5 Çözeltilerinde pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi | 65 |
| 4.1.7. Formaldehit Tayini | 66 |
| 4.2 RB5'in Bozunmasına O ₃ , UV/O ₃ Prosesleri Etkisinin İncelenmesi..... | 67 |
| 4.2.1. 50 mgL ⁻¹ Derişiminde RB5 Çözeltilerinde RB5'in bozunmasına Ozon Etkisinin İncelenmesi | 67 |
| 4.2.2. 50 mgL ⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinin RB5 Bozunmasına UV/O ₃ Prosesinin Etkisi | 68 |
| 4.2.3. 6 mgL ⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde RB5 Bozunmasına Ozon Etkisinin İncelenmesi | 75 |
| 4.2.4. 6 mgL ⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde RB5 Bozunmasına UV/O ₃ Prosesinin Etkisi | 76 |
| 4.3. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... | 82 |
| 4.4. İyon Kromatografisi (IC)..... | 89 |
| 4.4.1. UV/H ₂ O ₂ Prosesi Uygulanan 6 mgL ⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi | 91 |
| 4.4.2. UV/O ₃ Prosesi Uygulanan 6 mgL ⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi | 93 |
| 4.4.3. UV/O ₃ ile Muamele Edilen 50 mgL ⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi | 94 |
| 4.4.4. UV/H ₂ O ₂ Prosesi Uygulanan 50 mgL ⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi | 96 |
| 4.4.5. UV/H ₂ O ₂ /O ₃ Prosesi Uygulanan 50 mgL ⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi | 97 |
| 4.5. RB5'in Değişik Proseslerdeki Bozunma Mekanizmaları | 98 |
| 5. SONUÇLAR | 106 |
| KAYNAKLAR..... | 110 |
| ÖZGEÇMİŞ | 121 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Vakum manifold ve katı-faz ekstraksiyon kartuşları | 16 |
| Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi ile maddelerin ayrılmasının şematik görünümü..... | 17 |
| Şekil 2.3. Gaz Kromatografisinin şematik görünümü..... | 21 |
| Şekil 2.4. Kütle spektrometresinin genel şematik görünümü | 22 |
| Şekil 2.5. HPLC'nin çalışma prensibi..... | 23 |
| Şekil 2.6. LC-MS'in şematik görünümü | 26 |
| Şekil 2.7. İyonik yük ayırımı..... | 27 |
| Şekil 2.8. İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görünümü | 28 |
| Şekil 2.9. Ozon üretiminin şematik görünümü | 29 |
| Şekil 2.10. UV ışınlarının etkisi..... | 33 |
| Şekil 2.11. UV lambaların 254 nm dalgaboylu UV ışın üretimi | 33 |
| Şekil 2.12. Monokromatik UV lambaların ışın spektrumu | 34 |
| Şekil 2.13. UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı | 36 |
| Şekil 2.14. UV fotoreaktörün şematik görünümü | 36 |
| Şekil 3.1. Reaktif Black 5 (RB5)'in kimyasal yapısı ve özellikleri..... | 37 |
| Şekil 3.2. Araürünler için türevlendirme reaksiyonun genel gösterimi | 39 |
| Şekil 3.3. UV – reaktörü ve şematik görünümü | 42 |
| Şekil 3.4. UV-GB spektrofotometresi..... | 43 |
| Şekil 3.5. İyon kromatografisi (IC) | 44 |
| Şekil 3.6. Vakum manifold düzeneği ve C18 kartuşlar | 45 |
| Şekil 3.7. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi..... | 45 |
| Şekil 3.8. LC-TOF-MS cihazı..... | 47 |
| Şekil 3.9. Zaman-yol bağımlı bir kütle spektrometrenin şematik görünümü | 47 |
| Şekil 3.10. Ozon Jeneratörü | 48 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.11. 400 mL 50 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 sulu çözümlünde çözümlü ozon miktarının ozonlama süresi ile değişimi (Ozonlama hızı: 10 g saat ⁻¹)..... | 49 |
| Şekil 4.1. Işınlanmamış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,0 mM. | 51 |
| Şekil 4.2. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,0 mM. | 51 |
| Şekil 4.3. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,1 mM. | 52 |
| Şekil 4.4. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,3 mM. | 52 |
| Şekil 4.5. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,6 mM. | 52 |
| Şekil 4.6. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 1,2 mM. | 54 |
| Şekil 4.7. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 2,4 mM. | 54 |
| Şekil 4.8. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 9,6 mM. | 54 |
| Şekil 4.9. RB5 standart çözümleri için absorpsiyon-derişim kalibrasyon doğrusu... 57 | |
| Şekil 4.10. Farklı ışınlama süreleri ve hidrojen peroksit derişimlerinde 50 mgL ⁻¹ RB5 çözümlerinin absorpsiyondaki değişim | 57 |
| Şekil 4.11. 50 mgL ⁻¹ RB5 çözümlerinin 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varluğında ışınlama süresi ile % bozunma değişimi..... | 58 |
| Şekil 4.12. Işınlanma süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,3 mM. | 60 |
| Şekil 4.13. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,0 mM. | 61 |
| Şekil 4.14. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,3 mM. | 61 |
| Şekil 4.15. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözümlerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,6 mM. | 61 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.16. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 1,2 mM. | 61 |
| Şekil 4.17. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 2,4 mM. | 61 |
| Şekil 4.18. Farklı ışınlama süreleri ve hidrojen peroksit derişimlerinde 6 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin 597 nm dalga boyundaki absorbands değişimi. | 64 |
| Şekil 4.19. 6 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varlığında ışınlama süresi ile % bozunma değişimi. | 65 |
| Şekil 4.20. Işınlanma süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂] : 0,3 mM. | 66 |
| Şekil 4.21. Işınlanmamış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5]:50 mgL ⁻¹ , (Ozonlama süresi: 0,10,20,40,60,90,120,150,180 saniye). | 68 |
| Şekil 4.22. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 10 saniye. | 69 |
| Şekil 4.23. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 20 saniye. | 69 |
| Şekil 4.24. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 40 saniye. | 70 |
| Şekil 4.25. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 60 saniye. | 70 |
| Şekil 4.26. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 90 saniye. | 71 |
| Şekil 4.27. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 120 saniye. | 71 |
| Şekil 4.28 (a). Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 150 saniye | 72 |
| Şekil 4.28 (b). Işınlanmış RB5 çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [RB5]:50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 150 saniye | 72 |
| Şekil 4.29. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 180 saniye. | 73 |
| Şekil 4.30. 60 saniye ozonlama öncesi ve sonrası 50 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) % bozunma değişimi. | 74 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.31. Işınlanmamış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye. | 76 |
| Şekil 4.32. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 10 saniye. | 76 |
| Şekil 4.33. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 20 saniye. | 76 |
| Şekil 4.34. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi : 40 saniye. | 76 |
| Şekil 4.35. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama : 60 saniye..... | 78 |
| Şekil 4.36. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama : 90 saniye..... | 78 |
| Şekil 4.37. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama : 120 saniye..... | 79 |
| Şekil 4.38. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama : 150 saniye..... | 79 |
| Şekil 4.39. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama : 180 saniye..... | 80 |
| Şekil 4.40. 60 ve 10 saniye ozonlama sonrası 6 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerindeki RB5'in UV ışınlama süresi ile (0-180 dakika) yüzde bozunma değişimi. | 81 |
| Şekil 4.41. Işınlanmamış 50 mgL ⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı. | 82 |
| Şekil 4.42. Olası ara ürün 2-amino-4-fenilbütanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika). | 83 |
| Şekil 4.43. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika). | 83 |
| Şekil 4.44. Olası ara ürün 3-aminopropanoik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika)..... | 83 |
| Şekil 4.45. Olası ara ürün etan-1,2- diol kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika)..... | 84 |
| Şekil 4.46. Olası ara ürün 2-hidroksietansülfonik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika). | 84 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.47. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika). | 84 |
| Şekil 4.48. Olası ara ürün 4-((E)-((E)-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden) hidrazon) metil)-2,6-dimetoksifenol, kütle spektrumu (Alıkonma süresi 19,57 dakika). | 85 |
| Şekil 4.49. 60 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye. | 85 |
| Şekil 4.50. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika). | 85 |
| Şekil 4.51. 120 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL ⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye. | 86 |
| Şekil 4.52. Olası ara ürün süksinik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,29 dakika)..... | 86 |
| Şekil 4.53. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil) propanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika). | 86 |
| Şekil 4.54. Olası ara ürün 2-(hidroksimetil) bütanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,29 dakika). | 87 |
| Şekil 4.55. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika)..... | 87 |
| Şekil 4.56. Olası ara ürün 2-amino-1-fenilpropan-1-ol kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,29 dakika). | 87 |
| Şekil 4.57. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 7,23 dakika). | 88 |
| Şekil 4.58. 180 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL ⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye. | 88 |
| Şekil 4.59. Olası ara ürün 2-amino-4-fenilbütanoik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika). | 88 |
| Şekil 4.60. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit esterinin kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika)..... | 89 |
| Şekil 4.61 (a). RB5'in ışınlama ile bozunma sonrası oluşabilecek olası ara ürünler için iyon kromatogramı | 90 |
| Şekil 4.61 (b). RB5' in ışınlama ile bozunma sonrası oluşabilecek olası anyonlar için iyon kromatogramı | 90 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.62. 5 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,29 NO ₃ ⁻ ve 17,97 okzalik asit). | 91 |
| Şekil 4.63. 10 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,28 NO ₃ ⁻ ve 17,94 okzalik asit). | 92 |
| Şekil 4.64. 15 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,32 NO ₃ ⁻ ve 17,91 okzalik asit). | 92 |
| Şekil 4.65. 30 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 6 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika):13,32 NO ₃ ⁻ ve 17,30 okzalik asit). | 93 |
| Şekil 4.66. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 6 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi: 10 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika):13,28 NO ₃ ⁻ , 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 18,75 maleik asit)..... | 94 |
| Şekil 4.67. 60 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi: 60 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO ₃ ⁻ ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO ₄ ²⁻). | 95 |
| Şekil 4.68. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , Ozonlama süresi: 60 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO ₃ ⁻ ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO ₄ ²⁻). | 95 |
| Şekil 4.69. 60 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]:0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO ₃ ⁻ ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO ₄ ²⁻). | 96 |
| Şekil 4.70. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,27 NO ₃ ⁻ ve 18,06 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,73 SO ₄ ²⁻). | 96 |
| Şekil 4.71. 180 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,27 NO ₃ ⁻ ve 18,08 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO ₄ ²⁻). | 97 |
| Şekil 4.72. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromotogramı. [RB5]: 50 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]: 0,3 mM, Ozonlama süresi: 10 saniye, (Alıkonma süreleri(dakika): 13,27 NO ₃ ⁻ ,18,08 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO ₄ ²⁻). | 97 |
| Şekil 4.73. UV/H ₂ O ₂ prosesinde GC-MS ile gözlenen ara ürünler | 100 |
| Şekil 4.74. UV/O ₃ prosesinde GC-MS ile gözlenen ara ürünler..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.75. UV/H ₂ O ₂ /O ₃ prosesinde LC-TOF-MS ile gözlenen ara ürün ve kütle spektrumu..... | 101 |
| Şekil 4.76. UV/H ₂ O ₂ prosesinde suda çözülmüş RB5'in bozunma mekanizması | 103 |
| Şekil 4.77. UV/O ₃ prosesinde suda çözülmüş RB5'in bozunma mekanizması.. | 104 |
| Şekil 4.78.Sülfat iyonu kalibrasyon grafiği | 108 |
| Şekil 4.79.Okzalik asit kalibrasyon grafiği | 108 |
| Şekil 4.80. NO ₃ ⁻ iyonu kalibrasyon grafiği..... | 109 |
| Şekil 4.81. Format iyonu kalibrasyon grafiği..... | 109 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Çizelge 2.1. UV lambasından olan uzaklığa göre şiddet faktörü değerleri | 35 |
| Çizelge 3.1. İyon Kromatografi cihazında kullanılan standartlar | 38 |
| Çizelge 3.2. Formaldehit tayini için kullanılan standartlar | 38 |
| Çizelge 3.3. İyon Kromatografi (IC) cihazının analitik parametreleri..... | 43 |
| Çizelge 3.4. LC-TOF-MS pozitif iyon polaritesinde çalışma koşulları. | 46 |
| Çizelge 4.1. 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varlığında 50 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri. | 56 |
| Çizelge 4.2. 0,3 mM H ₂ O ₂ varlığında (0-180 dakika) bekletilen 50 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan RB5 derişimleri ve % bozunma değerleri. | 56 |
| Çizelge 4.3. 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varlığında 50 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süreleri ile pH ve DO değişimleri..... | 59 |
| Çizelge 4.4. 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varlığında 6 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri. | 64 |
| Çizelge 4.5. 0,3 mM H ₂ O ₂ varlığında (0-180 dakika) bekletilen 6 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan RB5 derişimleri ve % bozunma değerleri. | 64 |
| Çizelge 4.6. 0,3 mM H ₂ O ₂ yokluğunda ve varlığında 6 mgL ⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile pH ve DO değişimleri..... | 66 |
| Çizelge 4.7. 60 saniye ozonlama sonrası 50 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri..... | 74 |
| Çizelge 4.8 60 saniye ozonlama öncesi ve sonrası 50 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) pH ve DO değişimleri. | 74 |
| Çizelge 4.9. 10 saniye ozonlama sonrası 6 mgL ⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi (0-180 dakika) ile derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri. | 81 |
| Çizelge 4.10. IC ve UV-görünür bölge spektroskopisi ile gözlenen ara ürünler.. | 102 |
| Çizelge 4.11. RB5'in bozunması sonucu tayin edilen ana ara ürünler..... | 105 |

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.12. Proses türüne göre minimum koşullardaki sulu çözeltisinde RB5'in % bozunma değerleri | 105 |
|--|-----|

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|-----------|--------------------------------|
| g | Gram |
| mg | Miligram |
| L | Litre |
| mL | Mililitre |
| μ L | Mikrolitre |
| mM | Milimolar |
| mm | Milimetre |
| cm | Santimetre |
| nm | Nanometre |
| dk | Dakika |
| sn | Saniye |
| V | Volt |
| λ | Monokromatik Işığın Dalga Boyu |
| h | Plank Sabiti |
| m/m | Kütle / Kütle |
| mW | MikroWatt |
| v | Frekans |

Kısaltmalar

| | |
|-------|---|
| RB5 | Reaktif Black 5 |
| SCE | Doygun Kalomel Elektrodu |
| SPE | Katı Faz Ekstraksiyonu |
| GC-MS | Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi |
| HPLC | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| UV-GB | Ultraviyole Görünür Bölge |

| | |
|-----------|---|
| LC-TOF-MS | Uçuş Zamanlı Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrometresi |
| IC | İyon Kromatografisi |
| MSTFA | N-Metil-N-(Trimetilsilil) Trifloroasetamid |
| DO | Çözünmüş Oksijen |
| Abs | Absorpsiyon |
| FA | Formaldehit |

1.GİRİŞ

Günümüzde endüstrileşmenin artmasıyla etkilenen çevresel sorunların başında su kirliliği gelmektedir. İnsanların hayatsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmesi için suyun önemi büyüktür ve su bir yaşam ortamıdır. Bu nedenle günümüzde endüstriyel üretim sonucu meydana gelen atık suların, çevreye zararsız olacak şekilde iyileştirme yöntemlerinden geçmesine oldukça önem verilmektedir.

Dünyada en çok su tüketen endüstri sektörlerinin başında tekstil endüstrisi gelmektedir. Tekstil endüstrisi boya gibi çeşitli zor ayrışan ve bozunmayan maddeler içeren atık sular üretmektedirler. Bu yüzden bu tip atık suların çevreye serbest bırakılması gerçekten önem arz eden bir konudur [1]. Bu durumda tekstil endüstrisinin oluşturduğu atık sular oldukça ciddi çevresel bir sorundur. İleri teknolojik cihazlar ve modern teknolojiler kullanılmasına rağmen, tekstil en çok su tüketen endüstriler arasında en yüksek paya sahip olup, yüksek miktarda atık su üretmektedir [2-3].

Boya yapısal olarak bozunmaya dayanıklı, kimyasal olarak kararlı, biyobozunmayan, toksik ve kanserojenik maddeler olması sorunun önemini oluşturmaktadır [4]. Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktifler çok kompleks kimyasal yapılardan oluşmaktadır [5]. Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde koton ve selülozik liflerin boyanmasında oldukça yaygın kullanılmaktadır [6]. Genelde, lifli yapılar reaktif boya gruplarının kovalent bağların oluşumu ile bağlanmaktadır [7,8]. Ayrıca reaktif boyaların yapısı kumaş için oldukça az afinite göstermektedirler [9]. Boyama işleminden sonra, yaklaşık olarak %50 bağlanmış reaktif boyanın kaldığı hesaplanmıştır [10]. Tasfiye edilen suda kalan reaktif boyalar yüksek görünürlükte rengi olmakla birlikte, sudaki yaşama toksik etki edebilir. Sonuç olarak, boyama proseslerinden elde edilen kalıcı renklerin ve elde edilen iyileştirilmesi zor organik bileşiklerin tasfiye edilmesi estetik ve çevresel olarak kabul edilemez [11,12].

Tekstil endüstrisinde kullanılan bu boyalar (çözünabilen, çözünemeyen) sentetiktir ve kompleks kimyasal yapıları vardır, doğada dirençlidirler. Bu yüzden, sıradan iyileştirme yöntemleri ile kolayca bozunamazlar [13]. Tekstil boyası atık sularının iyileştirme prosesleri fiziksel ve kimyasal metodlara dayanmaktadır [14,15]. Bu metodlar pahalı ve bunlardan bazıları dikkat edilmesi gereken atıklar

oluşturmaktadır [16]. Bu noktada atık suyun arıtılarak geri dönüşümünün ve endüstride yeniden kullanımının sağlanması için ileri arıtma proseslerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Son zamanlarda atık sularda organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında koagülasyon, adsorpsiyon, membran ve ileri oksidasyon yöntemlerini içeren farklı metodlar uygulanmaktadır [17-20]. Boyaların daha basit yapılara ya da toksik olmayan bileşiklere dönüşmesi için kullanılan yöntem ileri oksidasyon prosesleridir [21,22]. Yani ileri arıtma prosesleri arasında diğer ileri arıtma yöntemlerine oranla yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, günümüzde endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında önem kazanmıştır [23].

İleri oksidasyon prosesi, tekstil boyama ve son atık maddelerinden oluşan zor ayrışabilen atık su birikintilerini en aza indirmek ve renk giderimini sağlamak için potansiyel alternatiftir [24]. İleri oksidasyon prosesleri (AOPs) boyaların ve bir çok organik içerikli atık suların bozunmasında alternatif tekniktir. Bu prosesler genellikle UV/H₂O₂, UV/O₃ ya da kirleticilerin bozunmasında oksidatif reaktif içeriklidir [25]. Kimyasal oksidasyon hidrojen peroksit varlığında ultraviyole ışın (UV) kullanımıyla oldukça gelecek vadetmektedir. UV/H₂O₂ sistemleri oldukça güçlü yükseltgenme ajanı olan hidroksil radikalleri elde etmektedir. Hidroksil radikalleri organik bileşikler (RH·) yükseltgeyebilecek oldukça reaktif olan ve ileri yükseltgenme yapabilecek organik radikaller (R·) üretiyor. Literatür araştırmalarının gösterdiği gibi bir çok çalışma, boyanın herhangi bir derişimi için, yükseltgen derişimini optimize etmeden, çoğunlukla sabit boya derişiminde ve belirli hidrojen peroksit aralığı dahilinde uygulanmaktadır [26-29]. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) doğada kararsızdır, bu nedenlidir ki ($\cdot\text{OH}$) üretiminin kaynağı olarak kullanılan H₂O₂ atık su iyileştirme uygulamaları için ekonomik olarak uygundur. Atık suda var olan organik kirleticilerin ve boyaların bozunması için kullanılan en temiz ve en ideal yükseltgenlerden biridir [30].

Ozonlama boyanın oluşturduğu atık suyun renk giderimi için oldukça ilgi çekicidir. Ozon, oldukça güçlü bir yükseltgen ve bir çok organik bileşiklerle hızlıca reaksiyona girmektedir [31]. Çeşitli organik ve inorganik bileşikler ile sulu çözeltilerde ya moleküler ozonun direkt reaksiyona girmesiyle ya da suda ozonun bozunmasıyla hidroksil radikalleri oluşabilmektedir. Sulu çözeltideki aromatik

yapılar ancak oluşan hidroksil radikalleri ve ortamda bulunan ozon molekülleri ile bozunabilmektedir [32].

UV/H₂O₂/O₃ prosesi ise zor yükseltgenen organik kirleticileri için kullanılmaktadır.

Endüstriyel atık suyun geri dönüşümü ile yeniden kazanılan suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ya da var olan temiz su kaynaklarının artırılması, belirli su tüketimi ile atık su oluşumunun ve atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması bakımından ciddi boyutta faydalar sağlamaktadır. Dünyada geri kazanılan atık suyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır [33].

Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde boya endüstrisi ve tekstil atık sularının yeniden kullanılabilir hale getirilmesi veya ortama deşarj edilebilecek standartlara ulaşması amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada klasik metotlarla ortamdaki uzaklaştıramayan ve bozunamayan boya olan Reaktif Black 5 (RB5)'in UV ışınlama metoduyla hidrojen peroksit ve/veya ozon varlığında ve yokluğunda bozunması, bozunma ürünlerinin tespiti yer almaktadır. Ayrıca ışınlama, ozonlama, hidrojen peroksitleme gibi farklı kombinasyonlarda yürütülen çalışmalarımızda iki farklı derişimde (yüksek ve düşük) çalışılmış olup, bu işlemlerden geçen örnekler üzerinde kromatografik çalışmalar yapılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Su ve Önemi

Su yaşamın temel öğelerinden biridir. Su canlının ve canlılığın ana gereksinimlerindedir [34,35]. Yerini başka bir şeyin alamayacağı doğal bir kaynak olup insan hayatı için oksijenden sonra gelen en önemli öğedir [36]. Su, yüzyıllar boyunca uygarlıkların kaderini belirleyen temel faktörlerden biri olmuştur. Klasik büyüme teorilerinde dünyamızdaki diğer doğal kaynaklar gibi su da sonsuz olarak kabul edilmekteydi. Aradan geçen zaman ve şartlar göz önüne alındığında durumun farklı olduğunu açıkça görebiliriz [37]. Dünyada bulunan 1.384×10^9 km³ suyun %97,39'u deniz ve okyanuslarda tuzlu su olarak bulunmaktadır. Geriye kalan %2'si buzullar ve 0,60'ı yeraltı suları başta olmak üzere göl ve akarsu gibi tatlı su kaynaklarını oluşturmaktadır [38]. Böylece dünyada yer alan su kaynakları içinde ulaşılabilen tatlı su kaynağı miktarı az, hatta yetersiz olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Dünya nüfusu, yenilenebilir yüzey ve yeraltı su kaynaklarının %54'ünü kullanmaktadır, 2025'te bu değer %90'a yükseleceği ve 2025'ten sonra ekolojik fonksiyonlar için neredeyse hiç su kalmayacağı öngörülmektedir [39,40]. Kısacası, dünyada bir çok insan yeterli su bulamazken bir kısmı da sağlıklı suya ulaşamamaktadır [41]. Gelecekte suyun yerine geçebilecek yapay bir maddenin bulunamayacağı gerçeğinden yola çıkarak suyun önemi daha da artarak, stratejik kıt bir kaynak olacağı öngörülmektedir. Su sorununun ana kaynağı artan talebe karşılık doğal kaynakların sabit kalmasıdır. Ancak, kentleşme ve sanayileşme nedeniyle, doğanın eşik değerleri aşılmaya başlandığı için doğal kaynakların kirlenme ve tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalınmış; suya yönelik politikaların sürdürülebilirliği de tartışılmaya başlanmıştır. Su kıtlığı ve kirliliğinin çözümü, küresel ve bölgesel çapta teknik ve sosyal önlemleri içermektedir [42].

2.1.1. Su Kirliliği

Su kirliliği genel olarak suyun bulunduğu ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan doğal niteliğinin ve görünümünün bozulması olarak ifade edilmektedir. Meydana geliş sırasına göre temel olarak üç sınıfa ayrılmaktadır; fiziksel, kimyasal ve biyolojik. Fiziksel temele dayanan kirlilik suyun bulanıklığı, rengi ve sıcaklığı gibi özelliklerinin bozulmasından kaynaklanan kirliliktir. Sularda organik ve inorganik

maddelerin varlığından kaynaklanan kirlilik, kimyasal kirliliktir. Genelde karşılaşılan tipi ise boyalar, deterjanlar, proteinler, yağlar ve karbonhidratlar sebebiyle oluşan organik kirliliktir. Biyolojik kirliliğe sudaki patojenik bakteri, alg ve mantarlar neden olur [43,44].

2.1.2. Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

İnsan sağlığını önemli ölçüde tehdit eden yeryüzündeki kirlilik faktörleri içinde yer alan temel unsurların başında su kirliliği gelmektedir. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine ilişkin olarak, gelişmekte olan ülkelerde meydana gelen hastalıkların %80 gibi ciddi bir oranı içme suyundan kaynaklanmaktadır. Sularda bulunan iyon çeşitlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerinde etkisi de değişmektedir. Kimyasal maddeler içeren sular, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik rahatsızlıklara sebebiyet vermektedir [45].

2.2. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi, Türkiye'deki endüstri kolları arasında en gelişmiş ve en fazla ihracaat payına sahip olan endüstri kollarından bir tanesidir. En fazla ihracaata sahip olmasına rağmen, en fazla çevre kirliliği yaratan sanayi dallarından biri olma özelliğine de sahiptir. Tekstil ürünlerinin üretimi, işlenmesi ve boyanması esnasında oldukça yüksek miktarda su kullanılmakta, doğal olarak da yüksek miktarda atık su açığa çıkmaktadır. Boyama gücüne ve işleme yöntemine bağlı olarak boyama tanklarındaki derişimleri 10-1000 mg/L aralığında değişim göstermektedir. Boyama işlemine maruz kalan kumaşlar işlem sırasında hidrolizlenmiş boya moleküllerinin %50-70' ini absorblar ve tanktaki geriye kalan boya çözeltisi, durulanma işlemiyle %20-40' lık oranlara kadar seyreltilir. Tekstil ürünlerinin boyandığı, son ürünlerin elde edildiği boyama ve sonlanma aşamalarında daha yaygın kullanılmaktadır. Boyama ve sonlanma aşamalarında kullanılmış olan su atık su olarak sonlanmaktadır. Bu da deşarj edilmeden önce bir arıtım işleminden geçmesi gerekmektedir. Boyama aşamalarında kullanılan boyar maddelerin sık olarak değıştirilmesi de pH, renk ve atık suyun kimyasal oksijen gereksinimi değerleri oluşan atık suyun özelliklerinde değışimlere neden olmaktadır [46].

Tekstil endüstrisi atık suları farklı yapıdaki bir çok bileşen içermektedir. Üretim esnasında polimerleşmemiş monomer, işlenmesi esnasında proses atıkları ve boyama esnasında da boya fazlası atık suyun ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan boyar maddelerin bileşimi ve kompozisyonu günlük, hatta saatlik olarak değişebilmektedir [47].

Tekstil atık suyunun genel olarak bileşimi;

- Su içinde kalan fazla miktarlardaki boyaların sebebiyet verdiği yoğun renk,
- Boyama proseslerindeki reaksiyonların gerektirdiği yüksek sıcaklık dolayısıyla oluşan yüksek sıcaklık
- Yüksek molekül ağırlığa sahip sentetik tekstil yardımcı maddeler ve boyalar kaynaklı, kritik kimyasal oksijen gereksinim değerlerinin büyük miktarı,
- Tuz karakterini taşıyan yardımcı maddelerin, bu taşımadan kaynaklı meydana gelen yüksek elektriksel iletkenlik değerleri,
- Ağır metal ve yüksek sülfid derişimleri gibi özellikleriyle karakterize edilmesinin yanı sıra, sert su özelliğine sahip işlem esnasında kullanabilmek amaçlı yumuşatmaya yarayan fosfatın eklenmesiyle de yüksek fosfat içeriği ile de karakterize edilebilir [48].

Bir çok endüstriyel atık sular ile kıyaslama yapıldığında tekstil atık suyunun sıcaklığı bir hayli yüksektir, ki boyama işlemi sırasında çeşitli aşamalarda durulama suyunun sıcaklığı 90 °C'nin üzeri sıcaklıklara ulaşabilmektedir. Genellikle düşük ve orta koyulukta seyreden atık su, çok koyu bir renge de sahip olmakla beraber bununla beraber, atık su renk şiddeti de farklı olabilmektedir [49]. Ayrıca, kompleks kimyasal yapılarından ve sentetik orijinlerinden dolayı tekstil endüstrileri atık sularında bulunan bir çok boyar maddenin renk giderim işlemi oldukça güçtür. Boyar maddeler asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrakinin temelli ve metal kompleks gibi değişik karakterlerde bulunabilmektedir. Bu nedenle her karakterdeki atığı arıtabilecek ortak bir yöntemin belirlenmesi gerekmektedir [47].

2.2.1. Tekstil Atık Sularında Kullanılan Arıtım Yöntemleri

Boyar madde içeren tekstil atık sularından renk giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal metodlar ve biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır [47].

Fiziksel yöntemler;

- Çökelme ya da çöktürme
- Adsorpsiyon
- Filtrasyon
- Ters ozmoz gibi yöntemlerden oluşmaktadır [50].

Biyolojik yöntemlerin temeli ise, atık sularda çözünen ve çözünmeyen organik maddeleri mikroorganizmaların enzimleriyle özümleyerek kolay ayrılabilen çamur haline gelmesidir [51].

Kimyasal yöntemler arasında;

- Oksidatif prosesler
- İyon değişim yöntemi
- Fotokatalitik metod
- Membran filtrasyonu
- Flotasyon yöntemi
- Kimyasal koagülasyon metodu
- Elektrokimyasal metodlar yer almaktadır.

Kimyasal arıtma işleminde arıtma sırasında yeni kimyasallar kullanılmakta, bir taraftan atıklar arıtılırken diğer taraftan arıtma atıkları oluşmaktadır. Geleneksel kullanılan arıtma yöntemlerine ek olarak radyasyonla arıtma da tekstil sektöründe önemli sayılabilecek bir yöntem olarak arıtma yöntemleri arasında yerini almıştır [47]. Radyasyon teknolojisinde arıtma için herhangi bir kimyasal madde katkısının bulunmaması arıtma sonucunda yeni atıkların oluşumunu da ortadan kaldırmaktadır.

Ayrıca, tekstil kaynaklı atık sular, yüksek derişimlerde zehirli boyar maddeler içermektedir. Kullanılan boyaların büyük bir çoğunluğu biyolojik olarak parçalanamamakta, bu nedenle bilinen sıradan proseslerde işlenmesi yeterli olmamaktadır [52]. Bu tip atık sularda renk giderimi, kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının temel kaynağı olan renksiz organik maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması kadar önemlidir [47]. Atık suların renkli olması suyun ışık

geçirgenliğini engelleyerek sudaki canlıların yeterince fotosentez yapmasını önler. Bu nedenle sudaki çözünmüş oksijen miktarı azalır. Mevcut teknolojiler atık su problemlerinin tamamını etkin bir şekilde çözmede yetersiz kalmaktadırlar. Bu nedenle daha etkin yöntemler araştırılmaktadır. Radyasyon teknolojisi de bu yeni ve etkin yöntemlerden bir tanesidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar pek çok renkli malzemenin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldığında renginde değişim olduğunu göstermiştir. Radyasyonun etkisi ile sulu çözeltilerde suyun radyolizi sonucunda oluşan temel ürünlerin ($H\cdot$ ve $\cdot OH$ radikalleri) yardımıyla boya molekülleri etkin olarak parçalanabilmektedir [53].

Boya tekstil endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Suya renk veren boyalar estetik nedenlerden dolayı su kullanıcıları için istenmeyen unsurdur [54]. Tekstil boyama proseslerinden atık su olarak çıkan renkli organikler olan boyalar sudaki canlı yaşama zarar vermektedir [55,56]. Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde selüloz fiberler ve koton boyama için oldukça fazla kullanılmaktadır [57]. Genelde fiber materyaller boyaların reaktif gruplarınca, kovalent bağların oluşmasıyla bağlanmaktadır [58]. Bununla beraber, suda yüksek oranda çözünen reaktif boyalar aynı zamanda su ile tepkimeye girerek, kendilerinin hidrolize formuna dönüşmektedirler [59]. Ne yazık ki, reaktif boyanın bu formu kumaş için az afiniteye sahiptir. Boyama işleminden sonra atık suda bağlanmamış reaktif boyanın yaklaşık %50'sinin kaldığı tahmin edilmektedir [60]. Tahliye edilip atıklardan kalan bağlanmamış boyalar görülebilir renkte ve sudaki yaşam için toksik olmaktadır. Reaktif boyalar, kompleks aromatik moleküler yapılarına bağlı olarak ticari açıdan azo ve antrakinin boyalar olarak gruplandırılabilir.

Reaktif azo boyaları, tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik organik boyaların en önemli ve en büyük sınıfını oluşturur. Ayrıca bu boyaların bazıları toksik, mutasyona yol açan ve kanserojen etkilere sahiptirler. Bu boyaları su iyileştirme prosedürleriyle uzaklaştırmak zordur. Reaktif azo boyar maddeleri ile kirlenmiş renkli atık suların büyük bir kısmı, etkili iyileştirmeler yapılmaksızın boyahanelerden çevreye tahliye edilmektedir [61]. Bu yüzden, boyaların ön arıtımı, boyarmadde ve tekstil endüstrisinin temel çevresel endişe uyandıran konusu olmuştur [62].

2.3. Boyalar

Renk, ışığın dalga boyuna bağlı bir özelliğidir. Işığın nesnelere çarparak gözümüze yansmasıyla oluşan duyumlardır. Nesneye ulaşan ışığın tamamı gözümüze yansıdığında bu ışığı beyaz, hiç yansmadığında da siyah olarak algılarız. Fizikçi Isaac Newton, 1776 yılında prizma yardımı ile güneş ışığının kırılmasını sağlamış ve renklere ayrılan kısmı net bir şekilde göstermiştir.

Uygulanan malzemeye kalıcı olarak rengini veren, karmaşık yapıları ve yoğun renkli organik bileşikler boyar madde olarak adlandırılmaktadır [63,64]. Ayrıca boyalar, delokalize elektron sistemine sahip aril halkalar içeren yapılarla iyonik, aromatik organik bileşiklerdir. Boyanın rengi kromofor grubun varlığı ile sağlanır [65]. Boyar maddelerin çoğu suda çözünmekle beraber renk dağılımlarının düzenli olması amacıyla sulu çözelti halinde uygulanmaktadırlar [63,64]. Boyalar uygulama ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılıp doğal ve yapay bir çok türü bulunmaktadır. Son zamanlarda kullanılmakta olan boyar maddelerin bir çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan elde edilmektedir [63,64].

Boya molekülleri kromofor, oksokrom ve modifiye gruplardan oluşur. Boyanın renginden sorumlu olan kromofor doymamış gruplar içermektedir [66]. Yani renkli bileşikler, kromofor adlı grupları bünyesinde barındıran aromatik halkalar ya da bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden meydana gelmektedir [63,64]. Aromatik halkaların mor ve ötesi ışınlar bölgesi dahilinde olan absorpsiyonu, belirli grupların moleküle bağlanması sonucunda görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu şekilde etki gösteren gruplar, kromofor grup olarak adlandırılmaktadır. Kromofor grup içerikli kromojen gruplara antioksochrom veya oksokrom grupların bağlanması sonucunda boyar maddeler oluşmaktadır [63,64]. Başlıca kromofor yani renk oluşturan grupların sınıflandırılması;

1. Nitrozo grubu : $-NO$ ya da $=N-OH$
2. Nitro grubu : $-NO_2$
3. Azo grubu : $-N=N-$
4. Etilen grubu : $-C=C-$
5. Karbonil grubu : $-C=O$

Başlıca oksokrom gruplar;

1. Hidroksil grubu : -OH
2. Amin grupları : -NH₂ ya da -NHR

Başlıca antioksochrom gruplar;

1. Karbonmonoksit : -CO
2. Azotmonoksit : -NO

2.3.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Direkt, küp, kükürt, naftol (azoik), reaktif, ingrain, oksidasyon, asit boyar, bazik boyar, mordan, krom, metal-kompleks, dispers, pigment başlıca olmak üzere boyar maddeler sınıflandırılmaktadır [67]. Tekstilde kullanım alanları baz alınarak en sık karşılaştığımız boyar madde grupları; reaktif boyar maddeler, azo boyar maddeler ve dispers boyar maddelerdir.

Reaktif boyar maddeler selüloz ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmaktadırlar [45]. Reaktif boyaların kullanımının bu denli hızla büyüme oranı, selülozik iplik kullanımının artması ve bu iplikler için kullanılan diğer boyaların teknik ve ekonomik açıdan kısıtlanması nedeniyle bağlıdır [68,69]. Reaktif boyalar diğer boyarmaddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen boyarmaddelerdir. Reaktif boyarmaddelerin renk serisi tamdır ve renkler çok parlaktır. Ayrıca reaktif boyarmaddelerin soğukta boyayabilmeleri büyük enerji tasarrufu sağladığından bu sınıf boyarmaddeler çok kısa zamanda hızla gelişti. Azo boyalar sentezlerinin basit olmasından dolayı boya grupları içerisinde en önemli ve en büyük grubu oluşturmaktadır [66]. Ayrıca, azo boyaları en geniş kullanılan ticari reaktif boyalardır ve çift azot bağı ile (-N=N-) ile karakterize edilirler. Genelde, 2 radikal grup (en az 1 ama genelde 2) aromatik grup bağlanan 1 ve 4 azo grubu içerirler [70]. Boyar maddelerin iyileştirilmesi amacıyla uygulanan kimyasal oksidasyon tekniğinin sınırlamaları, ileri oksidasyon proseslerinin gelişmesiyle üstesinden gelinebilir. İleri oksidasyon prosesleri güçlü yükseltgenme etkin maddelerinin kullanımını içermesiyle (O₃, H₂O₂ ya da O₃/H₂O₂ birleşimi) ışınlama varlığında ya da yokluğunda gerçekleşir [71,72].

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs)

Atık su arıtımındaki yöntemleri fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, biyolojik arıtma, ileri oksidasyon yöntemleri olmak üzere 4 ana başlık altında toplayabiliriz. İleri oksidasyon prosesleri, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirleticinin giderimi için etkin arıtma yöntemleridir. AOP's sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajları, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmesidir [73]. İleri oksidasyon proseslerinde genellikle reaktif, güçlü yükseltgen $\cdot\text{OH}$ radikalleri boya moleküllerinin parçalanmasında temel rol oynamaktadır [74]. İleri oksidasyon prosesleri, ilk kez içilebilir su iyileştirmesi için 1980 yılında önerilmiştir. Ayrıca etkili su arıtımı için yeterli miktarda ($\cdot\text{OH}$) radikallerinin üretimini içermesi olarak tanımlanır. Daha sonra, ileri oksidasyon prosesleri kavramı sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ile yükseltgeme proseslerine genişlemiştir. Alışlagelmiş oksidantlardan farklı olarak, örneğin klor ve ozon arıtma ve dezenfeksiyon gibi çift etkiye sahiptir [75,76]. Su ve atık sularda organik ya da inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için birincil olarak ileri oksidasyon prosesleri uygulanır [77,78]. İleri oksidasyon prosesleri atık su iyileştirilmesi için uygulandığında, bu radikaller kuvvetli bir yükseltgenme ajanı olarak, atık su kirleticilerini yeterli düzeyde bozması onları daha az zararlı ürüne ve hatta toksik olmayan ürünlere dönüştürmeleri beklenmektedir [79]. Atık su arıtımına dair son zamanlarda geliştirilmekte olan bir iyileştirme yöntemidir [80]. İleri oksidasyon prosesleri verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle tercih sebebi olan bir yöntemdir. Toksik ve biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddelerin zararsız yapılara dönüşmesini sağlayan bir yöntemdir. Son zamanlarda boyaların oluşturduğu atık suların iyileştirilmesi için bir çok araştırma İleri oksidasyon proseslerine yoğunlaşmaktadır [81].

2.4.1. Hidroksil Radikal Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Hidroksil radikali su arıtımında, yükseltgen potansiyeli 2,8 V (pH 0) ile 1,95 V (pH 14) arasında ve SCE 'e karşı (doğun kalomel elektrodu, en uygun kullanılan referans elektrot) en reaktif yükseltgen maddesidir [82]. $\cdot\text{OH}$ davranımlarında çok seçici değildir ve $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hız sabiti ile sayısız tür ile hızlıca reaksiyona girer. Hidroksil radikalleri 4 basit yolla organik kirleticilere saldırır: radikal ekleme,

hidrojen ayrılma, elektron transferi ve radikal birleştirme [83]. Organik bileşiklerle reaksiyonları karbon merkezli radikaller elde eder ($R\cdot$ or $R\cdot-OH$). O_2 ile bu karbon merkezli radikaller, organik peroksil radikallerine dönüşebilir ($ROO\cdot$). Radikallerin hepsi daha sonra kimyasal bozunmaya öncülük eden ve hatta bu organik bileşiklerin mineralizasyonunu sağlayan H_2O_2 ve süperoksit ($O_2^{\cdot-}$), gibi daha reaktif türlerin oluşumu eşliğinde reaksiyona girerler. Çünkü, hidroksil radikalleri çok kısa yarı ömre sahiptir. Onlar uygulama süresince, yükseltgenme ajanlarının birleşimini içeren (H_2O_2 ve O_3 gibi), ultraviyole ışığı veya ultrason gibi ışınlama ve (Fe^{2+} gibi) kataliz gibi farklı metodlar vasıtasıyla yerinde üretilirler [84].

2.4.2. Ozon Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Ozon (O_3), 2,07 V SCE'e karşı yükseltgenme potansiyeli ile kuvvetli bir yükseltgendir. Bununla beraber direk O_3 oksidasyonu seçici bir reaksiyondur. Karakteristik reaksiyon hız sabiti $1,0 \times 10^0 - 10^3 M^{-1} s^{-1}$ olan O_3 nötral formlardan daha çok öncelikli olarak iyonize ve çözülmüş organik bileşiklerle reaksiyona girer. Belirli koşullar altında indiskriminant oksidasyonu (indirekt mekanizmalar) başlatmak için $\cdot OH$, O_3 den üretilir. Kompleks $\cdot OH$ oluşumunu açıklamak için farklı detaylı mekanizmalar öngörülmüştür ve $\cdot OH$ oluşumunu içeren kapsamlı reaksiyon aşağıdaki gibi belirtilmiştir [85].



Diğer yükseltgenler veya ışığa varlığında, $\cdot OH$ oranı önemli bir şekilde arttırabilir. Örneğin, peroxone (O_3/H_2O_2) adlı sistemde, O_3 bozunması ve $\cdot OH$ üretimi, H_2O_2 bozunmasından üretilen ($HO_2^{\cdot-}$) hidroperoksit ile geliştirilmiştir.



O_3 /ultraviyole(UV) ışınmasında, O_3 fotolizi aracılığıyla ilave birincil oksidant olan H_2O_2 üretiliyor.



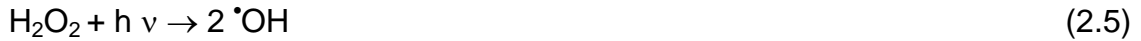
Sonuç olarak $\cdot OH$ radikali aşağıdaki yollarla üretilebilir,

1. Ozonlama
2. O₃ / H₂O₂
3. H₂O₂' nin fotolizi (H₂O₂ + hv → 2 ·OH)

UV/Oksidasyon prosesi, ya uygun bir yükseltgen maddenin (H₂O₂ ya da O₃) eklenmesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen ortamda gerçekleşmektedir [86].

2.4.3. UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H₂O₂) Prosesi

H₂O₂ güçlü bir kimyasal yükseltgendir. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığında oluşan serbest radikaller daha enerjik yükseltgenlerdir [87]. H₂O₂ UV ışınlamasına maruz kaldığında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığıyla H₂O₂ ışınlanması, fazla sayıda kimyasal maddeyle reaksiyona girebilen ·OH oluşturmaktadır [88]. Hidrojen peroksit tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de oluşmaktadır. H₂O₂'in UV ışığı fotoliziyle ·OH radikalinin oluşması aşağıdaki reaksiyonda yer almaktadır.



2.4.4. UV Radyasyonu / Ozon (UV/O₃) Prosesi

Ozonun

Suda UV ışığı fotolizi ile, ·OH radikali elde etmek üzere UV ışığı ya da O₃ ile reaksiyona giren H₂O₂ oluşmakta olup [89], reaksiyon ise aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



2.5. Fotoliz

Çözelti içindeki bir maddenin ışık etkisi altında kimyasal aktif hale gelmesi veya bozunmasıdır. UV spektrumu 3 banda ayrılır: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (100-280 nm) (Philips Lighting 1985). Bu bandlardan UV-A ve UV-C genellikle çevre uygulamalarında kullanılmaktadır. UV-A radyasyonu uzun dalga boylu ve yakın-UV olarak ya da siyah ışık olarak bilinmektedir. Çoğu UV radyasyonu 365 nm de, bazıları da 350 nm deki emisyon pikine sahiptir. UV-C

radasyonu kısa dalga boylu radyasyon yayar ve atık suların dezenfeksiyonunda kullanılır. Dezenfeksiyon amacıyla genellikle 254 nm deki lambalar kullanılır. Özellikle ultraviyole bölgesindeki fotonlar, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/TiO₂ ve UV/ferrioxalate/H₂O₂ gibi fotokatalitik parçalama prosesleri için önemlidir. Fotonlar hidroksil radikal üretimini artırır, örneğin UV/H₂O₂ sisteminde hidrojen peroksit direkt olarak iki hidroksil radikale parçalanır [90].

2.6. Ekstraksiyon

Temeli çözünürlük farkına dayanan ayırma yöntemine ekstraksiyon denir [59,60]. Sabit basınç ve sıcaklıkta bir maddenin iki fazda bulunan denge derişimleri farklılığından faydalanarak yapılan ayırma işlemidir. Fazlardan biri katı biri sıvı olabildiği gibi her ikisi de sıvı olabilir. Böylece katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlarından söz edilmektedir [91]. Ekstraksiyon, katı ya da sıvı fazda bulunan bir ya da daha fazla bileşimin farklı çözünürlük özellikleri kullanılarak başka bir sıvı faza alınmasıdır. Sulu bir çözelti ve organik bir çözücünden oluşan iki sıvı fazın kullanıldığı yöntem, sıvı-sıvı ekstraksiyon ya da kısaca ekstraksiyon olarak bilinmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde, iki fazdan biri genellikle sudur, diğeri ise su ile karışmayan organik bir çözücü olarak tercih edilir. Su ile karışmayan pek çok organik çözücü bulunmasına karşın, iyi bir ekstraksiyon çözücüsünün sahip olması gereken birtakım özellikleri de barındırması beklenir. Bunlar ise; suyla karışmaması, çözünürlük özelliği, suya göre yoğunluk farkının olması, zehirli olmaması, dayanıklılık, kolay alev almaması ve ayrıca buharlaşmayla organik maddeden kolay bir şekilde uzaklaştırılmasıdır [92].

2.6.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) metodunun temelinde küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon ya da disklerine türlü tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerinden temizlenmesi, yoğunlaştırma ve sonraki analiz basamakları için örnek matris yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanan, kolon ve disklerden geçirilmesi esas alınmıştır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi aracılığıyla yani manuel gerçekleştirilebildiği gibi, zamanda

kaybı önlemek amacıyla Şekil 2.1'de verilmiş olan vakum manifold yardımıyla da gerçekleştirilebilir [93-97].

Katı faz ekstraksiyonunun aşamaları aşağıdaki gibi olup , Şekil 2.2' de verilmiştir.

- 1.Örneğin ön muamelesi
- 2.Kartuş şartlandırma
- 3.Örneği yükleme
- 4.Fraksiyonların yıkanması

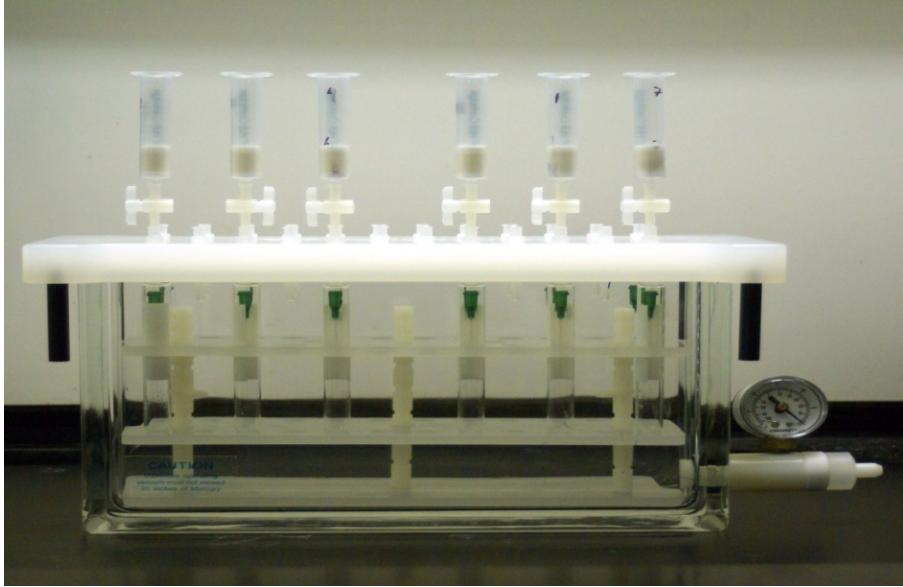
Şekil.2.1'de görüldüğü gibi, kullanılan metotta SPE kolondaki tutucu maddenin ilk olarak şartlandırılması gereklidir. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözelti geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddelerle tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Apolar tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda su ile karışabilen metanol, isopropanol, tetrahidrofuran gibi polar çözücülerle şartlandırılmaktadır. Polar tutucu maddeler ise apolar çözücülerle şartlandırılmaktadır [94-97].

2.6.1.1. SPE Metodunun Avantajları

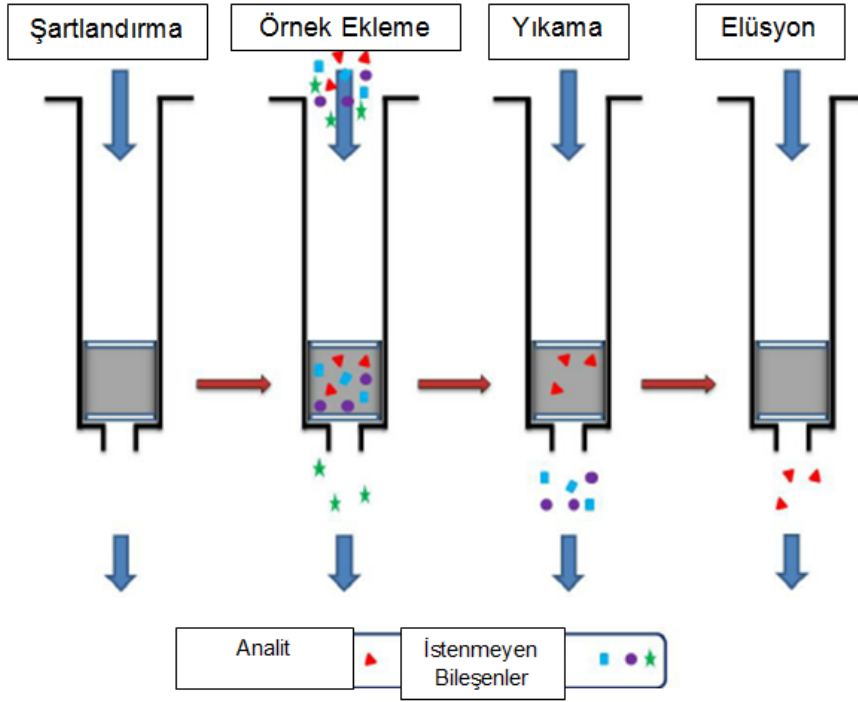
Farklı örnek hazırlama metodlarına kıyasla SPE metodunun, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona göre, daha çok tercih edilmesinin nedenleri ve avantajlı tarafları aşağıda maddelenmiştir:

- 1- SPE metodunun klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre 2/3 daha hızlı sonuç vermesinden ötürü, zaman bakımından örneğin hazırlanması daha kısa sürede gerçekleşir [94-97].
- 2- Oldukça pratik ve tüm laboratuvarlarda basit bir şekilde uygulanabilir metod olması SPE'nin avantajları arasında yer almaktadır [94,99,100].
- 3- SPE'de daha az ayıraç madde ve çözücü kullanılması sebebiyle, ekonomik açıdan uygun örnek hazırlamaya olanak sağlamaktadır [94-97].
- 4- Recovery (geri kazanım) oranı yüksektir. Ayrıca, istenilen yoğunlukta örneklerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Minimum düzeyde örnek transferi yapılması nedeniyle yüksek geri kazanımlarla yüksek yoğunluk ve saflıkta örneklerin elde edilmesi mümkündür [93,99,100].

- 5- Örnek, tutucu maddeyle çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olmasından kaynaklı yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir [94,99].
- 6- Az miktarda örnek işlenmesi nedeniyle emülsiyon oluşma probleminin olmaması avantajıdır. (Sıvı-sıvı ekstraksiyonda emülsiyon oluşturma problemi vardır) [94].
- 7- SPE'nin oldukça az seviyede buharlaşmaya ihtiyaç duyulması nedeniyle kararsız örnek oluşturmalarına ender rastlanır [94,99].
- 8- Çözücü ve örneklerin düşük miktarlarda kullanılması sebebiyle toksik maddelerle teması daha azdır. Kullanılan cam malzemenin daha az olması nedeniyle de analizi yapanlar için oldukça güvenli bir yöntem olmasının yanında çevreyi kirletme riski de oldukça düşüktür [99,101].
- 9- Fazla sayıda örneğin tekrarlanabilir şekilde ve aynı anda işlenebilmesine imkan sunacak biçimde oldukça kolay otomasyon sağlayabilir [94,97,101].



Şekil 2.1. Vakum manifold ve katı-faz ekstraksiyon kartuşları.



Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi ile maddelerin ayrılmasının şematik görünümü [102].

2.7. Kromatografi

Kelime anlamı “renkli yazmak” olan, kromatografi ilk defa 1906 yılında Rus Botanikçi Tswett tarafından kullanılmıştır [103]. Tswett yeşil yapraklardan elde ettiği çözeltiyi toz haline getirilmiş kalsiyum karbonatla doldurulmuş cam bir kolondan geçirerek çözeltide bulunan klorofil, ksantofil gibi renkli maddeleri kolonda ayrı tabakalar halinde ayırmayı başarmıştır [104]. Bu renkli tabakalardan esinlenerek yaptığı ayırmaya kromatografi adını vermiştir. Polarite, çözünürlük, affinite (ilgi) iyonik güç ve/veya çap farklılıklarına bağlı olarak karışımdaki maddeler ayrılabilir [103].

Bir karışımda bulunan bileşiklerin birbirinden ayrılmasını sağlayan metodların genel ismine kromatografi denir. Bu yöntemlerde genellikle belli uzunluktaki bir kolon, sabit faz adı verilen bir dolgu maddesi ile doldurulur. Kolonun bir ucundan sokulan örnek hareketli bir faz aracılığıyla, kolonun bir ucundan bir diğer ucuna kadar sürüklenerek taşınır. Dolgu maddesi ile etkileşmesinden dolayı bu taşınım sırasında örnek kolondaki sabit faz tarafından bir miktar tutulur. Bu tutulma,

örnekteki farklı bileşenler için farklı miktarda olur. Örnekteki bileşenler sabit faz ile hareketli faz arasında belli bir dağılım gösterirler. Bir X bileşenin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımı,

$$X_h = X_s \quad (2.9)$$

dengeye göre oluşur ve X bileşenin iki fazdaki derişimlerinin oranına dağılım katsayısı (K) denir.

$$K_x = [X]_s / [X]_h \quad (2.10)$$

K değerinin büyük oluşu, bileşenin sabit fazda iyi tutulduğunu ve bu yüzden kolon boyunca yavaş ilerlediğini belirtir. K'nın değerinin küçük oluşu ise bileşenin hareketli faza olan ilgisinin fazla olduğu ve böylece kolon içinde çabuk ilerlediği anlamına gelir. Kolondan çıkan bileşenlerin derişimlerinin uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiğine kromatogram denir. Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa o bileşene ait kromatografi piki o kadar keskin olarak elde edilir. Kolondan geç çikan maddenin piki ise genişlemektedir [105].

Kromatografi, aslında bir karışımdaki bileşiklerin birbiriyle karışmayan farklı iki faz arasındaki dağılımlarıyla ayrılmasını sağlayan fiziksel bir ayırma yöntemidir. Bu fazlardan bir tanesi gözenekli bir yatak, tabaka veya film şeklinde ve genellikle hareketsiz olan sabit faz iken; diğeri sabit faz boyunca bu fazın üzerinden akan hareketli fazdır [106]. Genel olarak kromatografiyi tanımlayacak olursak, bir karışımın sabit bir faz üzerinde, hareketli bir çözücü yardımıyla, karışımı oluşturan bileşiklerin farklı hareketleri sonucu bileşenlerine ayrılması olarak tanımlanır. Sabit faz katı, hareketli faz sıvı ve gaz olabilir. Ayrımı istenen karışım hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilir. Karışımı oluşturan bileşikler sabit faz tarafından farklı ölçüde tutulması nedeniyle her bir bileşik sistemi farklı zamanlarda terk eder. Böylece bileşikleri birbirinden ayırmak, tanımak ve ayrı ayrı toplamak olasıdır. Kromatografi farklı şekillerde sınıflandırılabilir de, esas olarak adsorbsiyon (yüzeyde tutma) ve partisyon (dağılım) mekanizmaları üzerinden yürür. Kromatografi uygulama biçimine, faz tiplerine ve ayrılma mekanizmalarına göre sınıflandırılabilir [107] :

Uygulama biçimine göre

1. Düzlemsel kromatografi
 - Kağıt kromatografi
 - İnce tabaka kromatografi
2. Kolon kromatografisi
 - Gaz kromatografisi
 - Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

Ayrılma mekanizmalarına göre

1. Adsorpsiyon kromatografisi
2. Partisyon kromatografisi
3. İyon değiştirme kromatografisi
4. Jel filtrasyon kromatografisi (Moleküler eleme)
5. İyon çifti kromatografisi
6. Afinite kromatografisi

Faz tiplerine göre

1. Sıvı kromatografisi
 - Sıvı-katı kromatografisi
 - Sıvı-sıvı kromatografisi
2. Gaz kromatografisi
 - Gaz-katı kromatografisi
 - Gaz-sıvı kromatografisi

2.8. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi (GC–MS)

Gaz kromatografisi mol kütlesi 2-1000 g/mol arasında olan organik ve anorganik gazların, kolayca buharlaşabilen sıvı ve katıların uçucu bir çözücü içinde çözülmüş haldeki örneklerini analiz etmek için kullanılır. Gaz kromatografisinin, ppm ve ppb seviyesinde duyarlı ve kolay ölçüm yapabilme, kütle spektrometresi ile birlikte kullanılabilme, yüksek doğrulukla nicel analiz yapabilme, mikrolitre seviyesinde az miktarda örnek ile çalışabilme ve güvenilir olma gibi avantajları vardır. Bu avantajlarının yanı sıra, uçucu örneklerle çalışma zorunluluğu, ısı olarak kararsız örnekler için pek uygun olmaması, preparatif örneklerle çalışmanın oldukça zor olması, kromatografik olarak ayrılan maddenin karakterizasyonu için genellikle kütle spektrometresi başta olmak üzere başka spektroskopi yöntemleri gerektirmesi gibi dezavantajları vardır.

GC cihazı ile analiz edilecek örneklerin, oldukça yüksek buhar basıncına sahip olması gerektiği için, GC cihazı için kullanışlı üst sıcaklık limiti genellikle 300-380°C'dir. Bu sıcaklık limitini de sabit faz olarak kullanılan maddenin (uçucu olmayan sıvı) kararlılığı belirler. Kaynama noktası aşağı yukarı 500°C'ı, mol kütlesi de 1000 g/mol'ü aşmayan maddeler GC cihazı ile analize uygun olup, bu kriterlere

uygun yüz binlerce hatta milyonlarca maddenin GC cihazı ile nitel ve nicel analizi yapılabilmektedir. Bu nedenle gaz kromatografisi cihazının olmadığı bir kimya analiz laboratuvarı düşünmek zordur [108].

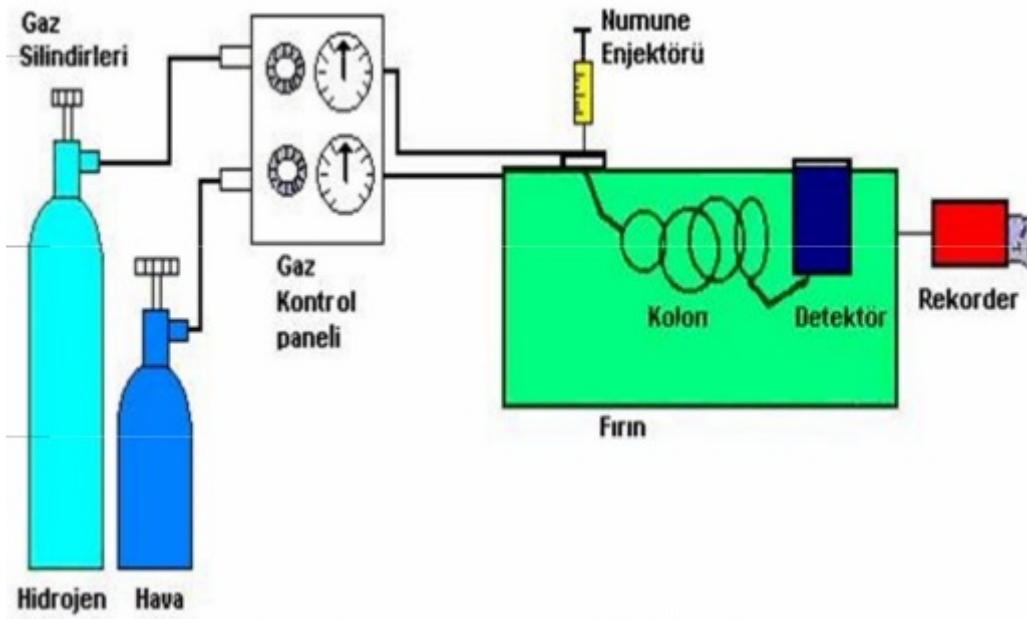
Bir karışımdaki gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirlerinden ayrılması amacı ile kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz helyum, azot veya argon gibi bir gaz olup, buna taşıyıcı gaz adı verilir. Kolon içinde kullanılan sabit faz, silika, alümina veya karbon gibi katı madde ise yönteme gaz-katı kromatografisi denir.

Bu yöntemde bileşenlerin ayrılması, katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerinden ötürü gerçekleşir. Bir çok bileşen için bir kolonla birbirine yakın alıkonulma süreleri elde edilebileceğinden, gaz kromatografisi ile nitel analizin güvenilir olması için bileşenlere ait alıkonulma zamanlarının birkaç değişik kolon kullanılarak tayin edilmesi gerekir. Bir maddenin alıkonulma süresi, ancak belli bir kolon için belli sıcaklıkta ve belli taşıyıcı gaz akış hızında sabit bir değerdir. Birbirine benzeyen bileşiklerin alıkonulma sürelerinin karbon atom sayısına göre çizilen grafiklerinden, bu bileşik sınıfına ait bir başka maddenin aynı koşullar altında elde edilecek alıkonulma süreleri kestirilebilir. Birbirinden ayrılması zor olan bileşenlerin kromatografik analizinde peş peşe yerleştirilmiş iki farklı kolondan yararlanılabilir. Bu iki kolon iki ayrı fırın içine yerleştirilerek farklı sıcaklıklarda veya farklı sıcaklık programları uygulanarak analiz yapılabilir. Gaz kromatografisi yöntemiyle optikçe aktif sıvı sabit faz kullanılarak optikçe aktif maddelerinin izomerlerini bile birbirinden ayırmak mümkün olmaktadır. Gaz kromatografi analizleri, özellikle ilaç, uyuşturucu madde ve endüstriyel gaz analizlerinde çok yaygın olarak kullanılır [105].

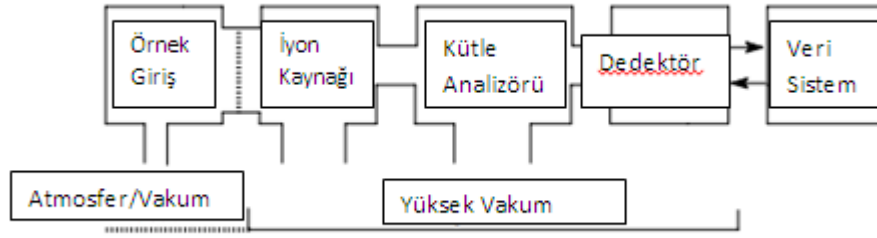
Kütle spektrometrisi yönteminde ise, atom veya moleküllerinden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu denir. Kütle spektroskopisinde hem pozitif hem de negatif iyonlar incelenebilir, ancak pozitif iyonların incelenmesi daha yaygın bir uygulamadır. Bir maddenin kütle spektrumunun elde edilebilmesi için bunun önce gaz fazına geçirilmesi ve daha sonra da iyonlaştırılması gerekir. İyonlaştırma işlemi sırasında oluşan iyonların bir kısmı çift pozitif yüklü olmakla beraber, büyük bir kısmı da tek

yüklüdür. Moleküllerin incelenmesi söz konusu olduğunda, oluşan bu iyon molekül iyonu adını alır. Molekül iyonu çoğu kez kararlı olmayıp, daha küçük parçalara parçalanır ve kütlesi daha az olan yeni iyonlar oluşturur [105].

Örnek önce kütle spektrometresinin vakum altında tutulan giriş kısmına gönderilir ve madde gaz fazında değilse, ısıtılarak gaz fazına geçirilmesi sağlanır. Kolay buharlaşan örnekler bir septumdan giriş kısmına enjekte edilir. Katılar veya buhar basıncı düşük olan sıvılar ise bir kapiler tüpe yerleştirilerek giriş kısmındaki ısıtıcının yanına getirilir ve buharlaştırılır. Gaz haline getirilmiş maddenin molekülleri ince bir delikten difüzyon ile iyonlaşma bölgesine sızarlar. Gaz Kromatografisi çalışma prensibi ve kütle spektrometresi şematik görünümü Şekil 2.3 ve 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Gaz Kromatografisinin şematik görünümü [109].



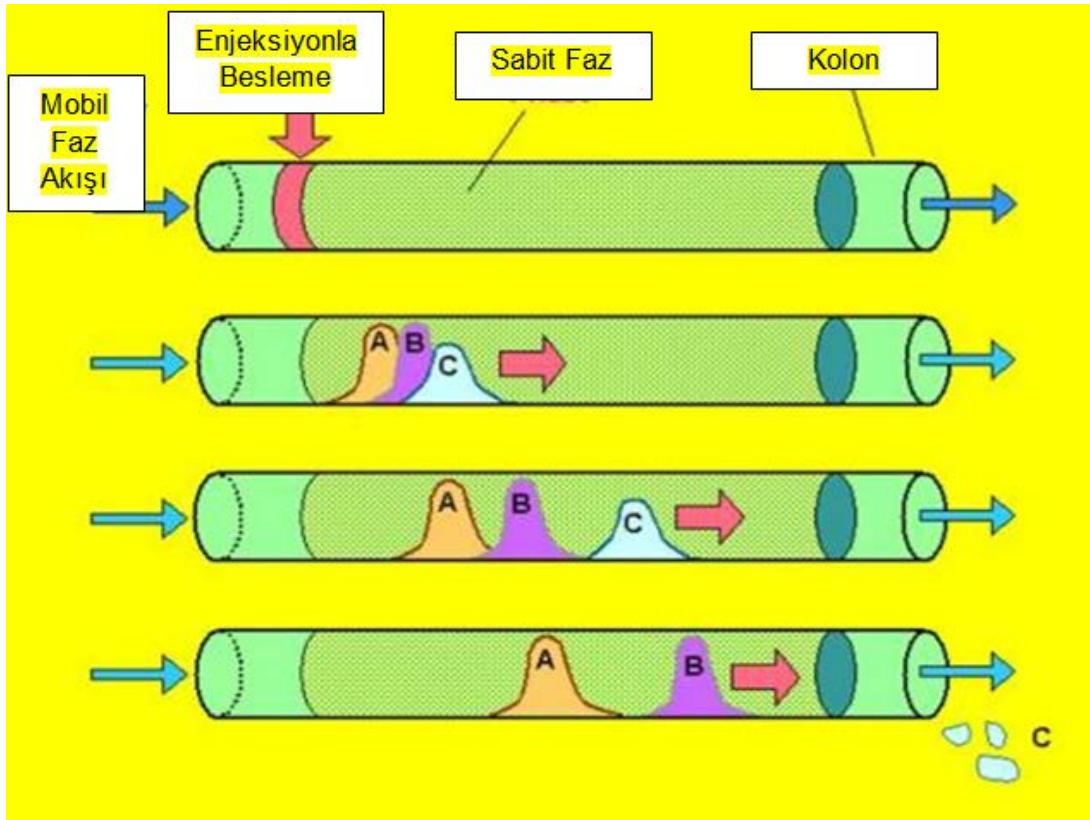
Şekil 2.4. Kütle spektrometresinin genel şematik görünümü [110].

2.9. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Kullanılan sabit fazın çeşitine göre sıvı kromatografisi yöntemleri çeşitlenir. Sıvı-sıvı kromatografisi yöntemi, sabit fazın bir dolgu maddesi üzerinde yayılmış bir sıvı filmi olarak uygulanmasıdır. Bu metotta da bileşenler sabit ve hareketli sıvı fazlar arasındaki farklı dağılıma eğilimleri nedeniyle birbirinden ayrılırlar. Birbiriyle karışmayan iki sıvı sabit ve hareketli faz olarak kullanılır sıvı-sıvı kromatografisinde. Bu sebeple iki sıvının polarlıklarının farklı olması gerekmektedir. Normal uygulamalarda etilen glikol gibi polar sıvı sabit faz olarak kullanılırken hareketli faz olarak da hekzan gibi apolar bir sıvı kullanılır. Sıvı kromatografisinde hareketli fazın kolon içinde ilerlemesi genelde oldukça yavaş olur. Kolon boyunun uzatılması ve dolgu maddesinin tanecik çaplarının küçültülmesiyle kromatografik ayrılmanın süresini iyice uzamasına neden olur. Yüksek basınç altında gerçekleştirilen sıvı-sıvı kromatografi türüne, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) adı verilir [105].

HPLC yönteminin temeli, bir sıvıda çözülmüş bileşenlerin, bir kolon içerisinde bulunan (genellikle katı bir destek üzerindeki) sabit fazla farklı etkileşimlere girerek, kolonda farklı hızlarla hareket etmelerinden kaynaklı, farklı sürelerde kolonu terk edip bileşenlerin birbirlerinden ayrılmasına dayanır. HPLC, bir karışımda yer alan kimyasal bir maddenin miktar tayininde kullanılmaktadır. Su ya da alkol gibi bir sıvıda çözülmüş olması, örneğin incelenebilmesi için gereklidir ve bu sebeple de yöntem sıvı kromatografisi adını almıştır.

HPLC'nin temel çalışma prensibine göre, detektör çözücü ve çözelti arasındaki karakteristik değişiklikleri ölçer. Bu değişiklikler monitörde görüntülenir. Diyagramda; Çözücünün geçtiği bölüm, örneği sabit bir akış hızıyla cihaza iter. Enjektör (autosampler), örneği, sıvının içinden geçtiği kolona alır. Kolon, araştırılan maddeyi örnekteki diğer maddelerden ayıran silikon boncukların bulunduğu paslanmaz çelikten yapılmış tüptür. Detektör, çözeltideki değişiklikleri belirleyen optik sensördür. Monitör, sistem elemanlarının kontrolünü, verilerin kaydedilmesini sağlar. Pompa, genellikle 0,1-2,0 mL/dakika hızla örneği kolona iter [103]. HPLC için temel çalışma prensibi Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. HPLC'nin çalışma prensibi [103].

Kromatografi sırasında sıvı, gözenekli ve katı olan sabit fazdan geçer ve çözünen maddenin detektör içine geçmesini sağlar. Sabit faz genellikle küçük çaplı (5-10mm), tek çeşit partiküllerin paketlendiği silindirik kolondur. Tipik bir kolon sert bir maddeden (paslanmaz çelik veya plastik) yapılmış, uzunluğu 5-30cm ve iç çapı 1-9mm civarındadır. Sabit faz, hareketli fazın sürekli içinden aktığı katı desteği ifade

eder. Hareketli faz ise, sabit fazdan veya kolondan kesintisiz olarak geçirilen çözücüyü ifade eder ve örnek için bir taşıyıcı gibi görev yapar.

Sabit fazla örnek arasındaki farklı etkileşimleri belirlemek için farklı hareketli fazlar kullanılabilir. Hareketli fazla birlikte sabit fazdan geçerken örneğin sabit fazla olan kovalent olmayan etkileşimine bağlı olarak çözeltinin bileşenleri göç eder. Sabit fazla daha kuvvetli bağları olan örnekler kolondan daha yavaş geçer ve ayrışım süresi daha uzun olur. Hareketli fazla olan etkileşimi daha kuvvetli olan örneklerin ayrışımı ise daha hızlıdır. Ayırma kolonu ve sabit faza ek olarak farklı kolon çeşitleri vardır. Bunlar bekçi, ayrıştırma, kılcal kolonlar olarak sayılabilir. En etkili olan kolonlar en keskin pikleri oluşturan ve yayılmayı önleyerek daha iyi ayrışım sağlayanlardır. Detektör, cihazdan geçen bir maddenin varlığını tespit edip monitöre bununla ilgili sinyal gönderen kısımdır. Monitörde, kromatogramı meydana getiren pikleri oluşturur. Sabit fazın hemen arkasında yer alır. HPLC’de kullanılan detektör çeşitlerinden bazıları ultraviyole (UV), infrared (IR), floresan detektör (FD), kütle spektrometre detektörleridir.

Örneğin farklı dalga boylarında ışığı absorblama oranını ölçen UV detektörleridir. Örnekteki moleküllerin ışığı yansıtma oranını ölçen de IR detektörleridir. Bu özellikle beraber maddenin refraktif indeksini elde edilir. FD detektörleri ise bileşiğin değişik dalga boylarında ışığı emme ve tekrar yayma oranı tespit edilir. MS detektöründe moleküller iyonize edilip kütle analizatöründen geçer ve bulunan iyonlar belirlenir. HPLC’de bulunan diğer önemli parçalar, ard basınç regülatörü ve parça kolektörüdür. Basınç regülatörü detektörün arkasında bulunur ve basıncın sabit tutulmasını sağlar. Böylelikle sistemde hava kabarcığı oluşumu önlenmiş olur. Parça kolektörü ise kromatografiden arta kalanları biriktirir. Cam konteynerler kolektörün platformuna yerleştirilmiştir ve kullanıcı makinenin her parçayı biriktireceği zamanı ayarlayabilir. Maddelerin tanımlanması tüm HPLC uygulamalarında en kritik kısımdır. Bunun için detektör seçimi çok önemlidir. Kolon ve hareketli fazın seçimi de kritik noktalardır. Miktar analizi ise, bir maddenin çözelti içindeki yoğunluğunun bulunmasıdır. Öncelikle standart bileşiklerin madde konsantrasyonlarının ölçülmesi gerekir. Bu bileşiklerin kromatografisiyle elde edilen grafikler (kromatogram) bilinmeyen maddeyle karşılaştırılır ve miktar tayini yapılabilir [103].

HPLC için en yaygın kullanılan dedektörler, analitlerin UV-GB absorbans özelliklerinin ölçümüne dayanır. Bu dedektörler iki absorbans biriminden daha fazla doğrusallığıyla dayanıklı, seçici ve hassastırlar. Gradyent yıkama analizlerinde de kullanılabilirler. Bu özellikler UV-GB dedektörlerini haklı olarak HPLC analizlerinde kullanımını sağlıyorlar. İlk UV-GB dedektörleri, yakın emisyon özellikleri optik filtrelerle ışık kaynağını kullanarak dalga boyu dedektörleri ile sabitleniyor. Analitin absorpsiyonu fonksiyonel grup(lar) ve kimyasal yapısı ile bağımsız olduğundan bu önceki dedektörlerin çok yönlülüğü çok daha azalmıştır. Değişken dalga boyu dedektörleri, UV-GB'nin tespitinin çok yönlülüğünü, seçiciliği ve duyarlılığını önemli derecede arttırıyor [111].

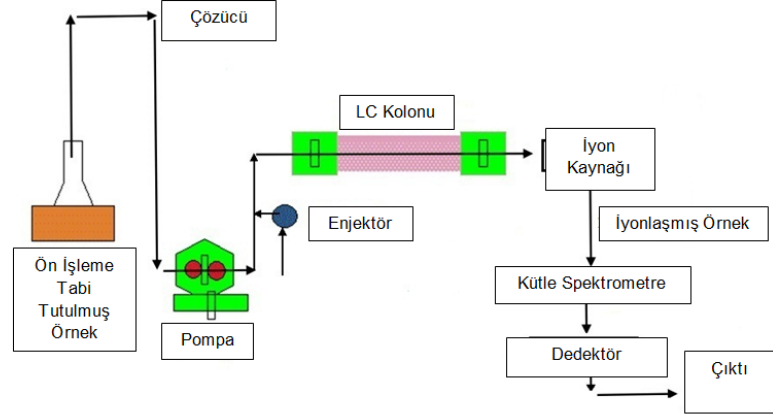
2.10. Uçuş Zamanlı Sıvı Kromatografisi–Kütle Spektrometresi(LC-TOF-MS)

LC-MS sıvı kromatografisi ve kütle spektroskopisi esasına dayanır. Kütle spektroskopik saptamayla sıvı kromatografik ayırımının birleşimine dayanır. Bu iki güçlü tekniğin birleşimi ısısal olarak dayanıksız, uçucu olmayan türleri daha iyi analiz yeteneği vermektedir [112]. Bilinen organik türlerin büyük oranının sıvı kromatografi ile ayırma uygun olduğu söylenmektedir. Kütle spektrometresi yapı, moleküler ağırlık, ampirik formül ve spesifik analit hakkında nicel bilgi sağlamak için uygundur [113].

LC-MS'in önemi:

1. Kesin bileşiğin belirlenmesini sağlar.
2. Bir çok analite hassas yanıt verir.
3. Bileşiğin sınıf bilgisini verir.
4. Bileşiğin yapısını verir.
5. Diziliş bilgisini verir.
6. Molar Kütle bilgisini verir.
7. 5S Kuralını sağlar.
 - Hız (Speed)
 - Seçicilik (Selectivity)
 - Özgünlük (Specificity)
 - Duyarlılık (Sensitivity)
 - Her içerik bilgisi için ucuz maliyet

LC-MS genellikle ilaç üreticileri, klinik analistler, proteomik, kimyacılar, adli kimyagerler, çevre bilimciler, diagnostik çalışanlar tarafından kullanılmaktadır. Bir kütle spektrometresi sıvı kromatografi kolonunun sonuna bağlanarak dedektör olarak kullanılabilir (LC-MS). LC-MS'in şematik görünümü Şekil 2.6'da verilmiştir.



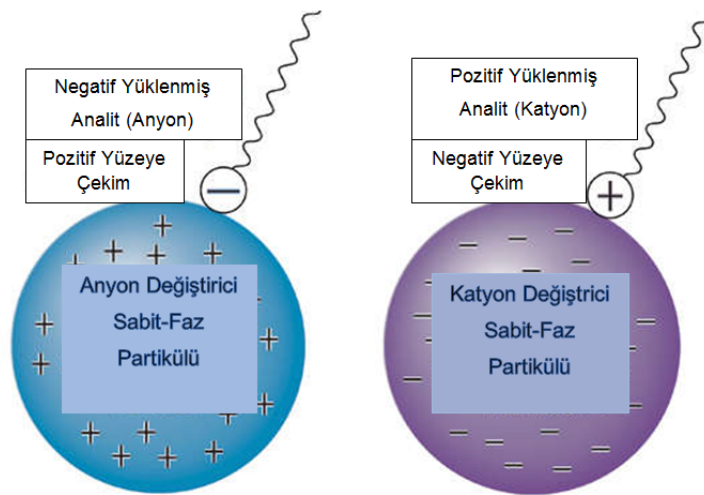
Şekil 2.6. LC-MS'in şematik görünümü [114].

2.11. İyon Kromatografisi (IC)

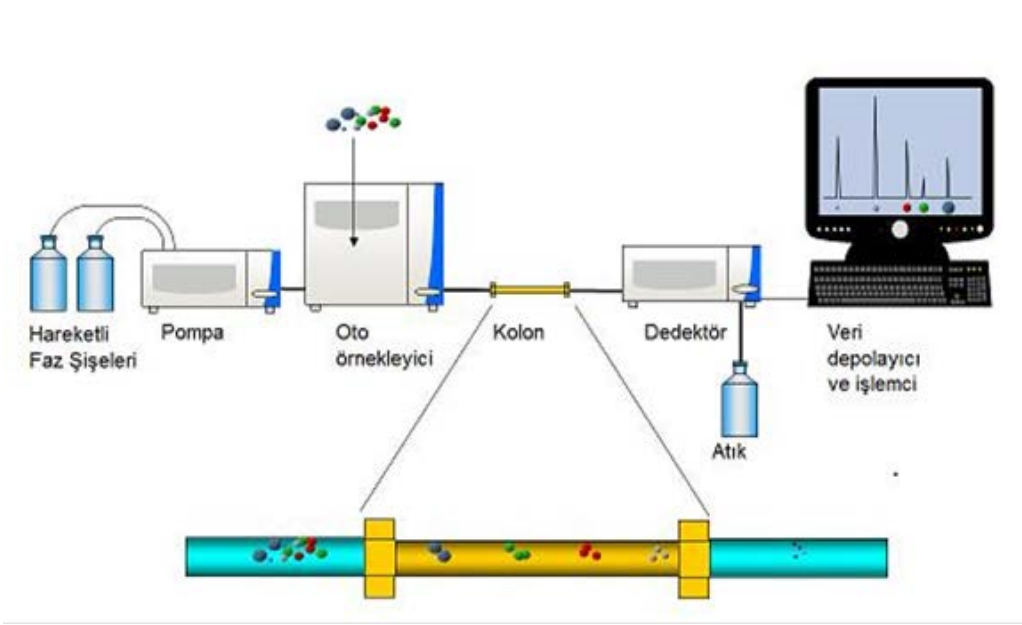
Bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapma maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik olarak ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar killer ve zeolitlerdir [108].

İyon değiştirme kromatografi çoğu zaman iyon kromatografisi (IC) olarak kısaltılır. İyon değiştirici reçinelerin kullanımına dayanan iyonların ayrılması ve tayini için modern ve etkili bir yöntemdir. İyon ve polar moleküllerin elektrik yüklerine dayanarak ayrımını sağlar. Sabit faz, kovalent bağlı pozitif veya negatif fonksiyonel grupları taşıyan jel veya rezinden oluşur. Katyon değiştirici resin, negatif yük grupları, anyon değiştirici resin pozitif yüklü grupları taşır. Hareketli faz ise resinin tersi yük taşıyan tamponlanmış sulu çözeltilerdir. Proteinleri, üzerlerinde taşıdıkları net yüke göre ayırır. Biyomolekül karışımındaki iyonlar, sabit fazdaki aynı yüklü iyonlarla [(+) / (+) veya (-) / (-) ile] yer değiştirerek kolona bağlanırlar. Bağlanmayan proteinler, kolondan en önce çıkarlar. Daha sonra, iyonik gücü/pH'sı farklı bir tampon kolondan geçirilir, bağlı moleküllerin yükü değiştirilerek elüsyonu sağlanmaktadır [115].

İyon kromatografi bilinen güvenli analiz metodlarından biridir. Çünkü, kullanımına ihtiyaç istenmeyen zararlı reaktifleri saf dışı bırakır. İyon kromatografinin avantajı diğer iyonik bileşenleri eş zamanlı analiz edebiliyor olmasıdır. İyonik ya da iyonlaşabilir bileşikler iyon-değişirme kromatografisinin bazı formlarını kullanarak en iyi şekilde ayrılabilirler. Bu ayırma modu, daha fazla geniş kullanımı için normal faz ve ters çevrilmiş faz modları ortogonaldir. Ayrıca, örnek hazırlama kuralları için güçlü, seçici 2. boyut sağlamaktadır [116]. İyon değişim kromatografisiyle iyonik yük ayrımı yapılır (Şekil 2.7). Kolon kromatografisinde geniş çapta kullanılan yöntemler arasında yer alır bu metod. Yüklü moleküller ve bu moleküllere zıt yükte sabit iyon değiştirici gruplar arasındaki tersinir adsorpsiyona bağlı olan iyon değişim kromatografisinde ayırma işlemi sağlanmaktadır. Ayırma işleminin ilk basamağında kolonun tampon çözeltiyle yıkanmasındaki amaç reçinenin pH ve iyonik güç açısından dengelenmesidir. İyon değişim kromatografisinde yüklü bileşikler ile reçineler arasındaki etkileşim ve buna bağlı olarak bu yöntemin bileşikleri ayırma kapasitesi; bileşiğin, reçinenin ve mobil fazın birçok özelliğine bağlıdır. Bu özellikler; iyonik bileşiğin boyutunu, polarizasyon derecesini ve yüzeyindeki yükü, reçinenin çapraz bağlanma derecesini, iyon değişim kapasitesini ve yapısındaki fonksiyonel grubu ve mobil fazın yapısını ve konsantrasyonunu içermektedir [117,118]. Şekil 2.8’de İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.7. İyonik yük ayrımı [98].



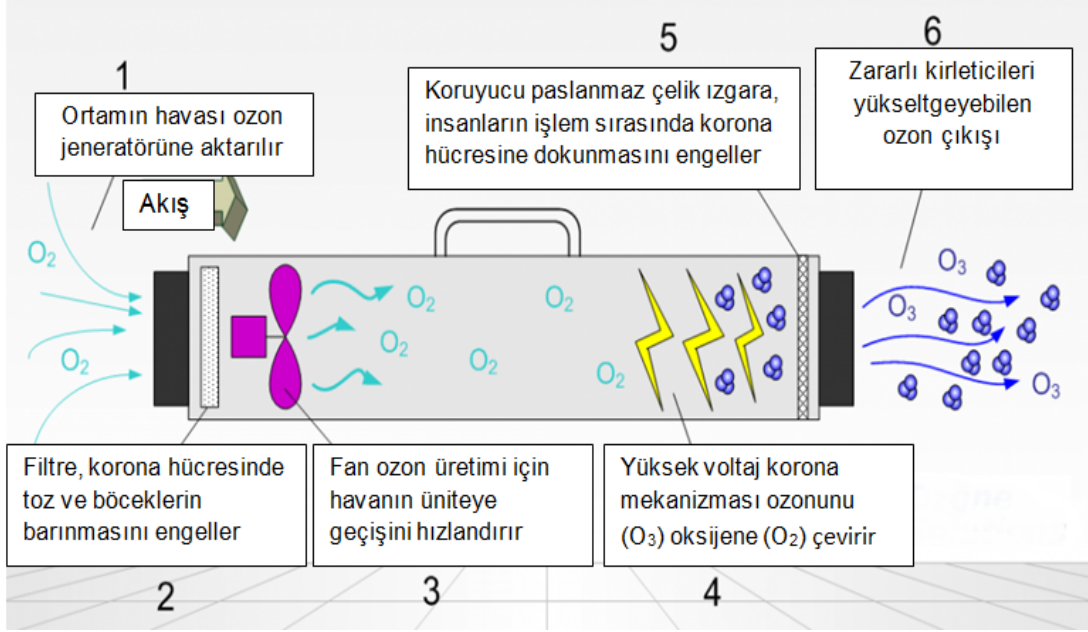
Şekil 2.8. İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görünümü [119].

2.12. Ozon Jeneratörü

Ozon oldukça kısa yarı ömre sahip olduğundan ozon jeneratörü tarafından üretilmektedir. Negatif yüklü üç oksijen atomunu bir araya getirerek bir kimyasal bileşik olan ozon (O_3), ozon jeneratörü sayesinde oluşturulur. Ozon oda sıcaklığında rengi olmayan ve kendisine özgü kokusu olan bir gazdır. Ozonun çok güçlü okside etme ve çok etkili dezenfekte etme özelliği sayesinde, dünya çapında içme suyu sağlayan arıtma tesislerinde mikrop öldürücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca aktif oksijen olarak ozon, bilinen en etkili mikrop öldürücü ve koku gidericidir [120]. Güneşin ultraviyole ışını ve yıldırım anında ortaya çıkan elektrik arkı ile oluşan ozon, dünyanın etrafında koruyucu kalkan olarak mevcuttur ve canlıları güneşin radyasyon etkisine karşı korur.

Ozon elektrikli cihazlarda elektrik kıvılcımının oluşturduğu yan ürünlerle bilinir. Ozon jeneratörü ile ozon üretiminin şematik görünümü Şekil 2.9'da görülmektedir. Aslında, ozon ismi "ozein" koklamak anlamına gelen yunanca kelimesinden gelen önceden kullanılan elektrostatik jeneratörlerin keskin koku oluşturmasıyla saptanmıştır. Birçok endüstride kullanılan çok güçlü bir yükseltgendir. Ozondaki fazla oksijen radikali ozonla temas eden yapıya kolaylıkla bağlanabilir. Bu nedenle, ozon genellikle atık su ve içme suyu arıtımında kullanılmaktadır. Ozon

kullanımının başlıca zorluğu, saklanamaz olması ve ancak ihtiyaç olduğunda üretiminin mümkün olmasıdır.



Şekil 2.9. Ozon üretiminin şematik görünümü [121].

2.13. Ultraviyole (UV) - Görünür Bölge (GB) Absorpsiyon Spektrofotometresi

Bir örnekteki atom, molekül ya da iyonların belirli enerji düzeyinden başkasına geçişleri esnasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülüp yorumlanmasıdır spektroskopi. Her bir atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımayla kendine has bir ilişkisi mevcuttur. Bunların titreşim, dönme ve elektronik enerjilerindeki değişimleri spektroskopinin en önemli türlerini oluşturmaktadır. Örneğin manyetik alana yerleştirilmesiyle oluşan enerji seviyeleri arasında mevcut geçişlerin ölçülebilmesi sık kullanılan spektroskopik metodların temelidir. Madde rengi ve yoğunluğunun ölçülmesi ile madde miktarının ya da derişiminin elde edilmesine olanak sunan cihazlar, spektrofotometrelerdir [105].

Oldukça basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercekle yardımcıyla toplanarak monokromatöre iletilir. Dalga boyu seçiminden sonra ise bir aralıktan geçirilip örnek üzerine düşürülür. Uygun bir dedektör ile ölçülen örneğin ışığı absorplama miktarı, oluşan sinyal elektronik olarak çoğaltıldıktan sonra

galvanometre yardımıyla okunur. Tüm bu bileşenlerin aynı ışık yoluna yerleştirdiği spektrofotometre tek ışık yollu spektrofotometredir. Temel bileşenlere ilave olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, yansıtmak, odaklamak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belirli şiddette göndermek için mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları mevcuttur. Örnek de kullanılan dalga boyunda ışığı geçirebilen maddeden oluşan örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir [122].

2.14. UV-Fotoreaktör

Fotoreaktör tasarımı kademeli olarak reaktör tipi, ışık kaynağı, ışınlama sistemi ve en uygun katalizörün belirlenmesi ile gerçekleşir. Tasarım esnasında, birden fazla reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Bazı durumlarda özellikle reaksiyonun kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları yapılır. Elde edilen sonuçlar sonrasında ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir. Fotoreaktör türünün belirlenmesinde özellikle bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmesi ile beraber bu faktörler aşağıda sırasıyla verilmiştir [148] :

a. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün verimi, reaktörde cam kılıf içersine yerleştirilen ışık kaynağına bağlıdır. Reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılması sonucunda lamba seçimi yapılır. Fotokatalitik bozunmada ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları ya da güneş ışığı kullanılmaktadır [149-150]. Güneş enerjisinin kullanılması planlanıyorsa, güneş ışığında UV bölümünün oldukça az olduğu bilinmelidir.

b. Reaktör geometrisi: Reaktör geometrisi fotoreaktörler için fazlasıyla önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum yarar alınması amacıyla göre belirlenir. Genellikle tercih edilen fotoreaktör geometrileri paralel levhalı, silindirik ve daireseldir. Her biri için de ışınlama reaktör yüzeyine dikey yönde olmaktadır. Reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da mümkündür [151].

c. Reaktör materyali: Fotoreaktörlerde inşa materyalinin belirlenmesinin sınırlı olması, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasından kaynaklanmaktadır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak

zorundadır. Bulunmasında sorun yaşanmayan materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. En iyi ışık geçirgenliğini kuvars sağlamasına rağmen maliyeti diğer materyallere göre fazlasıyla yüksektir. Ayrıca düşük dalga boylarında (<300 nm) en uygun materyal kuvarstır. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığına paralel olarak artmaktadır. Bu nedenle reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır [151].

d. Karıştırma ve akım karakteristikleri: Homojen fotoreaksiyonlar için reaktantların fotonlar ile temasının sağlanması önemlidir. Bu tip temaslar reaktördeki akım karakteristikleri ve karıştırmaya bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktantlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas türlü yollar sayesinde gerçekleştirilebilir. Reaktörün karıştırılması karıştırıcılar ile sağlanması, sıvı-katı fotoreaktörler için en kolay yöntemdir. Katalizörün sürekli hareketini sağlamak için reaktör döndürülerek de karıştırılabilmektedir [151].

2.14.1. UV-Lambaları

1903'te tıpta Nobel ödülünü, infeksiyöz deri hastalıklarının tedavisi için güneşin UV bakterisidal etkisini göstererek Niels Ryberg Finsen almıştır. 1930 yılında ise Westinghouse UV lambalarını geliştirmiştir. Ultraviyole antiseptik radyasyon [ultraviyole germisidal ışınlama (UVGI)] kastedildiğinde genelde yaklaşık 253,7 nm dalga boyunda UV (UVC) kastedilir. Germisidal amaçla UV ışık kaynağı olarak çoğunlukla kullanılan lambalarda, cam bir tüp içinde yer alan düşük basınçlı cıva buharı içinden akan elektrik akımının varlığı ile UV ışık elde edilir. Bu lambalara UVC lambalar (germisidal lambalar) denilmektedir. UV lambalar aydınlatma için kullanılan floresan lambalar ile aynı şekilde çalışmaktadır. Temel olarak iki lamba arasındaki fark, floresan lamba ampülü UV radyasyonu görünür ışığa dönüştüren fosforla kaplanmıştır, UV lambanın kaplı olmaması nedeniyle, arkta üretilen UV radyasyonu geçirmesidir [123].

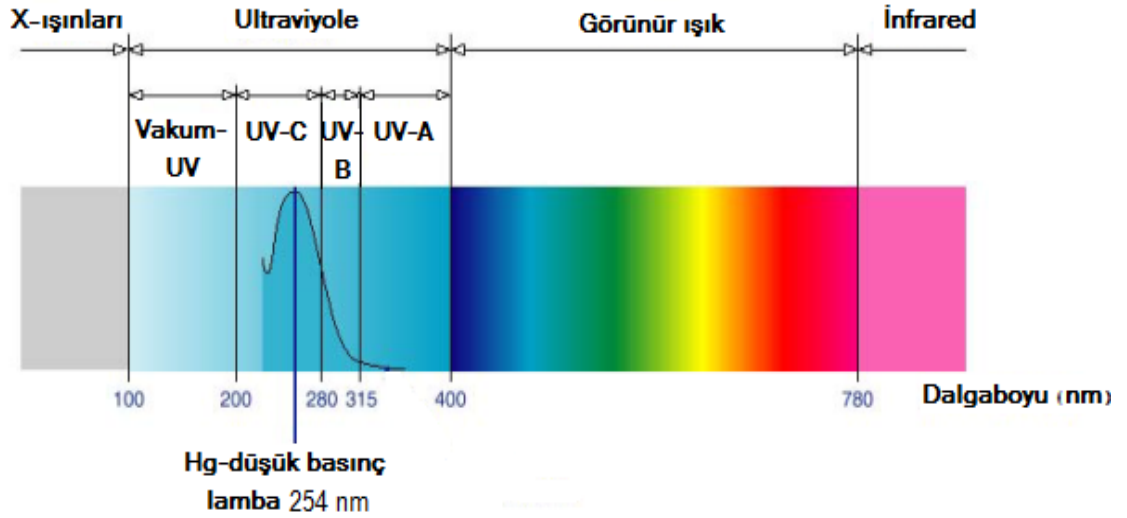
Yüksek basınç ve düşük basınç lambaları olmak üzere iki çeşittir UV lambaları. Düşük basınç tipli lambalar, ürettiği UV enerjisinin büyük kısmını mikroorganizmalar üzerine en etkili olduğu dalga boyu olan 254 nm'ye yakın bölgelerde kullanabildikleri için tercih edilmektedirler. Orta basınçlı lambalar 180-

1370 nm dalga boyu aralığında radyasyon yaymaktadır. Dezenfeksiyon amaçlı kullanılmasına rağmen yaygın kullanılmamaktadırlar. Pulsed UV (PUV) lambaları, düzenli aralarla atım tarzında (pulsing), yüksek yoğunlukta çeşitli dalga boylarında UV (UVA, UVB) yayan cıvasız flaş lambalarıdır [123]. UV-C ışınlarının dezenfektan etkisini su arıtımı için kullanılması hakkında çalışmalar 19. yy sonlarında gerçekleşmiştir. UV-C ışınlarını sentetik olarak üreten civa buharlı UV lambalar 20. yy başlarında bulunmuştur. Dünyanın ilk UV su dezenfeksiyon sistemi 1910 yılında Marsilya-Fransa'da yer alan arıtma tesisinde devreye alınmıştır. UV radyasyon görünür ışından kısa, X ışınından uzun dalga boyuna sahip (yaklaşık 10-400 nm) bir elektromanyetik radyasyondur. UV radyasyon dalga boyuna göre, uzak-UV (ekstrem-UV, 10-200 nm) ve yakın-UV (yakın-UV, 200-380 nm) olarak ikiye ayrılabilir. Yakın-UV insan sağlığına ve çevreye etkileri göz önüne alınarak, UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm), UVC (200-280 nm) olarak üç bölümde incelenebilir. Doğada UV ışınlarının kaynağı güneştir. Güneşten atmosferimize ulaşan UV-A (315-...-400nm) ve UV-B (280-...-315 nm) ışınları yeryüzüne kısmen ulaşabilir. Bu ışınlar aşırıya kaçılmadıkça insanlar açısından faydalıdır, örneğin vücudumuzun D vitamini sentezi yapmasını veya cildimizin bronzlaşmasını sağlar. Buna karşın UV-C (200-...-280 nm) ışınları ozon tabakası tarafından büyük oranda emilmekte ve yeryüzüne ulaşmamaktadır. Şekil 2.10'da UV ışınlarının etkisi görülmektedir. Aksi takdirde bu ışınlar mikro yaşamı bitirecek, dünyada insan da içinde olmak üzere hiçbir canlının gelişmesi mümkün değildi [124].

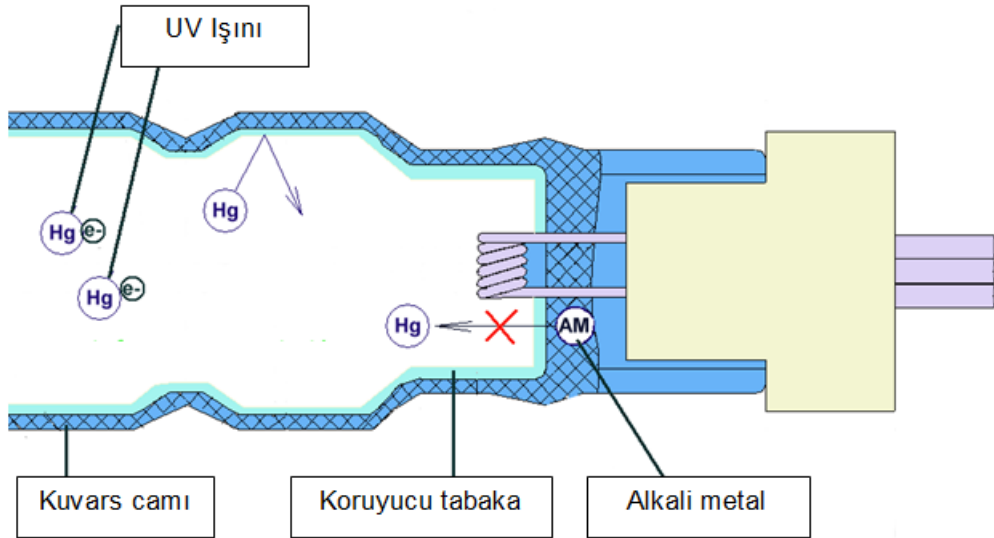
Son zamanlarda sıkça tercih edilen UV lambalar civa buharlı özelliğe sahip olanlardır. Dayanıklı kuvarstan yapılan cam tüp şeklinde UV lambanın içinde özel inert bir gaz ve katı fazda civa vardır (gelişmiş UV lambalarda "amalgam" ya da "indium-amalgam" alaşımları yer alır). Lambanın iki ucunda da elektrodlar yer alır. Elektrodlar, özel tasarım olan elektronik balast enerji kaynaklarıyla beslenir [124].

İlk olarak inert gaz ısıtılarak civanın buharlaşması sağlanır. Civanın iyonlaşarak tüp içinde dağılması gerçekleşir. Sonrasında elektrodlar elektron yaymaya başlar. İki elektrod arasındaki potansiyel fark sayesinde (volt), elektronlar tüp içinde bir elektrodta diğerine hareketlenir. Akış yönü devamlı değiştirilerek (AC frekans) yüksek hız ve yoğunlukta hareket etmeye başlar (elektron bombardımanı). Civa iyonlarıyla çarpışarak elektronlar mevcut enerji düzeylerini yükseltir. Civa

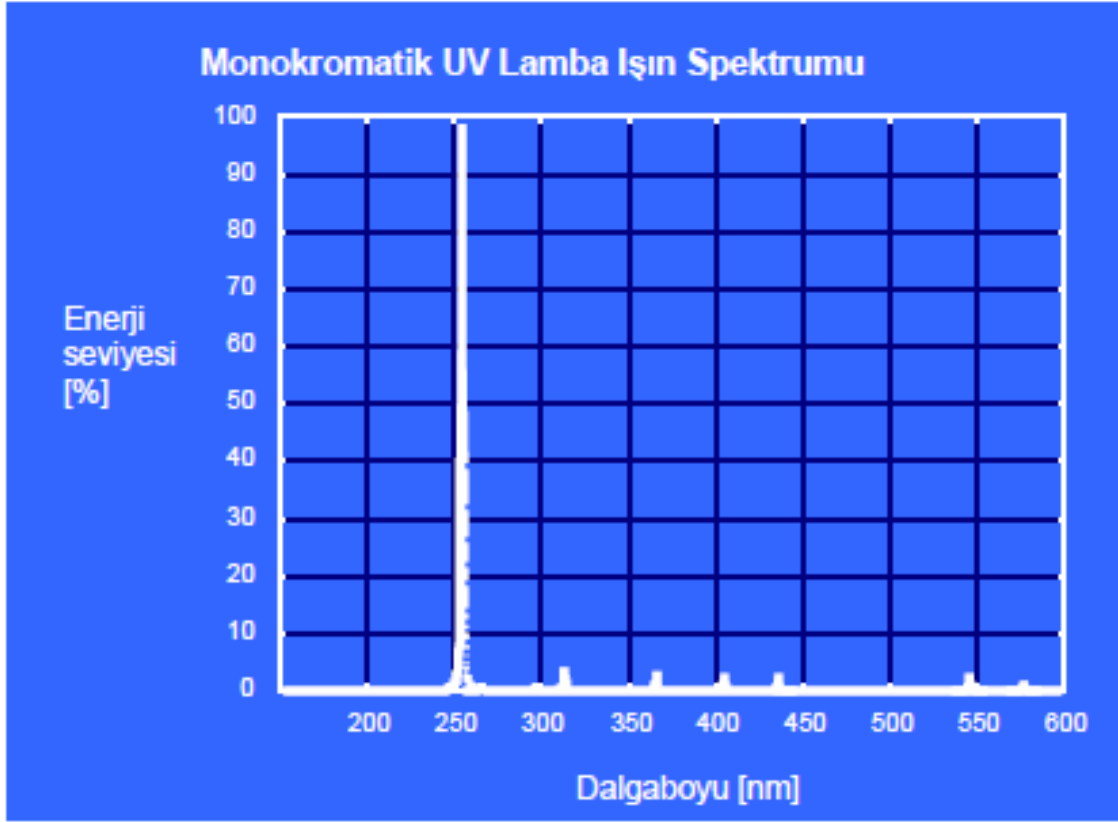
iyonlarının aldıkları enerjiyi deşarj etmesi 254 nm dalgaboylu UV-C ışınları yayarak gerçekleşir. Şekil 2.11’de modern bir UV lambanın 254 nm UV ışınlarını nasıl ürettiği gösterilmektedir. Başarılı bir UV lamba en az elektrik enerjisi harcayarak en fazla miktarda UV ışını üretmeli ve mümkün olan en uzun süre hizmet etmelidir. Ayrıca lambanın yaydığı ışın spektrumu, Şekil 2.12’deki gibi monokromatik olması gerekir. Başka deyişle sadece 254 nm dalgaboylu ışınlar üretmelidirler [124].



Şekil 2.10. UV ışınlarının etkisi [124].



Şekil 2.11. UV lambaların 254 nm dalgaboylu UV ışın üretimi [124].



Şekil 2.12. Monokromatik UV lambaların ışın spektrumu [124].

2.14.2. Ultraviyole Lambaların Radyasyon Dozunun Hesaplanması

UV dezenfeksiyon gücü için temel olarak belirlenen UV dozu iki parametreyle hesaplanabilir:

$$\text{UV dozu [Joule/m}^2\text{]} = \text{UV ışın yoğunluğu [Watt/m}^2\text{]} \times \text{Temas süresi (saniye)}$$

$$\text{UV dozu birimi J/m}^2 = 0,1 \text{ mJ/cm}^2 = 100 \text{ mikroWatt-s/cm}^2$$

Verilen eşitlikler birbirine dönüştürülmesi mümkün şekiller ile de ifade edilebilir. UV kaynağından belirli bir alana verilen ışığın enerjisi mW olarak ölçülür. Gereken enerji UV ışınının şiddeti ile ışınlama süresinin çarpımı şeklinde (mWs/cm^2 biriminde) hesaplanır [124].

$$\text{UV-doza (mWs/cm}^2\text{)} = \text{Şiddet (mW/cm}^2\text{)} \times \text{Zaman (s)}$$

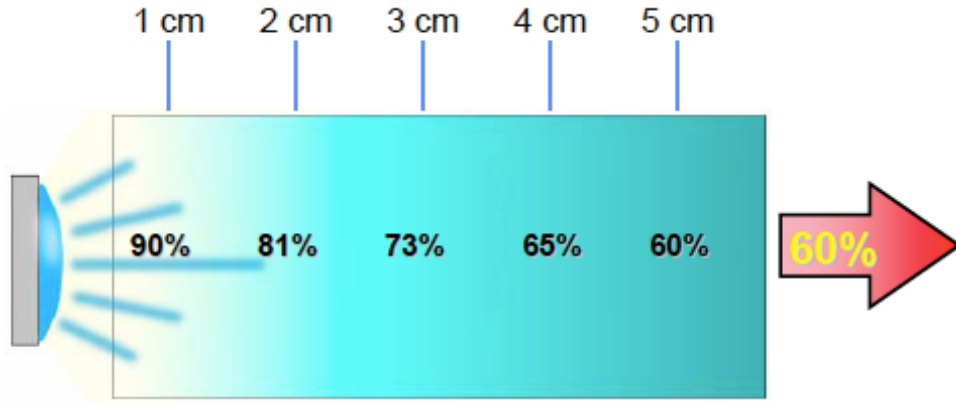
- UV-C ışınlarının oluşmasını sağlayan lambanın kapasitesini belirleyen ölçüsü vardır.
- Kullanılan lambanın gücü ve lambanın yüzeyden olan uzaklığı radyasyonun etkisini belirler.
- Radyasyon etkisi ne kadar yüksekse ve uygulama ne kadar uzun sürerse etki o kadar büyük olmaktadır.
- Radyasyon yoğunluğu veya etkisi (μW ya da mW) lambanın yüzey üzerine (cm^2) etkisini göstermektedir.

UV-C lambası ışınlarının daha fazla etkin olması belli koşullarda gerçekleşir. Lambanın yüzeye olan uzaklığı önem arz eder. Bu nedenle bu etkenin de göz önünde bulundurulması gerekir. Bu etkene yoğunluk faktörü denir. Radyasyon etkisi yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve yoğunluğu düşer. Örneğin 37 mW lambanın yüzeye uzaklığı 6 inç ise $37 \times 20 = 740$ mikroWatts/ cm^2 olup aşağıda görülen şiddet faktörü kullanılır. Yüzeyden uzaklaştıkça radyasyon etkisi azalır ve yoğunluğu düşer. Kullandığımız UV lambası için (fakat UVC için genelde aynıdır) UV-lambasından olan uzaklığa göre şiddet faktörü değerleri Çizelge 2.1'de verilmektedir [125].

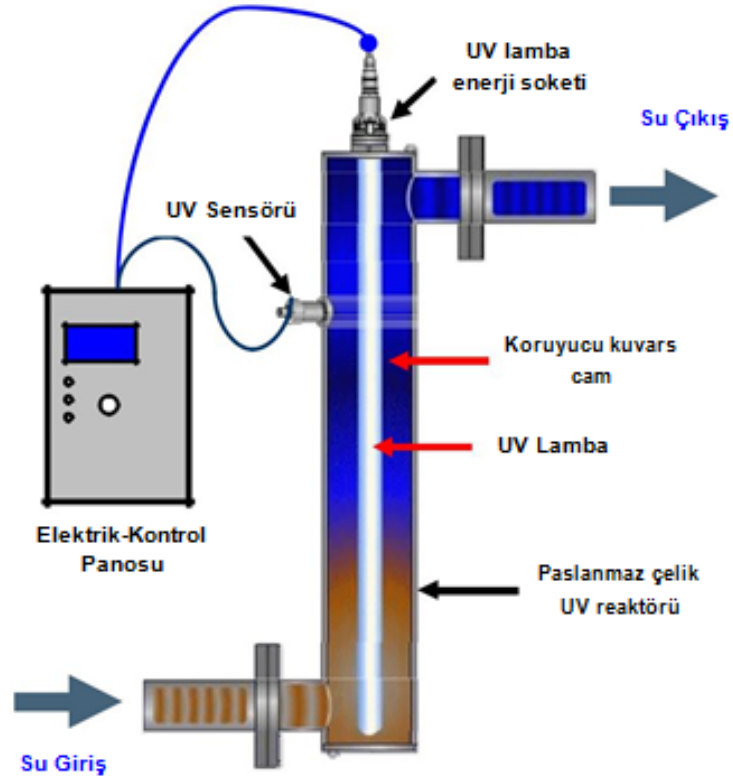
Çizelge 2.1. UV lambasından olan uzaklığa göre şiddet faktörü değerleri.

| UV-lambasından uzaklık (inç) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 39,96 (1m) |
|------------------------------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|------------|
| Şiddet faktörü | 354 | 127 | 69 | 32 | 20 | 14 | 14 | 6 | 4 | 3 | 2 | 1,4 | 1 |

Bir UV cihazında UV-C ışın kaynağı UV lambadır ve lambadan yayılan ışının yoğunluğu koruyucu kuvars cama kadar sabit kabul edilebilir. Ama ışınların su içine girdikten sonra ne kadar ilerleyebileceği ve ilerlerken gücünden ne oranda kaybedeceği Şekil 2.13'de verildiği gibi suyun UV-T(1cm) değerine bağlıdır. Şekil 2.14'de ise UV-fotoreaktörün şematik görünümü verilmiştir [124].



Şekil 2.13. UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı [124].



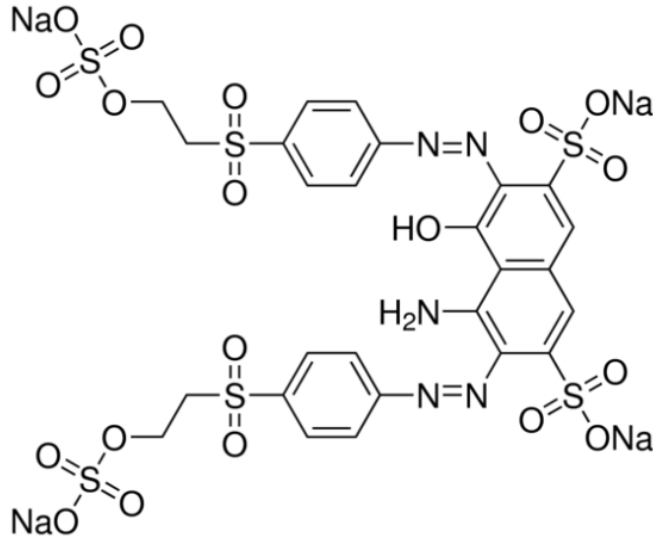
Şekil 2.14. UV fotoreaktörün şematik görünümü [124].

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan boyar madde Reaktif Black 5 (RB5) % 99 saflıkta olup Aldrich firmasından temin edilmiştir. 50 mgL⁻¹ ve 6 mgL⁻¹ derişiminde RB5 çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Hidrojen peroksit (H₂O₂) (%30 w/w) Haen (Seelze, Germany)' den temin edilmiştir. Çalışmada çeşitli yöntemlerle moleküler yapısının bozunması amaçlanmış olan RB5'in kimyasal yapısı ve özellikleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



| Molekül formülü | Molar kütle | Sudaki çözünürlük | Erime Sıcaklığı |
|---|--------------|-------------------|-----------------|
| C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆ | 991,82 g/mol | 82 g/L (293K) | > 300 °C |

Şekil 3.1. Reaktif Black 5 (RB5)'in kimyasal yapısı ve özellikleri.

Çizelge 3.1'de iyon kromatografi cihazı ile saptanan organik alifatik asitlerin tespitinde kullanılan standartlar verilmiştir ve anyonik türlerin tespiti için ise Seven Anion Standard II (Dionex) kullanılmıştır. Formaldehit tayini için kullanılan kimyasallar ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İyon Kromatografi cihazında kullanılan standartlar.

| Adı | Safılık (%) | Marka |
|--------------|-------------|-----------------------------------|
| Okzalik Asit | 99,0 | Sigma-Aldrich (Steinheim,Germany) |
| Asetik Asit | 99,7 | Sigma-Aldrich (Steinheim,Germany) |
| Formik Asit | 99,0 | Sigma-Aldrich (Steinheim,Germany) |

Çizelge 3.2. Formaldehit tayini için kullanılan standartlar.

| Adı | Safılık (%) | Marka |
|----------------|-------------|-----------------------------------|
| Amonyum Asetat | 98,0 | Sigma-Aldrich (Steinheim,Germany) |
| Asetik Asit | 99,7 | Sigma Aldrich (Steinheim,Germany) |
| Asetil Aseton | 98,0 | BDH (Poole,England) |

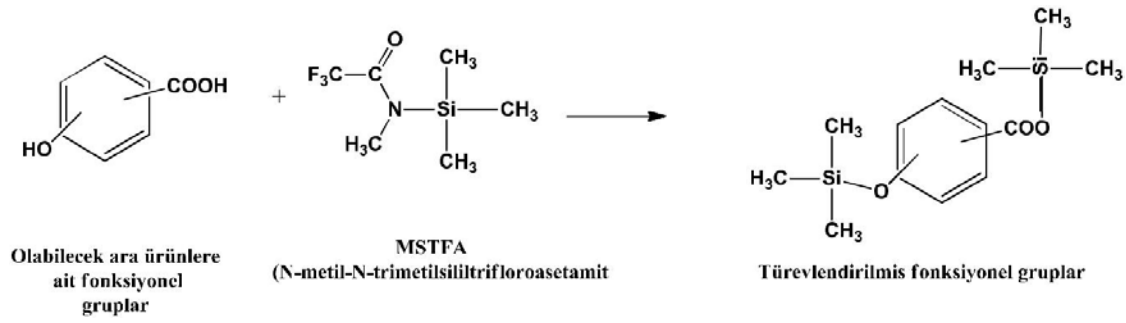
3.2.Yöntemler

3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu için Varian 20 Vakum Manifoldu kullanılmış olup, düzenekte numune hazırlama için kullanılan 500 mg adsorbent içeren tek kullanımlık 10 mL'lik oktadesil (C18) kartuşlar Varian'dan temin edilmiştir.

3.2.2. Türevlendirme

Gaz Kromatografisinde, örneğin analiz edilebilmesi ancak uçucu halde mümkündür. Bu amaçla yapılan türevlendirme işleminde OH, NH, SH gibi polar grupların bulunduğu analiz edilecek örnekteki H'nin yerine MSTFA'nın bağlanması gerçekleştirilir. Türevlendirmede değişik yöntemler vardır. RB5'in bozunması sonucu oluşan ara ürünleri türevlendirmek için kullandığımız türevlendirme ajanı MSTFA'nın verdiği genel türevlendirme reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Araürünler için türevlendirme reaksiyonun genel gösterimi.

N-metil-N-(trimetilsilil)trifloroasetamid (MSTFA), türevlendirme ajanı olarak kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyon için Varian 20 Vakum Manifold düzeneği ve C18 Katı Faz Ekstraksiyon kartuşlarından yararlanılmıştır. Katı faz ekstraksiyonundan sonra metonelde çözülmüş ve bozunmamış RB5 ve olası ara ürünlerden oluşan örneklerin 100 µL'si alınarak azot gazı ortamında kurutulmuştur. 100 µL MSTFA eklendikten sonra 60°C sıcaklıktaki saf suda 15 dakika bekletip soğutulularak GC-MS ve LC-TOF-MS cihazına enjekte edilmiştir.

3.2.3. Çözünmüş Oksijen Ölçümü

Doğal sularda ve atık sularda çözülmüş oksijen derişimi fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal aktiviteler ile ilişkilidir. Sulardaki çözülmüş oksijen derişimi sıcaklık ve tuzluluğun bir fonksiyonu olmakla beraber bu parametrelerle ters orantılıdır.

Su kirliliğinde ve atık su arıtımında çözülmüş oksijen miktarı oldukça önemli bir parametredir. Canlı yaşamı için fazlasıyla öneme sahip olan çözülmüş oksijenin azlığı, yüzeysel sularda oluşan kirliliğin en önemli göstergesidir. Sudaki oksijen miktarı atmosferdeki oksijenin kısmî basıncına, suyun sıcaklığına, suya oksijen kazandıran organizmalara ve sudaki mineral konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır.

3.2.4. Sularda Çözünmüş Oksijen Ölçümü

Çözünmüş oksijen iki tür oksijenmetre ile tayin edilmektedir. Polarografik hücre ve galvanik hücre kullanılan membran tipli elektrodlar ile çözülmüş oksijen tayin edilebilmektedir. Bu çalışmada kaydedilen çözülmüş oksijen (DO) değerleri WTW Mikroprosesör Oksimetre 3000 (Galvanik hücre

içeren membran tipli elektrodla) ölçülmüştür. Ayrıca UV ışınlamasına maruz kalmadan öncesi ve sonrası çözeltilerin DO değerleri kaydedilmesinin yanı sıra çözeltilerin pH değerleri de JENWAY 3010 model pH metre ile kaydedilmiştir.

3.2.5. Formaldehit Tayini

Formaldehit tayini Hantzsch yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [126]. Oluşan formaldehit miktarı, formaldehidin kompleksine dönüşerek $\lambda_{maks} = 412 \text{ nm}$ 'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

3.3. Cihazlar ve Analitik Yöntemler

3.3.1. UV-Fotoreaktör

Oda sıcaklığında 2 L hacminde dışı cam ve içi ise kuartzdan yapılmış fotoreaktörde, fotokimyasal oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. 16 W gücünde ve 254 nm dalgaboyunda maksimum emisyon yapan düşük basınçlı monokromatik civa lambası, UV-fotoreaktör ışınlama kaynağı olarak kullanılmıştır. UV lambası fotoreaktörde kuartz cam tüpün içerisinde yer almakta olup, dikey olarak bulunmaktadır. Fotoreaktörün çevresinde ısınmayı önlemek amaçlı, sıcaklığı oda sıcaklığında sabitlemek için su soğutma ceketini yer almaktadır. Fotoreaktörün yüksekliği 380 mm ve çapı 15 mm'dir. Fotoreaktörün altına manyetik karıştırıcı, işlem görmüş ya da görmemiş hazırlanan çözeltilerin sabit hızda karışmasını sağlamak için konulmuştur. Fotoreaktörün üst kısmında numune koyma ve alma yeri, sıcaklık ölçümü ve soğutma suyu giriş ve çıkışları yer almaktadır. Düzenegün fotoğrafı ve şematik görünümü Şekil 3.3'te verilmiştir.

3.3.2. UV Lamba

UV radyasyonu dalga boyuna göre, uzak UV (10-200 nm) ve yakın UV (200-380 nm) olmak üzere ikiye ayrılır. Yakın-UV, UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm), UVC (200-280 nm) olarak üç bölümde incelenebilir. UV lambanın yaydığı ışının spektrumu "monokromatik", sadece 254 nm dalga boyunda ışınlar olmalıdır.

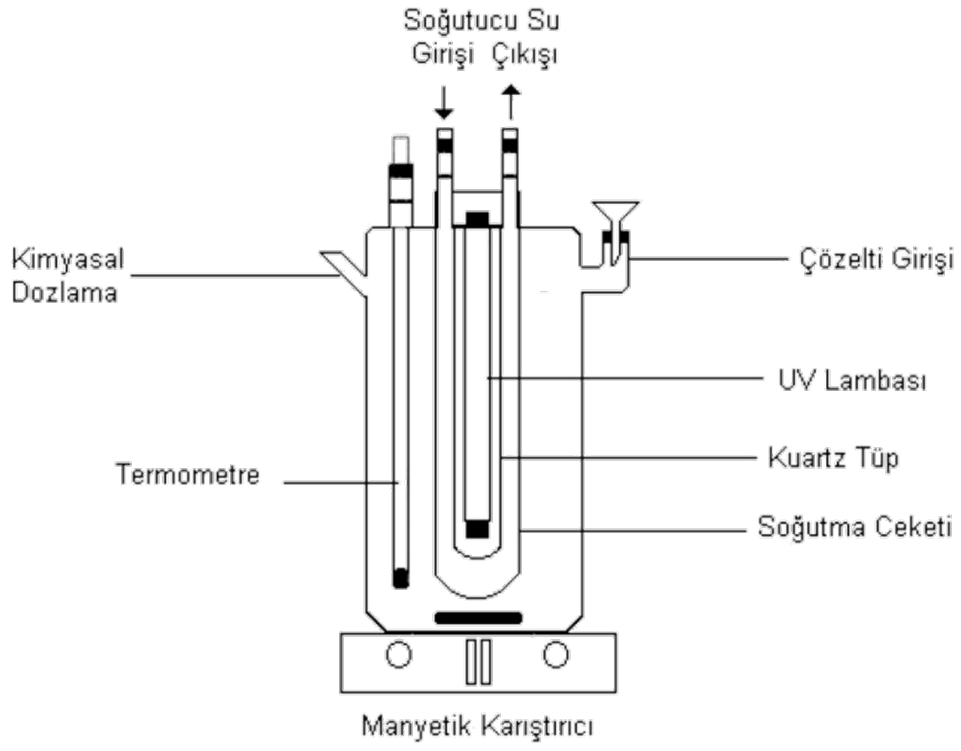
50 mgL⁻¹ ve 6 mgL⁻¹ derişiminde RB5'in sulu çözeltilerindeki bozunması H₂O₂ ve O₃, H₂O₂/O₃ varlığında UV ışınları etkisi altında incelenmiştir. Hidrojen peroksitin RB5'in bozunmasına etkisini incelemek için ışınlamalar değişik hidrojen peroksit derişimlerinde (0,3 - 9,6 mM) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 50 mg L⁻¹ ve 6 mg

L⁻¹ derişimindeki Reaktif Black 5 çözeltileri 16 Watt gücünde 254 nm'de maksimum emisyon yapan UV lambası ile hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda 30, 60, 120, 180 dakika sürelerince ışınlanmıştır.

Belirlenen maksimum Reaktif Black 5 bozunmasının gerçekleştiği hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda ozonlamanın etkisini incelemek için değişik ozonlama sürelerine (10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye) maruz bırakılmıştır. Ozonlama süresi ve değişik UV ışınlama sürelerinde (30-180 dakika) Reaktif Black 5'in bozunması incelenmiştir. 50 mgL⁻¹ ve 6 mgL⁻¹ derişimlerinde, optimum hidrojen peroksit derişimi, optimum ozonlama süresi ve optimum UV ışınlama sürelerinde RB5'in bozunması koşulları araştırılmıştır.

3.3.3. UV-GB Spektrofotometresi

Çalışmalarımızda Şekil 3.4'te verilen Carry 100 model, 200-900 nm dalga boyları arasını tarayabilen UV-GB spektrofotometresi kullanılmıştır. Sulu çözeltilerinde RB 5'in bozunmasını takip etmek amacıyla ışınlanmamış ve ışınlanmış RB5 sulu çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Carry 100 model UV-GB spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Absorblanan dozun fonksiyonu olarak maksimum absorbansın gözleendiği dalga boyundaki değişiklikler saptanmıştır.



Şekil 3.3. UV – reaktörü ve şematik görünümü [127].



Şekil 3.4. UV-GB spektrofotometresi.

3.3.4. İyon Kromatografisi

Organik alifatik asitlerin tayini için DX-3000 model Dionex marka İyon Kromatografisi (IC) kullanılmıştır. İyon kromatografisine ait analitik parametreler Çizelge 3.3'te ve cihazın görüntüsü Şekil 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. İyon Kromatografi (IC) cihazının analitik parametreleri.

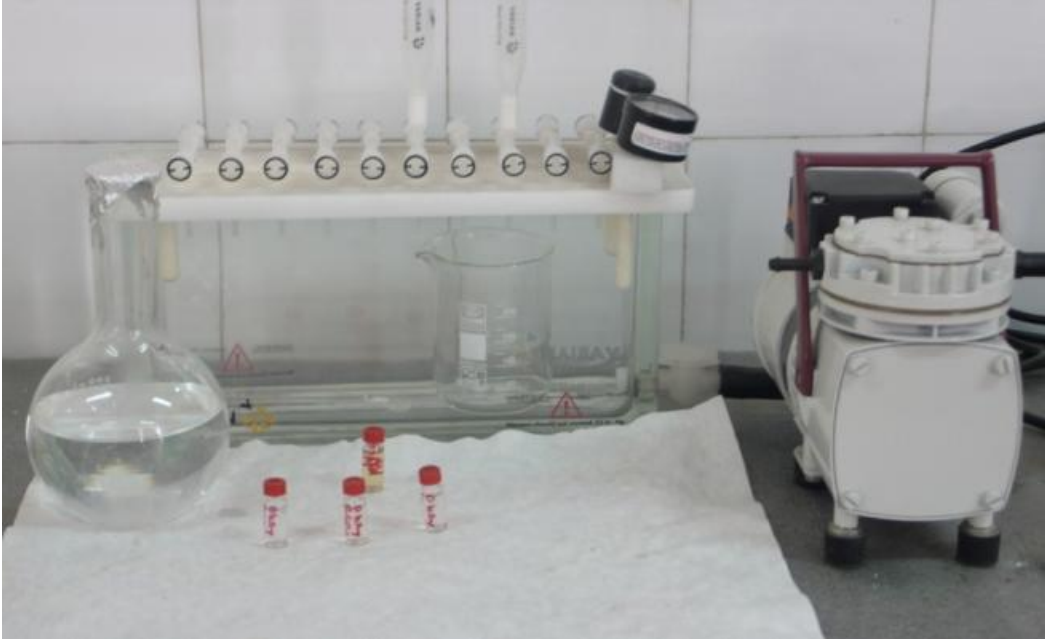
| | |
|-------------------------------|---|
| Marka ve Model | Dionex-DX3000 |
| Yazılım | Chromeleon 6.80 SP2 Build 2284 |
| Dedektör | İletkenlik |
| Enjeksiyon hacmi ve Akış hızı | 500 μL ve 1,0 mL dk ⁻¹ |
| Supressor | ASRS-300, 4mm |
| Analitik Kolon | IonPac AS9-HC (4x250mm) ve IonPac AG9-HC koruma kolonu (4x50mm) |



Şekil 3.5. İyon kromatografisi (IC).

3.3.5. Vakum Manifold ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

[SA55] Katı faz ekstraksiyonun yapılmasındaki amaç, örneğin analizden önce tanınmasına ve ölçülmesine ihtiyaç duyulmayan bileşenlerden arındırılması ve analize hazır hale getirilmesidir. Çalışmalarımızda ekstraksiyon için Şekil 3.6'da verilen vakum manifold ve 10 mL hacimdeki C18 kartuşlar kullanılmıştır. Kartuşlar ilk önce 6 mL hekzan, 12 mL metil alkol ve 10 mL saf su ile şartlandırılmıştır. 100 mL örnek kartuşlardan geçirildikten sonra kurutulan kartuşlarda tutunmuş örnek 1 µL metanolün içine alınmıştır. Örnekler cam vialler içinde Şekil 3.7'de gösterilen GC-MS cihazı (Thermo Trace 1300) ile analizleri için depolanmıştır. RB5'in bozunması sonucunda oluşan ara ürünlerin belirlenmesi ve tanımlanması "Thermo Trace 1300" marka Gaz Kromatografisi, buna bağlı "ISQ LT Single Quadrapol" Kütle Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. RB5'in ayrımı TG-SQC kapiler kolon (15m x 0,25mm x 0,25µm) kullanılarak yapılmıştır. Enjeksiyon splitless modda yapılmıştır. Enjektör sıcaklığı 270°C, cihazın sıcaklık programı ise 80°C'de 1 dakika beklemeden sonra dakikada 7°C artarak 150°C'ye ulaşma, ardından dakikada 7°C artarak 200°C'ye, daha sonra 200°C'den 275°C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 5 dakika sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Cihaza enjekte edilen örnek miktarı 1 µL'dir. Helyumun akış hızı 1 mL/dakika'dır.



Şekil 3.6. Vakum manifold düzeneği ve C18 kartuşlar.



Şekil 3.7. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi.

3.3.6. LC-TOF-MS Spektrometresi

LC-MS sistemleri, sıvı kromatografinin fiziksel ayırma gücü ile kütle spektrometresinin kütle analiz gücünün bir araya gelmesinden oluşmuş sistemlerdir. LC-TOF-MS sisteminde, analiz edilecek örnek önce fiziksel özelliklerine göre ayrılır. Daha sonra iyonlaştırılarak hem quadropol hem de uçuş zamanlı dedektörler ile çok küçük derişimlerdeki örneklerin dahi teşhisi

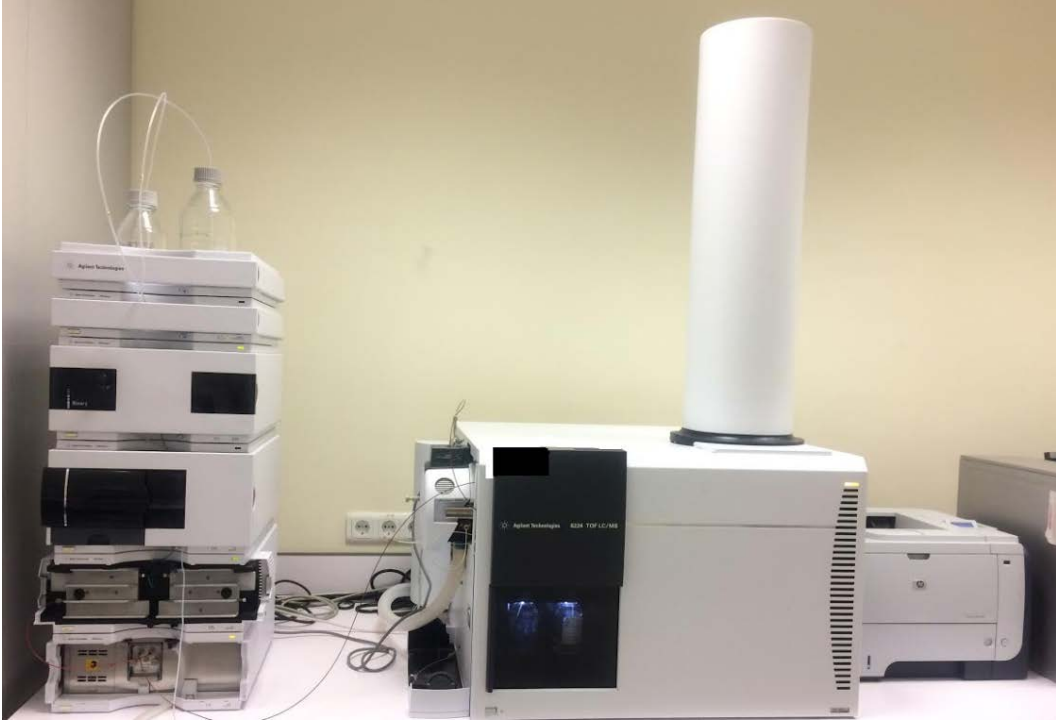
mümkündür ve miktar tayini yapılabilir. İleri oksidasyon prosesleri ile muamele edilen örneklerimizin analizinde kullanılan Şekil 3.8'de verilen Agilent Technologies 6224 LC-TOF-MS spektrometresidir. LC-MS sistemleri, sıvı kromatografinin fiziksel ayırma gücü ile kütle spektrometresinin kütle analiz gücünün kombinasyonundan oluşmuş sistemlerdir. Kısaca, kantitatif ve kalitatif analizler için yüksek hız ve duyarlılıkta ölçümlere olanak sağlamaktadır. LC-TOF-MS pozitif ve negatif iyon polaritesindeki çalışma koşulları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. LC-TOF-MS pozitif iyon polaritesinde çalışma koşulları.

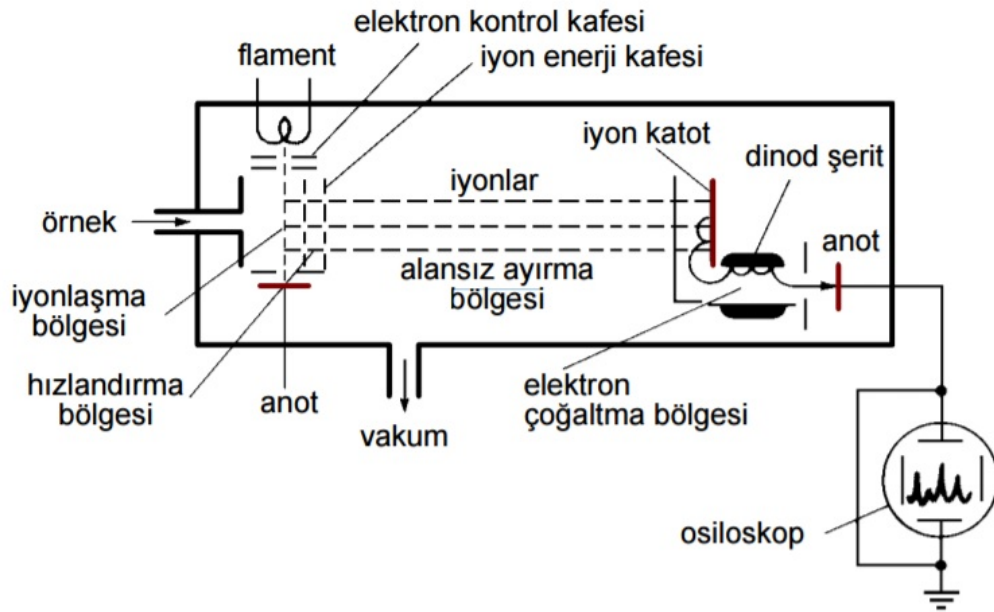
| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Capillary voltage | 3,5 kV |
| Nebulizer pressure | 40 psig |
| Drying gas | 10 L/min |
| Gas temperature | 345 °C |
| Fragmentor voltage | 150 V |
| Skimmer voltage | 50 V |
| Mass range (m/z) | 50-950 (+) / 50-120 (-) |
| Ionization modes | ESI (Elektrosprey iyonizasyon) |

3.3.6.1. Zaman-Yol Bağımlı (TOF) Analizörler

Zaman-yol bağımlı bir analizördeki ayırmada magnetik etki bulunmaz. Bunda, kısa süreli bir elektron pulsu ile bombardıman yapılarak pozitif iyonlar üretilir. Delikli bir levha ile kontrol edilen pulsların frekansı 10000 Hz, yaşam süreci 0,25 saniye kadardır. Üretilen iyonlar daha sonra iyonlaşma pulsu ile aynı frekanstaki bir elektrik alanı pulsu ile hızlandırılır. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi hızlandırılmış tanecikler, bir metre boyundaki elektrik alanı bulunmayan bir ayırma tüpüne girerler. Daha önce değinildiği gibi, tüpe giren tüm taneciklerin kinetik enerjisi aynıdır; böylece her birinin hızı, kütleleri ile ters orantılı olacak şekilde farklı olur. Daha hafif tanecikler kollektöre ağırlardan daha kısa zamanda ulaşırlar. Zaman-yol bağımlı kütle spektrometrelerdeki dedektör bir elektron multiplier (çok kademeli) tüptür [128].



Şekil 3.8. LC-TOF-MS cihazı.



Şekil 3.9. Zaman-yol bağımlı bir kütle spektrometrenin şematik görünümü [147].

3.3.7. Ozon Jeneratörü

Analizlerimizde elde edilen ozon, Şekil 3.10'da verilen OGN 20 model Opal Ozon jeneratörü kullanılarak üretilmiştir. OGN 20 model Opal Ozon jeneratöründe çalışma koşullarımız ise şu şekildedir ;

Ozonlama için suyun maksimum sıcaklığı: 30°C

Ozon çıkışı: 10 g ozon/saat

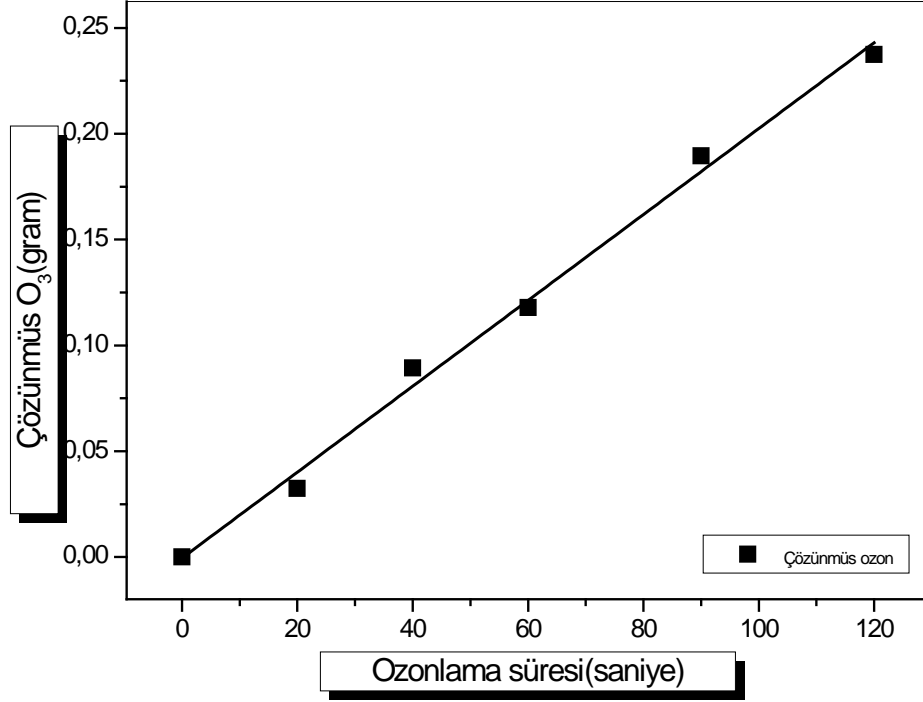
Elektrik tüketimi: 3000 W/saat

Güç gereksinimleri: 220 Volt, 50 Hz.



Şekil 3.10. Ozon Jeneratörü.

400 mL 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilisindeki çözünmüş ozon miktarının, ozonlama süresiyle değişimi Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 400 mL 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 sulu çözeltisinde çözünmüş ozon miktarının ozonlama süresi ile değişimi (Ozonlama hızı: 10 g saat⁻¹).

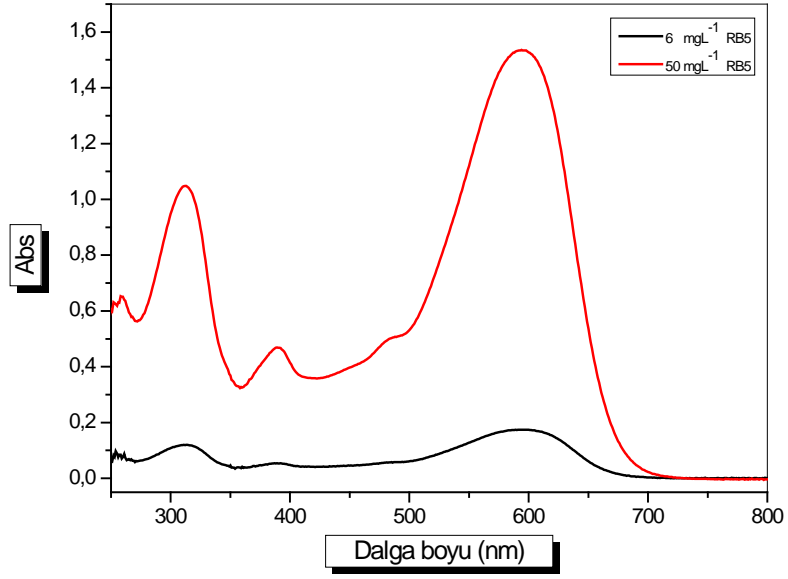
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. RB5'in Bozunmasında UV, UV-H₂O₂ Proseslerinin İncelenmesi

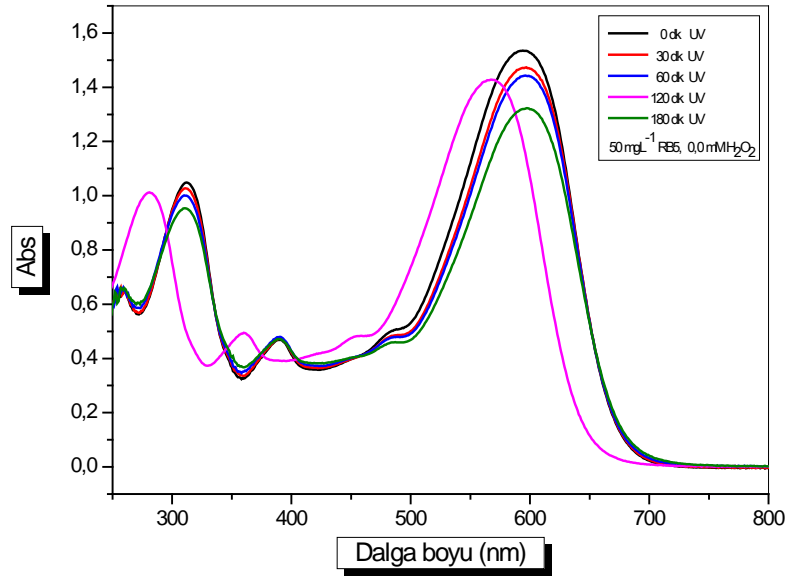
Atık sularda yüksek miktarda boyar madde içeren endüstri kolu tekstildir. Reaktif azo boyar maddeleri renkli, suda yüksek çözünürlüğe sahip ve selülozik tekstil malzemesiyle oluşturduğu kuvvetli kovalent bağlardan dolayı oldukça fazla tercih edilen bir boyar madde grubudur [129]. Azo boyar maddelerinin karakteristik özelliği –N=N- bağının bulunmasıdır. Azo boyar maddeleri uygun koşullar sağlandığında parçalanmaya uğrayabilmesine rağmen oluşturduğu aromatik aminlerden dolayı, tekstil atık suyunun deşarjından önce azo boyalarının atık sudan uzaklaştırılması gerekmektedir [SA18]. İleri oksidasyon prosesleri bu atık suların içerdiği boyar maddelerin gideriminde kullanılan etkili bir yöntemdir (adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme gibi kullanılan klasik yöntemler tamamen renk gideriminden farklı olarak başka bir faza taşınması ve deriştirilmesi işlemidir) [130]. İleri oksidasyon prosesleri kullanılarak RB5'in bozunması amaçlı farklı çalışmalar mevcuttur. İleri oksidasyon proseslerinin UV, UV-H₂O₂ ve UV-O₃ içeren alternatifleri denenmiştir. RB5'in bozunması ve oluşan ara ürünlerin tespiti amaçlı UV-GB spektroskopisi, GC-MS ve LC-TOF-MS kullanılmıştır. Ayrıca oluşan alifatik asit ve diğer iyonik türlerin tespiti için İyon Kromatografisi (IC) kullanılmıştır.

4.1.1. UV–GB Spektrumlarının İncelenmesi

Azo boyar madde RB5'in renk giderimi ve uygulanan AOP's ile degradasyonu sonucu ortamda bulunup bulunmadığı ya da ne miktarda bulunduğunun tespit edilmesi, boyar maddenin ortamdaki uzaklaştırılması için önem taşır. Şekil 4.1'de ışınlanma süresinin fonksiyonu olarak peroksit içermeyen RB5 çözeltilerinin UV–GB spektrumları verilmiştir. RB5'in yaptığı maksimum absorbans dalga boyu değeri $\lambda_{maks}=597nm$ 'dir. Çözeltilerin 200–800 nm arasındaki değerleri baz alındığında, UV–GB spektrumları $\lambda_{maks}=597nm$ dalga boyundaki absorbans değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu sebeple azo boyar madde RB5'in bozunması yalnızca UV ışınlanması ile mümkün olmadığı gözlemlenmiştir.



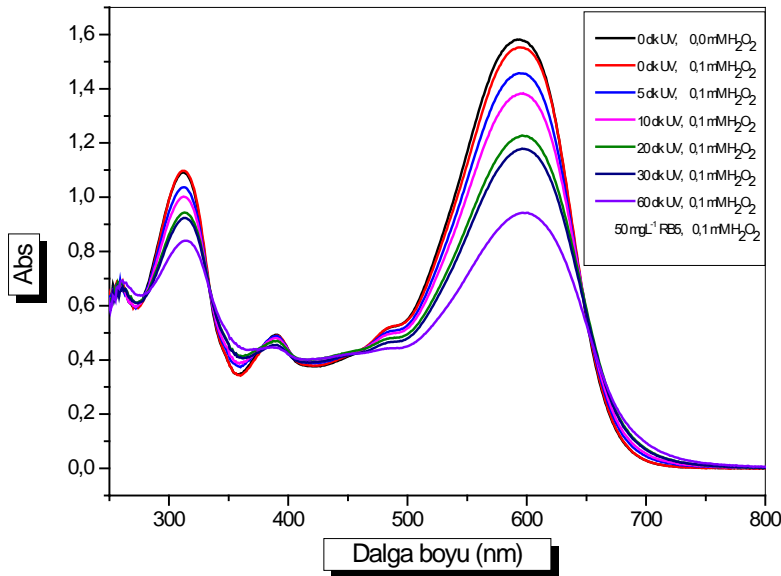
Şekil 4.1. Işınlanmamış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL⁻¹, [RB5] : 50 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 0,0 mM.



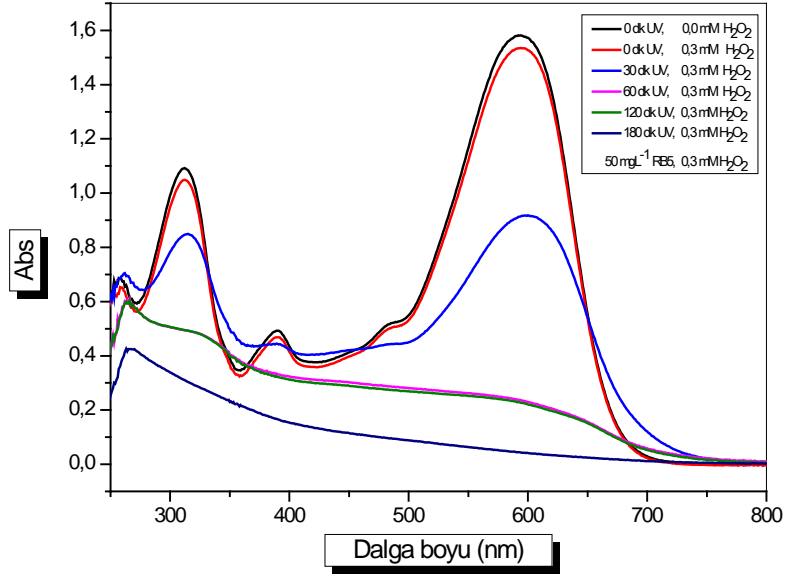
Şekil 4.2. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 0,0 mM.

4.1.2. 50 mgL⁻¹ Derişiminde RB5'in Bozunmasına H₂O₂ Etkisi

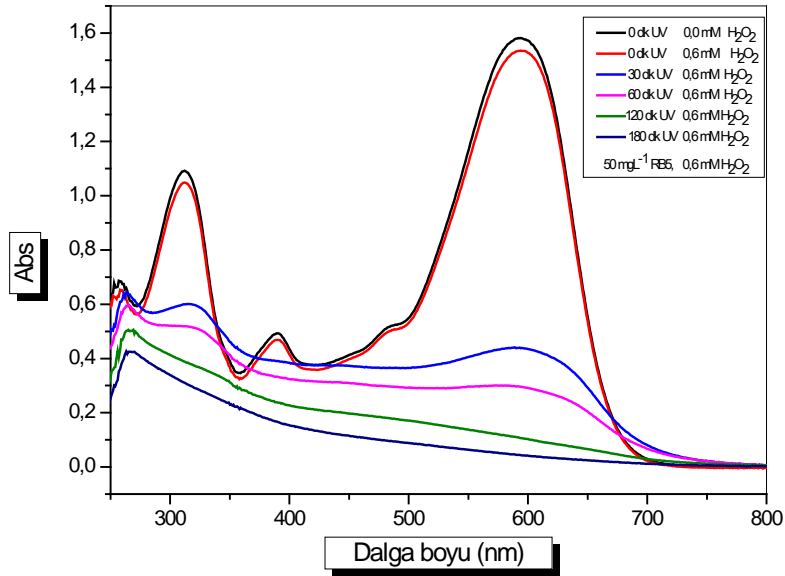
RB5'in bozunmasına H₂O₂'nin etkisini gözlemlemek amacıyla 50 mgL⁻¹ Reaktif Black 5 çözeltileri hazırlanarak hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda 30, 60, 90, 120, 180 dakika UV fotoreaktör cihazındaki UV lamba varlığında ışınlanarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca düşük hidrojen peroksit derişiminde 5, 10, 20, 30, 60 dakika UV ışınlama değerleri de beraberinde incelenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin ışınlama işlemleri öncesi ve sonrası, çözeltilerin UV absorbans değışim değerleri pH ve çözünmüş oksijen değerleri kaydedilmiştir. Hidrojen peroksitin RB5'in bozunması üzerinde etkisini gözlemlemek amacıyla yapılan ışınlama işlemleri farklı hidrojen peroksit derişimleri varlığında yapılmıştır (0,1 mM, 0,3 mM, 0,6 mM, 1,2 mM, 2,4 mM, 9,6 mM). Çalışmamızın amacı olan, ara ışınlama sürelerinden son ışınlama süresine kadar oluşan ara ürünler ve beklenen bozunma ürünleri belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojen peroksit varlığının hazırlanan çözeltiler üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlı farklı derişimlerdeki H₂O₂'li ışınlamalar sonucu elde edilen veriler ile 50 ppm RB5 çözeltilerinin UV – GB spektrumları Şekil 4.3–4.8'de verilmiştir.



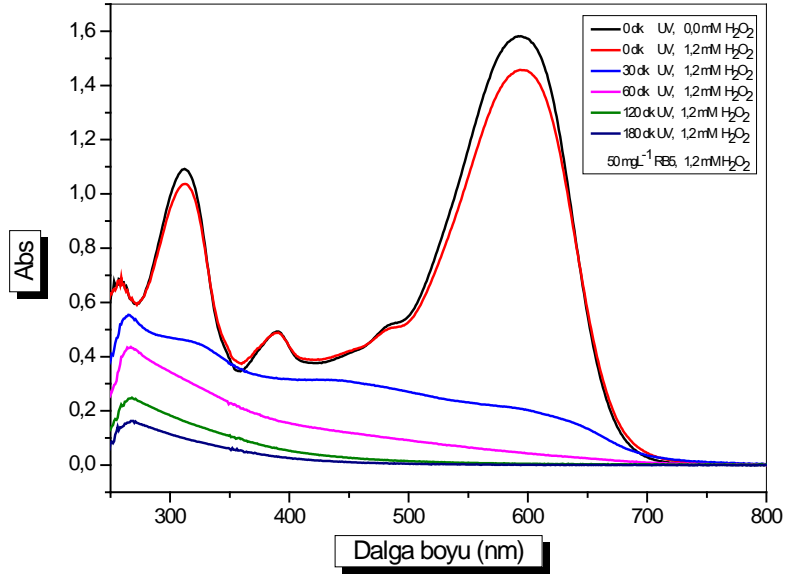
Şekil 4.3. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5]: 50 mgL⁻¹ , [H₂O₂] : 0,1 mM.



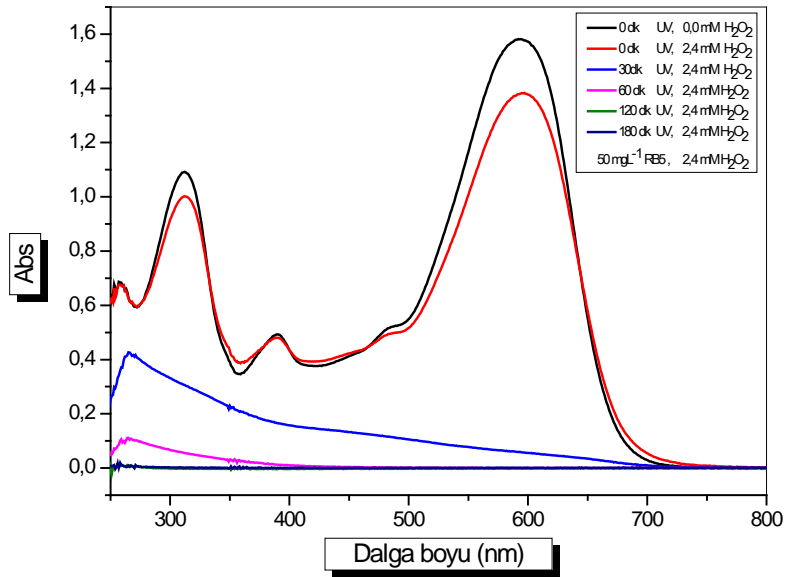
Şekil 4.4. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,3 mM.



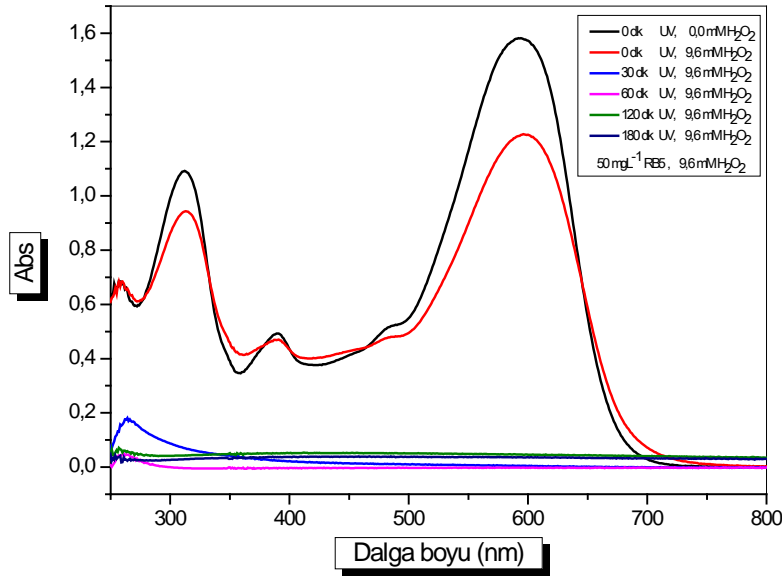
Şekil 4.5. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,6 mM.



Şekil 4.6. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1,2 mM.



Şekil 4.7. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 2,4 mM.



Şekil 4.8. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 50 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 9,6 mM.

Optimum hidrojen peroksit derişimini tespit etmek için farklı hidrojen peroksit derişimlerinde (0,1–9,6 mM), farklı zaman aralıklarında (0–180 dakika) ışınlanan RB5 çözeltilerine ait UV–GB spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltisinin bozunmasında 0,3 mM hidrojen peroksit derişiminde ışınlama süresi ile renk giderimi ve RB5 % bozunmasının takibinin daha uygun olacağına karar verilmiştir [140].

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlardan hidrojen peroksitin olmaması durumunda yapılan ışınlamalar renk giderimi için tek başına yetersiz kalmıştır.

Çizelge 4.2 deki sonuçlar ise UV ışınlama sürelerine eşit sürelerde 0,3 mM hidrojen peroksit varlığında 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerindeki % bozunma tespit edilmiş ve 0,3 mM hidrojen peroksit derişiminde % bozunmanın yaklaşık %7 civarında olduğu görülmüş olup sadece hidrojen peroksitin RB5 in bozunmasına etkisini vermektedir. % bozunma değerleri Şekil 4.9 daki kalibrasyon doğrusu kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 4.10 dan görüldüğü gibi farklı ışınlama sürelerinde ve farklı hidrojen peroksit derişimlerinde 50 mgL⁻¹ derişiminde RB5 çözeltilerinin maksimum absorbansın olduğu dalga boyundaki absorbans değerlerinin hidrojen peroksit varlığında çok

hızlı bir şekilde azaldığı fakat hidrojen peroksit olmaması durumunda ise absorbansın fazla değişmediği görülmüştür [140].

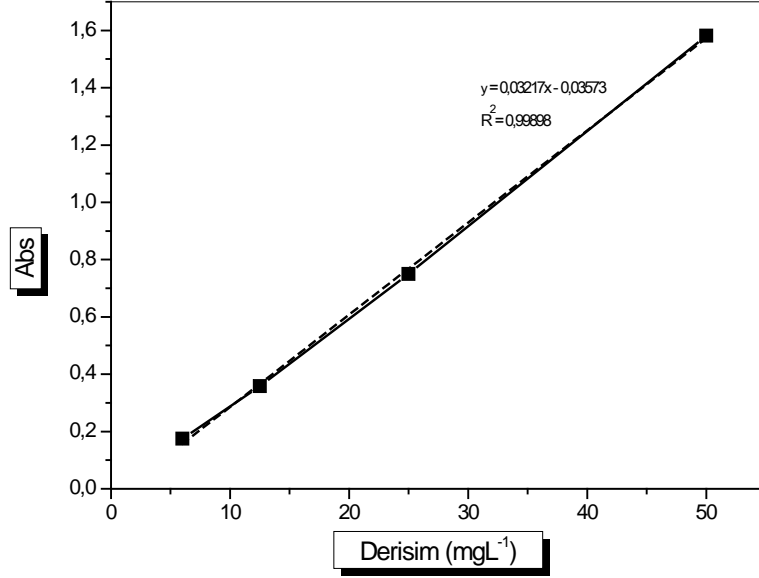
Ayrıca, Şekil. 4.11' de peroksitsiz 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltisi tek başına maksimum %27,92 bozunma değerine ulaşmıştır. Elde edilen veriler ile tamamen renk giderimini sağlamak için optimum koşullar belirlenmiştir. 0,3 mM H₂O₂ ve 120 dakika ışınlamayla birlikte 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisinin ara ürün oluşturmadan bozunduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri.

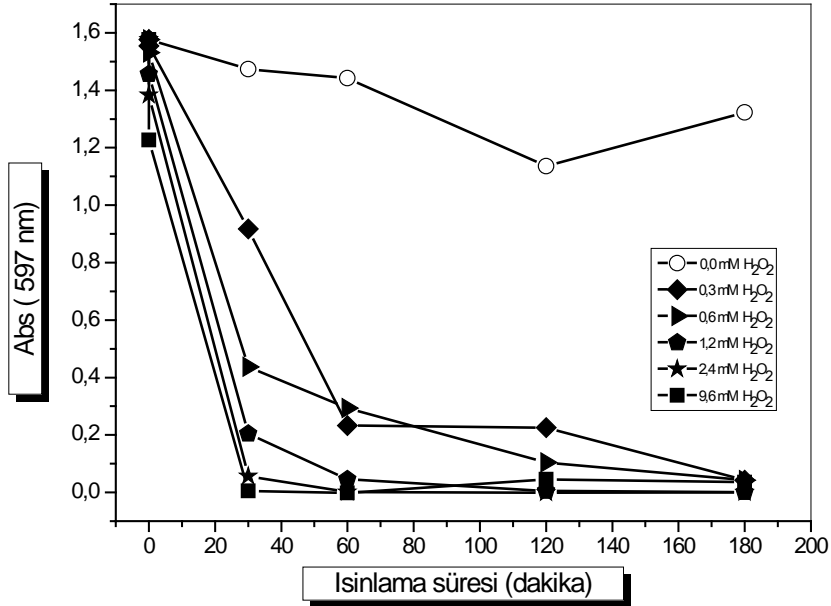
| Işınlama süresi (dakika) | 0,0 mM H ₂ O ₂ | | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
| | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma |
| 50 mgL ⁻¹ RB5 | | | | |
| 0 | 50,00 | 0,00 | 47,33 | 5,34 |
| 30 | 46,74 | 6,52 | 27,55 | 44,90 |
| 60 | 45,76 | 8,48 | 6,99 | 86,02 |
| 120 | 41,95 | 16,10 | 6,63 | 86,74 |
| 180 | 36,04 | 27,92 | 2,15 | 95,07 |

Çizelge 4.2. 0,3 mM H₂O₂ varlığında (0-180 dakika) bekletilen 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan RB5 derişimleri ve % bozunma değerleri.

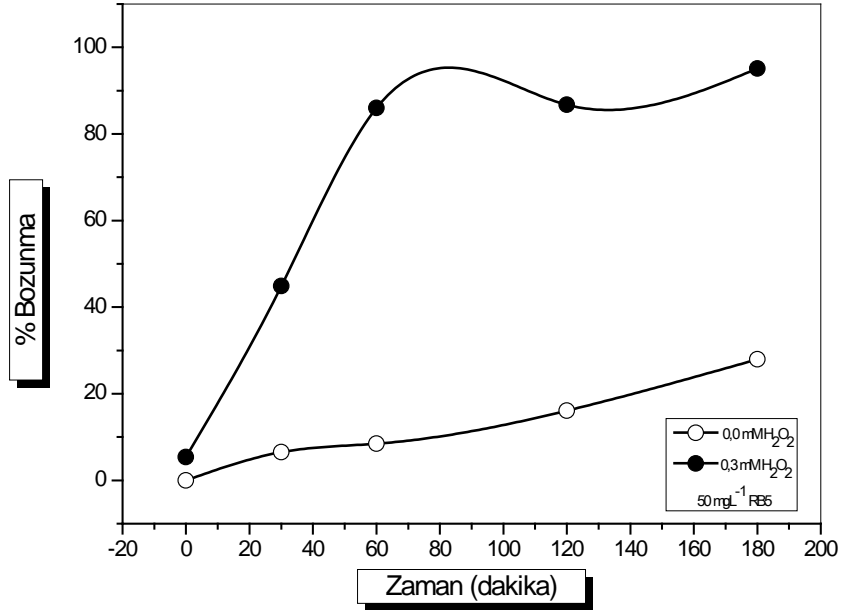
| Bekletilen süre (dakika) | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------|
| | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma |
| 0 | 47,33 | 5,34 |
| 30 | 47,33 | 5,34 |
| 60 | 46,06 | 7,88 |
| 120 | 46,06 | 7,88 |
| 180 | 47,33 | 5,34 |



Şekil 4.9. RB5 standart çözeltisi için absorpsiyon-derişim kalibrasyon doğrusu.



Şekil 4.10. Farklı ışınlama süreleri ve hidrojen peroksit derişimlerinde 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin absorbansındaki değişim.



Şekil 4.11. 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında ışınlama süresi ile % bozunma değişimi.

4.1.3. UV-H₂O₂ Prosesinde 50 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

0,3 mM H₂O₂ içeren RB5 çözeltileri 30, 60, 120, 180 dakika UV ışınlarına maruz bırakılmıştır. Çözeltilerin ışınlanmadan önce ve ışınlandıktan sonra çözünmüş oksijen (DO) ve pH değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.3'de verilen sonuçlardan 0,3 mM H₂O₂ varlığında ışınlama süresi arttıkça çözünmüş oksijen değerinde meydana gelen azalma hidrojen peroksit içermeyen RB5 çözeltilerine göre daha belirgindir. Bu azalma H₂O₂ varlığında UV ışını, H₂O₂'den ·OH radikallerini oluşturmaktadır [131]. Böylelikle ·OH derişiminin artmasıyla RB5 yüzde bozunmasında artmaktadır. Yani H₂O₂ ile ortamda daha fazla ·OH radikalleri yer alıp daha fazla boyar madde oksidasyonu gerçekleşmektedir [132]. Oksidasyonu ise ortamdaki fazla çözünmüş oksijeni tüketerek yapacaktır. Oluşan alifatik asitler de ortamın pH'ının azalmasına neden olmaktadır.

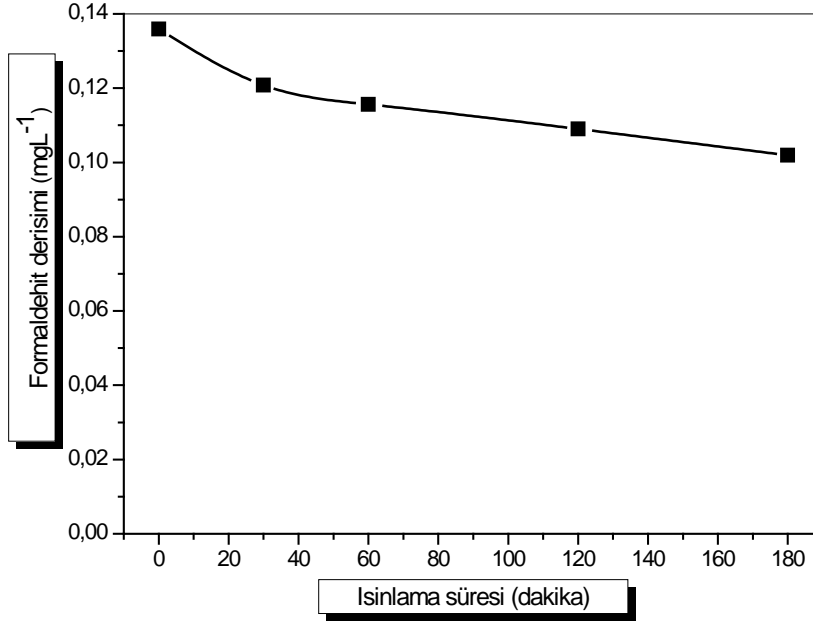
Çizelge 4.3. 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süreleri ile pH ve DO değişimleri.

| Işınlama süresi (dakika) | 0,0 mM H ₂ O ₂ | | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| | pH | DO | pH | DO |
| 50 mgL ⁻¹ RB5 | | | | |
| 0 | 6,65 | 3,45 | 6,64 | 2,65 |
| 30 | 6,64 | 3,75 | 6,70 | 2,28 |
| 60 | 6,70 | 3,46 | 5,63 | 1,73 |
| 120 | 6,69 | 3,45 | 6,19 | 1,62 |
| 180 | 6,58 | 3,20 | 5,64 | 1,86 |

4.1.4. Formaldehit Tayini

Formaldehit, alifatik aldehitlerin ilk serisidir [133]. Toksikitesi nedeniyle temel kirleticilerden biri olarak sınıflandırılmıştır. Formaldehit için yapılan spektrofotometri yöntemi ile ölçülen maksimum absorbanın görüldüğü dalgaboyu değeri $\lambda_{maks} = 412$ nm olarak kaydedilmiştir [134]. Formaldehit, asetil aseton ile birlikte asetat tamponunda elde edilen kompleksi 412 nm'de maksimum absorban verir. Ancak aynı koşullarda asetaldehit bir absorban değeri vermemektedir [126]. Bu nedenle, kullandığımız yöntemde sadece formaldehit miktarı tespit edilmektedir ve de herhangi bir aldehit etkileşimine neden olmamaktadır.

UV ışınlanması sonucu oluşan formaldehit miktarı takip edilmiş ve Şekil 4.12 de ışınlama süresi ile formaldehit derişiminin değişimi verilmiştir. Şüphesiz ortamda formaldehitin oluşumu istenen bir durum değildir ancak oluşan formaldehit daha sonra formik asite dönüşerek ortamda miktarı azalmaktadır.

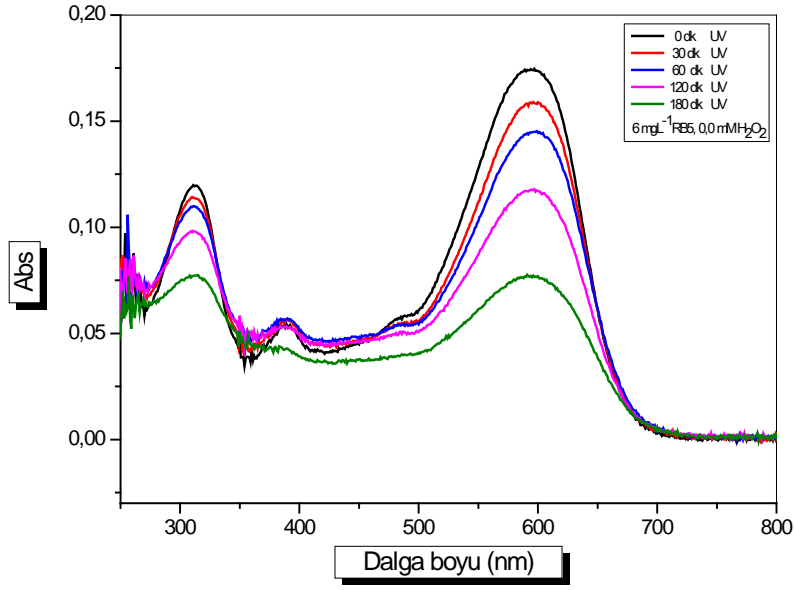


Şekil 4.12. Işınlanma süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [RB5] : 50 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 0,3 mM.

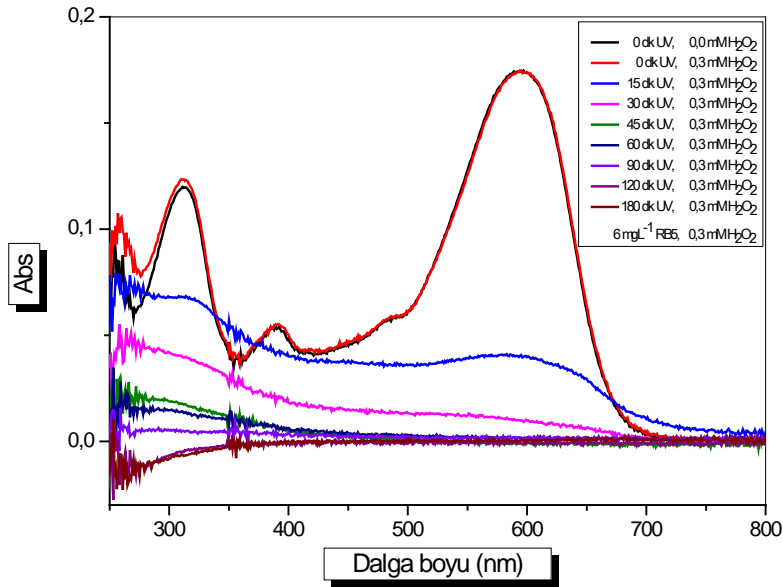
4.1.5. 6 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5'in Bozunmasına H₂O₂ Etkisi

RB5'in bozunmasına H₂O₂'nin etkisini gözlemlemek amacıyla 6 mgL⁻¹ Reaktif Black 5 çözeltileri hazırlanarak hidrojen peroksit varlığında ve yokluğında 30, 60, 90, 120, 180 dakika UV fotoreaktör cihazındaki UV lamba varlığında ışınlanarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin ışınlama işlemleri öncesi ve sonrası, çözeltilerin UV absorbans değişim değerleri pH ve çözünmüş oksijen değerleri kaydedilmiştir.

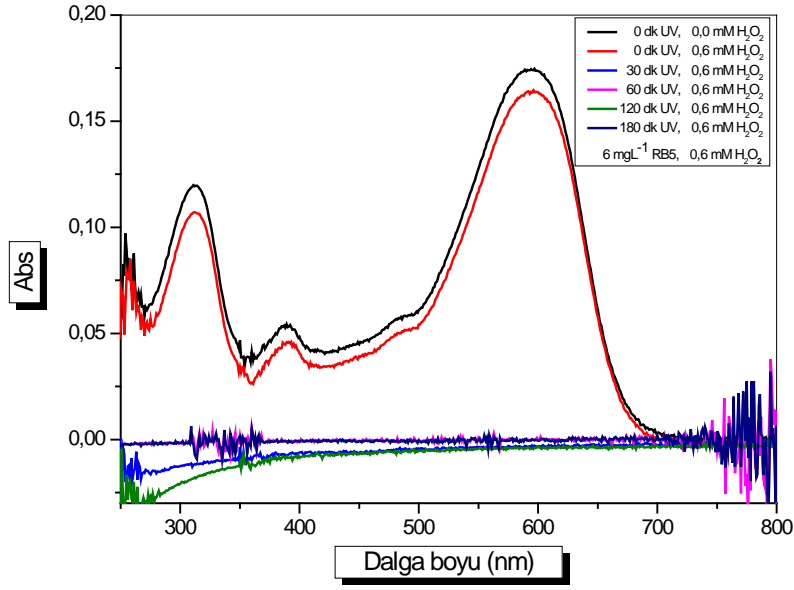
Hidrojen peroksinin sulu RB5 çözeltilerinde RB5'in bozunmasına etkisini incelemek amacıyla yapılan ışınlama işlemleri farklı hidrojen peroksit derişimleri (0,3 mM, 0,6 mM, 1,2 mM, 2,4 mM) varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızın amacı olan, ara ışınlama sürelerinden son ışınlama süresine kadar oluşan ara ürünler ve beklenen bozunma ürünleri belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojen peroksit varlığının hazırlanan çözeltiler üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlı farklı derişimlerdeki H₂O₂'li ışınlamalar sonucu elde edilen veriler ile 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları Şekil 4.13–4.17'de verilmiştir.



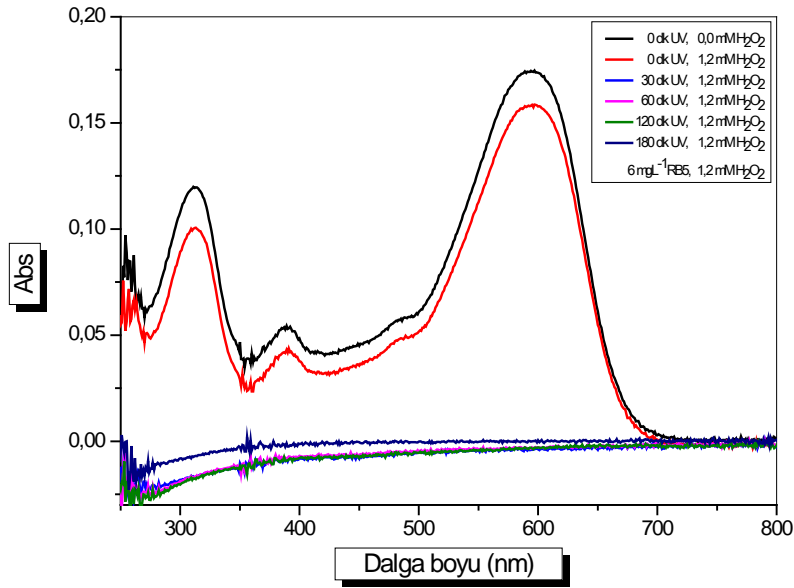
Şekil 4.13. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $0,0 \text{ mM}$.



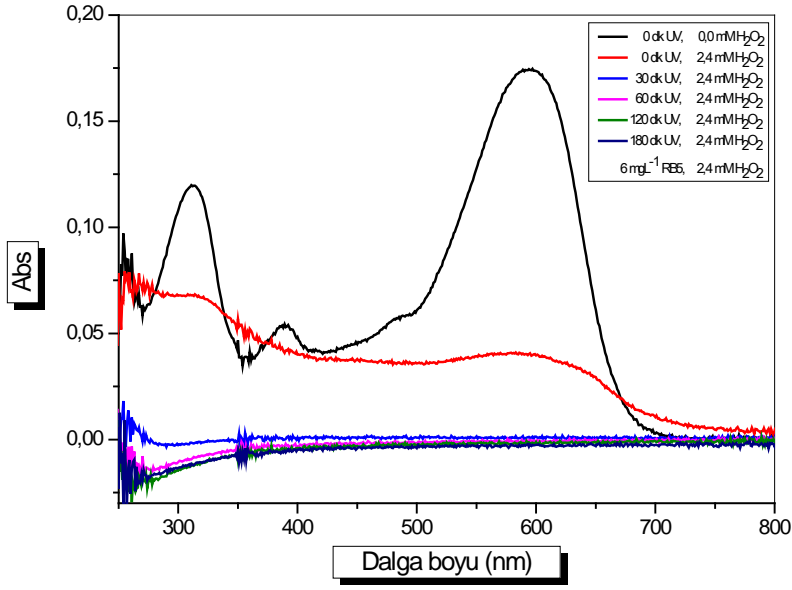
Şekil 4.14. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $0,3 \text{ mM}$.



Şekil 4.15. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 0,6 mM.



Şekil 4.16. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 1,2 mM.



Şekil 4.17. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $2,4 \text{ mM}$.

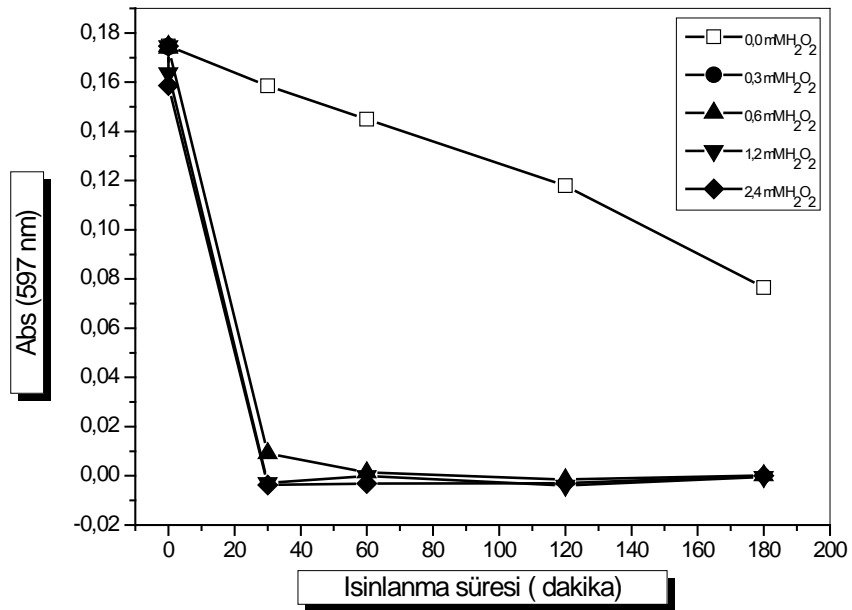
Optimum hidrojen peroksit derişimini tespit etmek için farklı hidrojen peroksit derişimlerinde ($0,3\text{--}2,4 \text{ mM}$), farklı zaman aralıklarında ($0\text{--}180$ dakika) ışınlanan RB5 çözeltilerine ait UV–GB spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda 6 mgL^{-1} RB5 çözeltisinin bozunmasında $0,3 \text{ mM}$ hidrojen peroksit derişiminin daha etkili olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.4’de verilen değerler dahilinde peroksitsiz yapılan ışınlamalar % bozunma için tek başına yetersiz kalmış olup, en yüksek % bozunma % $56,17$ değerine ulaşmıştır. Çizelge 4.5 deki sonuçlar ise UV ışınlama sürelerine eşit sürelerde hidrojen peroksit varlığında 6 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerindeki % bozunma tespit edilmiş ve $0,3 \text{ mM}$ hidrojen peroksit derişiminde % bozunmanın yaklaşık % $0,80$ civarında olduğu görülmüş olup sadece hidrojen peroksitin RB5 in bozunmasına etkisini vermektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 dan görüleceği gibi hidrojen peroksit varlığındaki RB5 çözeltilerinin UV ışınlamasına maruz kalmasıyla bozunma kinetiği çok hızlıdır.

Çizelge 4.4. 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri.

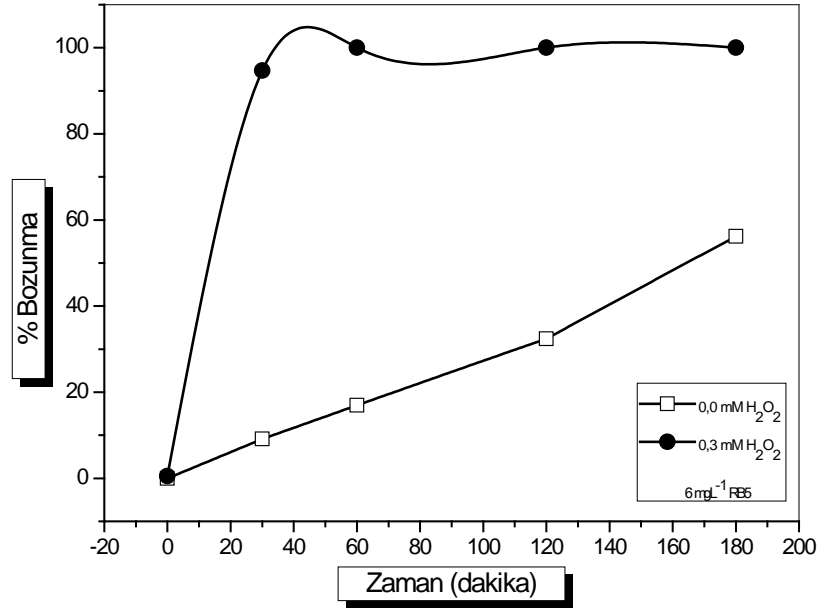
| Işınlama süresi (dakika) | 0,0 mM H ₂ O ₂ | | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
| | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma |
| 0 | 6,00 | 0,00 | 5,97 | 0,50 |
| 30 | 5,45 | 9,24 | 0,32 | 94,67 |
| 60 | 4,98 | 17,00 | 0,00 | 100,00 |
| 120 | 4,05 | 32,50 | 0,00 | 100,00 |
| 180 | 2,63 | 56,17 | 0,00 | 100,00 |

Çizelge 4.5. 0,3 mM H₂O₂ varlığında (0-180 dakika) bekletilen 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan RB5 derişimleri ve % bozunma değerleri.

| Bekletilen süre (dakika) | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------|
| | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma |
| 0 | 5,97 | 0,50 |
| 30 | 5,95 | 0,83 |
| 60 | 5,95 | 0,83 |
| 120 | 5,95 | 0,83 |
| 180 | 5,97 | 0,50 |



Şekil 4.18. Farklı ışınlama süreleri ve hidrojen peroksit derişimlerinde 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin 597 nm dalga boyundaki absorbans değişimi.



Şekil 4.19. 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında ışınlama süresi ile % bozunma değişimi.

4.1.6. UV-H₂O₂ Prosesinde 6 mgL⁻¹ Derişiminde RB5 Çözeltilerinde pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

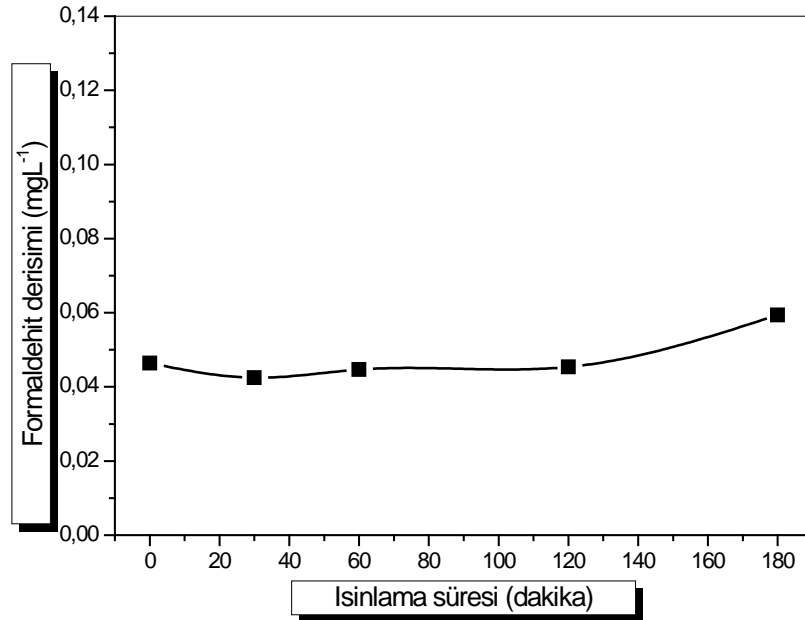
0,3 mM H₂O₂ içeren RB5 çözeltileri 30, 60, 120, 180 dakika UV ışınlarına maruz bırakılmıştır. Çözeltilerin ışınlanmadan önce ve ışınlandıktan sonra çözünmüş oksijen (DO) ve pH değerleri kaydedilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen sonuçlara göre, 0,3 mM H₂O₂ ile ışınlama süresi arttıkça çözünmüş oksijen değerinde meydana gelen azalma hidrojen peroksit içermeyen RB5 çözeltilerine göre daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Hidrojen peroksit varlığında UV ile ışınlama süresi arttıkça düşen pH değeri, çözeltilerin içerdiği alifatik asit ve iyonlaşabilen türlerin varlığının ve miktarlarının değişmesinden kaynaklı olduğu şeklinde açıklanabilir [135].

Çizelge 4.6. 0,3 mM H₂O₂ yokluğunda ve varlığında 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile pH ve DO değişimleri.

| Işınlama Süresi (dakika) | 0,0 mM H ₂ O ₂ | | 0,3 mM H ₂ O ₂ | |
|--------------------------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| | pH | DO | pH | DO |
| 6 mgL ⁻¹ RB5 | | | | |
| 0 | 6,76 | 3,40 | 6,11 | 4,20 |
| 30 | 6,75 | 3,55 | 5,96 | 2,95 |
| 60 | 6,72 | 3,45 | 5,73 | 3,16 |
| 120 | 6,66 | 3,50 | 5,62 | 2,65 |
| 180 | 6,80 | 3,53 | 5,45 | 2,75 |

4.1.7. Formaldehit Tayini

Şekil 4.20'de 0,3 mM hidrojen peroksit içeren RB5 çözeltilerinin ışınlama süresinin, formaldehit oluşumunun üzerindeki etkisi incelenmiştir. Formaldehitin formik asite dönüşmesi ışınlama süresi ve ışınlama dozunun artmasıyla mümkündür. Şekil 4.20'de 0,3 mM H₂O₂ içeren 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisi çizelge 4.4 deki sonuçlara göre 60 dakika sonunda tamamen bozunmaya uğramasıyla ortamdaki oluşan formaldehit miktarıda çok düşük olup ortamdaki formik asit miktarı artmıştır ve literatüre göre yapılabilecek açıklama formaldehit formik asite ve daha sonra CO₂ ve H₂O yükseltgenmiştir.



Şekil 4.20. Işınlanma süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [RB5] : 6 mgL⁻¹, [H₂O₂] : 0,3 mM.

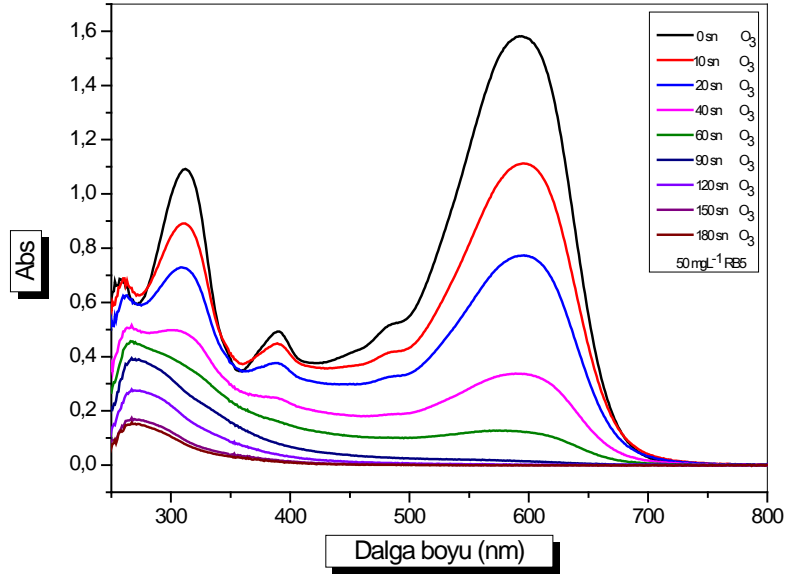
4.2 RB5'in Bozunmasına O₃, UV/O₃ Prosesleri Etkisinin İncelenmesi

UV ışınlamasında fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerdir. Fotokatalitik oksidasyonda organik moleküllerin, hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidanlar ve kısa dalga boylu UV ışığı radyasyonu ile okside olup minerilizasyonun gerçekleştiği proseslerdir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir [136].

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon, UV ışığını adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması, hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ve UV ışığı ile fotoliz yoluyla gerçekleşir. UV/O₃ kombinasyonu, doğal ve sentetik organik bileşiklerin gideriminde bu oksidanların tek başına uygulandıkları proseslere göre daha etkindir. UV/O₃ prosesi UV/H₂O₂ prosesine göre daha fazla •OH üretir [137].

4.2.1. 50 mgL⁻¹ Derişiminde RB5 Çözeltilerinde RB5'in bozunmasına Ozon Etkisinin İncelenmesi

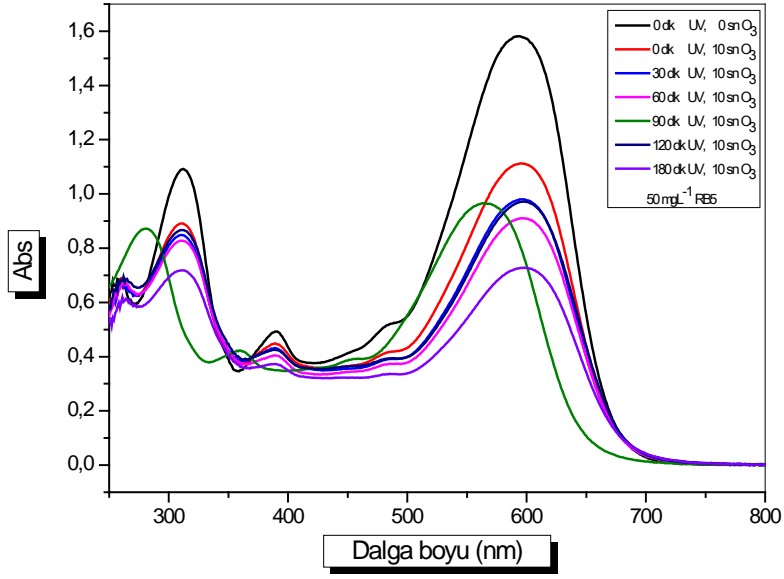
Şekil 4.21'de görüldüğü gibi ozonlama hızı 10 g O₃/saat hızında farklı ozonlama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye) 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları kaydedilmiştir. Ozonlama süresindeki artış ile birlikte, $\lambda_{maks} = 597$ nm'de meydana gelen RB5'e ait absorpsiyon görüldüğü pikte azalma gözlenmiştir. Fakat 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisinin tek başına ozonlama varlığında bozunma süresi ortalama 120 saniyeyi bulmuştur. Bu nedenle ozonlama süresini düşürmek amacıyla UV/O₃ varlığında çalışmalar yapılmıştır. Sadece UV ya da sadece O₃ prosesi UV/O₃ prosesine göre daha az etkilidir. Ozon kimyasal olarak kararsız yapıya sahiptir ve gerekli olan •OH radikallerinin oluşumunda tek başına daha düşük verime sahiptir [138,139].



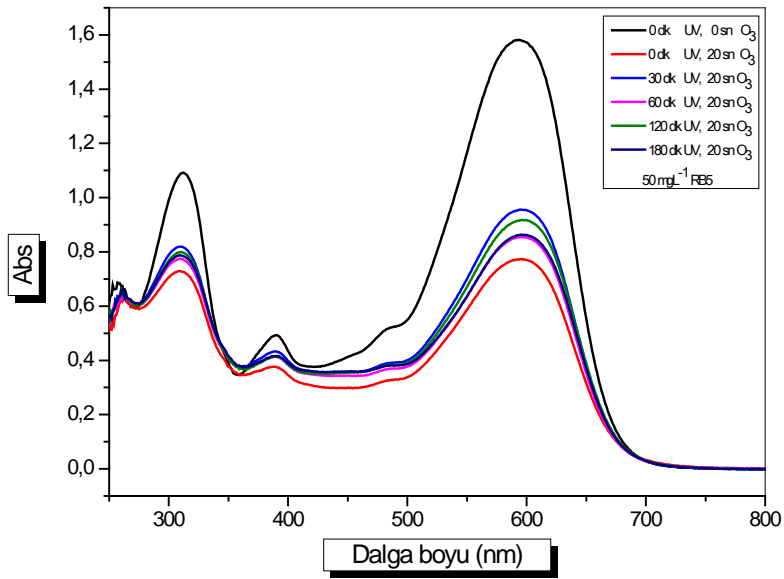
Şekil 4.21. Işınlanmamış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5]:50 mgL⁻¹, (Ozonlama süresi: 0,10,20,40,60,90,120,150,180 saniye).

4.2.2. 50 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinin RB5 Bozunmasına UV/O₃ Prosesinin Etkisi

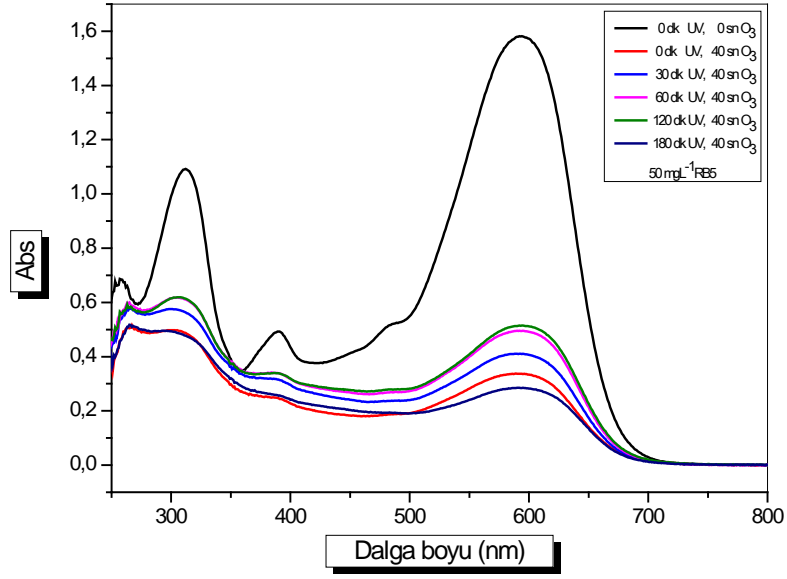
Şekil 4.22-4.29'da verilen spektrumlara göre 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltileri farklı ışınlama sürelerine (30, 60, 120, 180 dakika) maruz bırakıldığında farklı sürelerde (10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye) ozonlamaya tabii tutulmuştur. 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisi için %100 bozunma sağlayan koşullar bu sonuçlara göre belirlenmiştir.



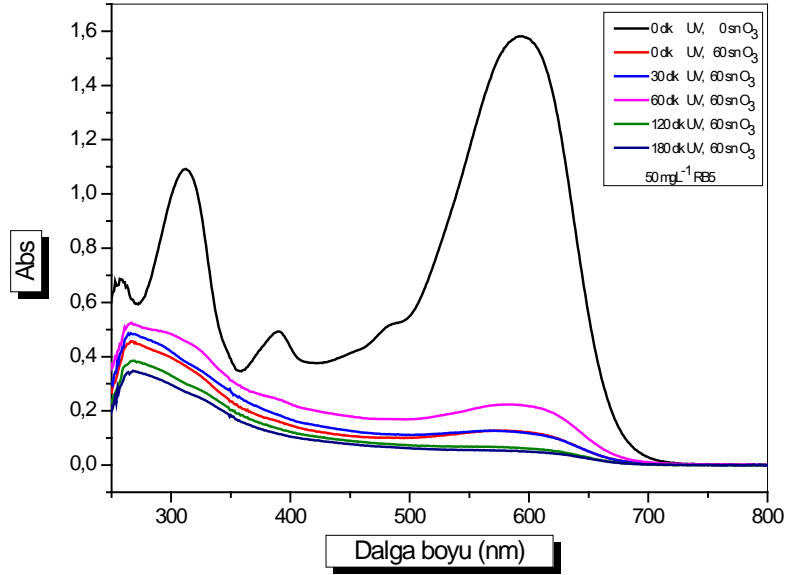
Şekil 4.22. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 10 saniye.



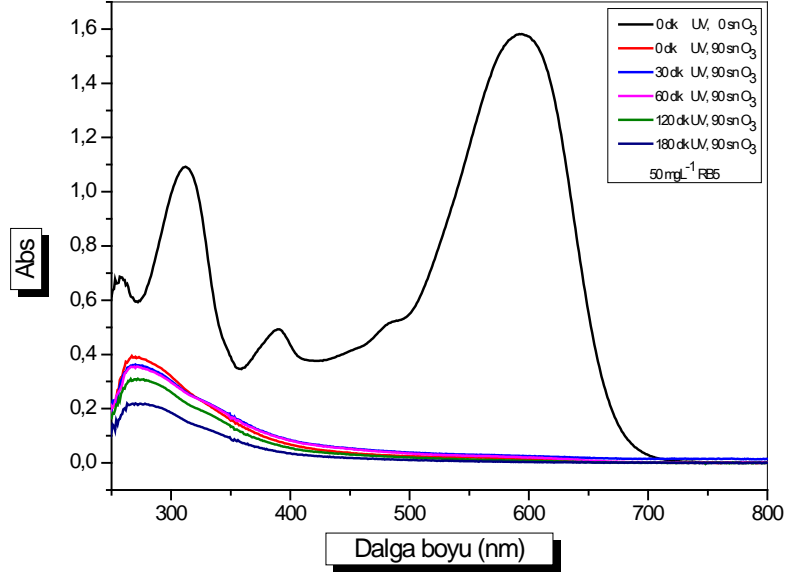
Şekil 4.23. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 20 saniye.



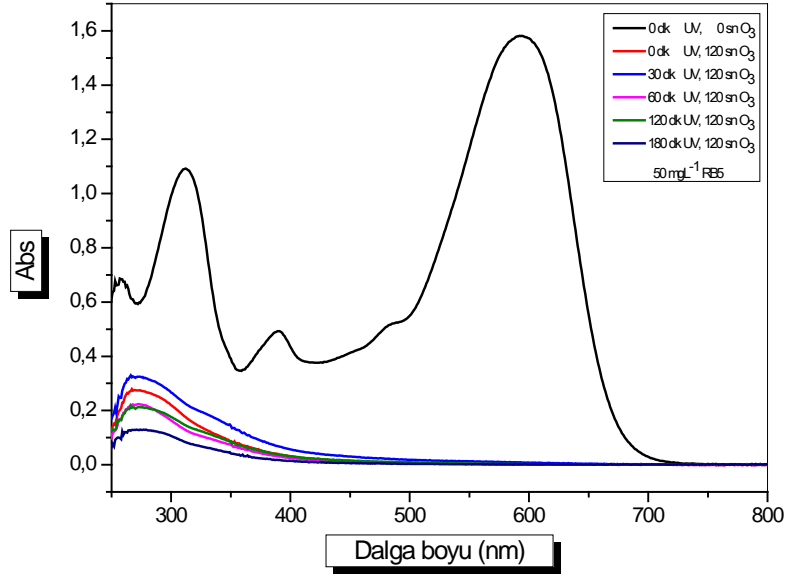
Şekil 4.24. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 40 saniye.



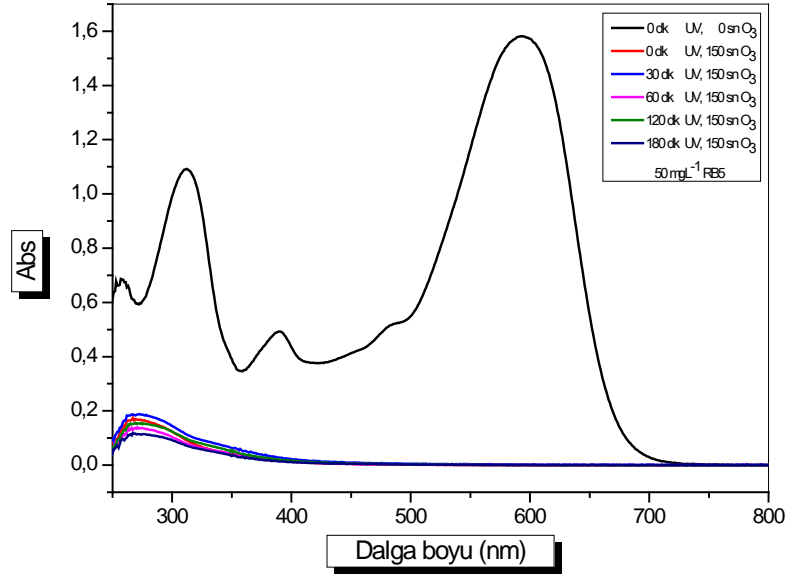
Şekil 4.25. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 60 saniye.



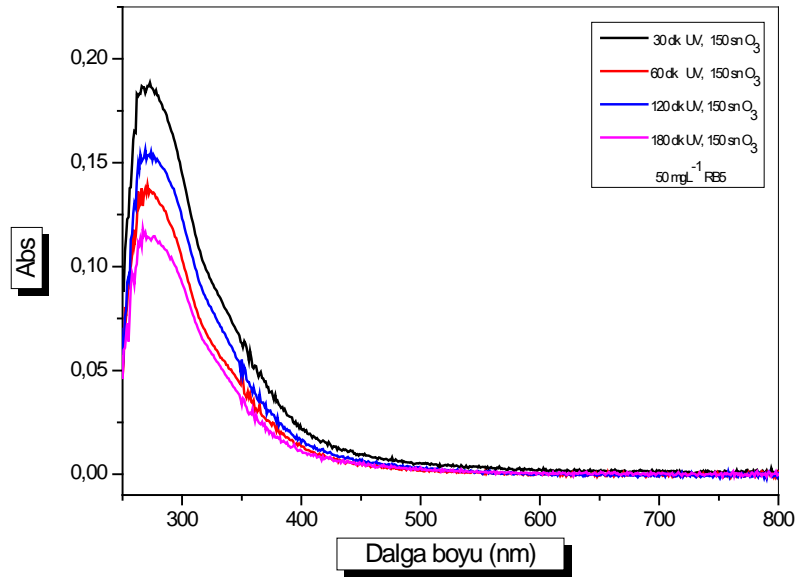
Şekil 4.26. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 90 saniye.



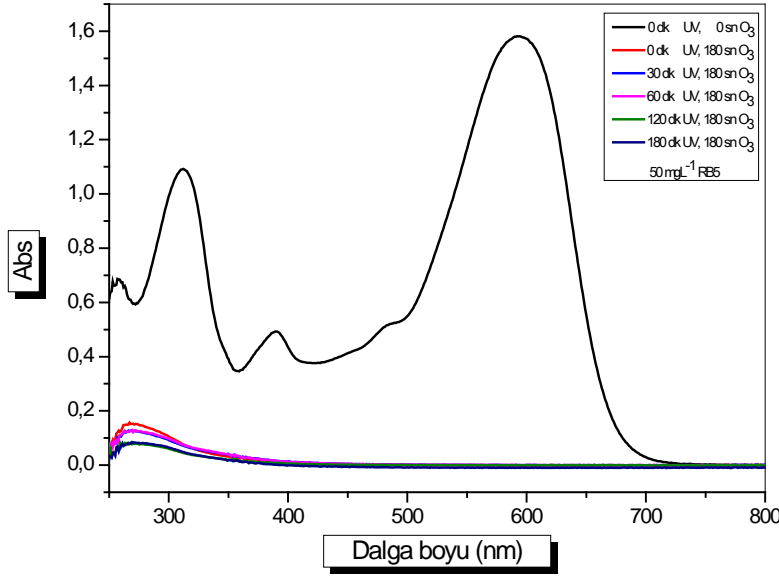
Şekil 4.27. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 120 saniye.



Şekil 4.28 (a). Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 150 saniye.



Şekil 4.28 (b). Işınlanmış RB5 çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [RB5]: 50 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 150 saniye.



Şekil 4.29. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 50 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 180 saniye.

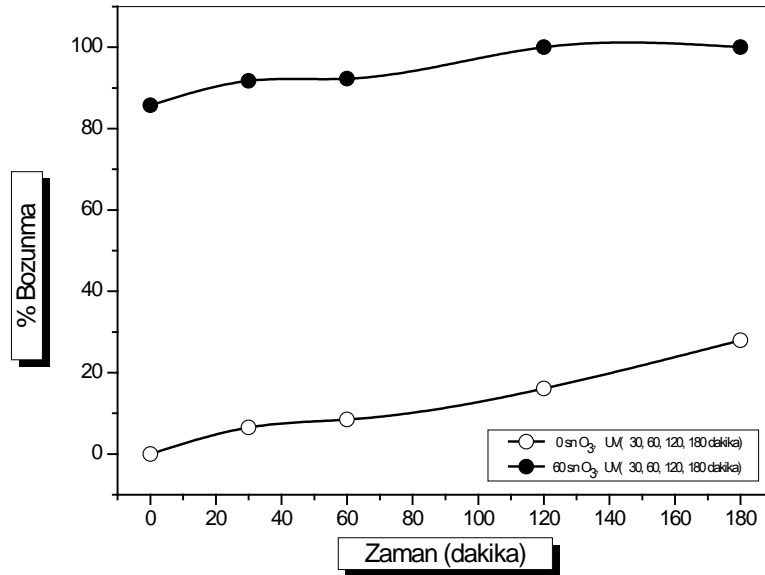
Şekil 4.22–4.29’da 50 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerine ait UV–GB spektrumları verilmiştir. Farklı ışınlama süreleri (0–180 dakika) ve farklı ozonlama sürelerine (10–180 saniye O_3) maruz bırakıldıktan sonra Şekil 4.25’de de görüldüğü gibi 50 mgL^{-1} derişimindeki RB5’in bozunmasının 60 saniye ozonlama ile çok hızlı olduğu görülmüştür. Bununla beraber 60 saniye ozonlama için, tamamen bozunmayı sağlamak amacıyla, minimum ışınlama süresinin tespiti Çizelge 4.7’de verilen % bozunma değerleri ile elde edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.30’da ayrıca verilmiştir. Bulunan minimum koşullar 50 mgL^{-1} 60 saniye ozonlama için 120 dakika ışınlama süresidir. UV/ O_3 varlığında belirlenen minimum koşullar 120 dakika UV ışınlaması ve 60 saniye ozonlama süresidir. Çizelge 4.8’deki veriler doğrultusunda 60 saniye ozonlanmış örneğin pH değeri, ozonlanmamış RB5 çözeltilisine göre daha düşük iken, DO değerinde ise önemli bir artış görülmüştür.

Çizelge 4.7. 60 saniye ozonlama sonrası 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) derişimlerindeki değişim ve % bozunma değerleri.

| Işınlama süresi (dakika) | 50 mgL ⁻¹ RB5, 60 saniye ozonlama | |
|--------------------------|--|-----------|
| | Derişim (mgL ⁻¹) | % Bozunma |
| 0 | 7,13 | 85,74 |
| 30 | 4,14 | 91,72 |
| 60 | 3,88 | 92,24 |
| 120 | 0,00 | 100,00 |
| 180 | 0,00 | 100,00 |

Çizelge 4.8 60 saniye ozonlama öncesi ve sonrası 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) pH ve DO değişimleri.

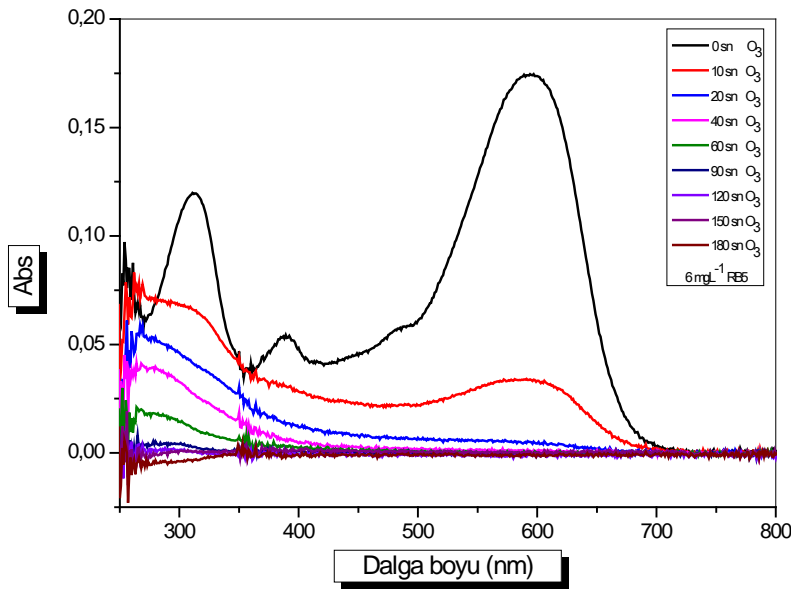
| Işınlama süresi (dakika) | 0,0 saniye O ₃ | | 60 saniye O ₃ | |
|--------------------------|---------------------------|------|--------------------------|-------|
| | pH | DO | pH | DO |
| 0 | 6,65 | 3,45 | 6,36 | 8,35 |
| 30 | 6,64 | 3,75 | 3,87 | 11,29 |
| 60 | 6,70 | 3,46 | 3,75 | 9,51 |
| 120 | 6,69 | 3,45 | 3,35 | 14,41 |
| 180 | 6,58 | 3,20 | 3,31 | 15,46 |



Şekil 4.30. 60 saniye ozonlama öncesi ve sonrası 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi ile (0-180 dakika) % bozunma değişimi.

4.2.3. 6 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde RB5 Bozunmasına Ozon Etkisinin İncelenmesi

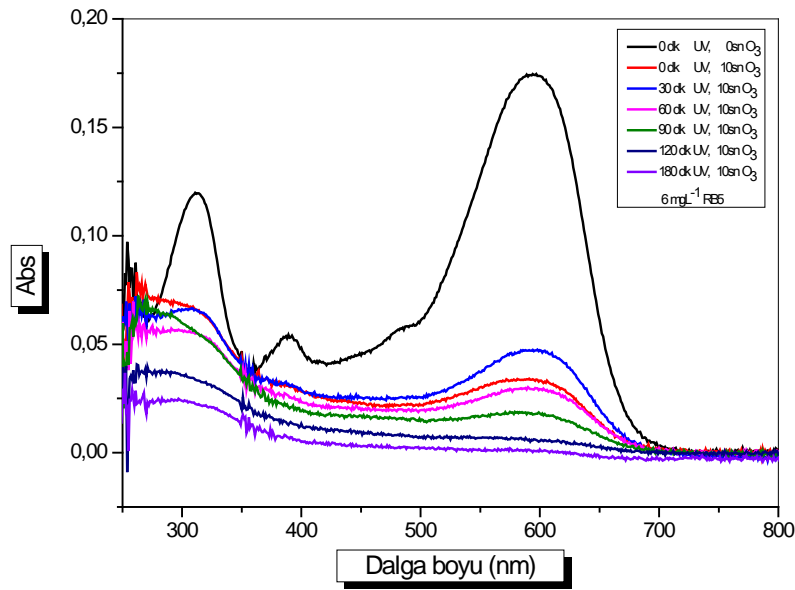
Şekil 4.31’de görüldüğü gibi farklı ozonlama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye) 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları kaydedilmiştir. Ozonlama süresindeki artış ile birlikte, $\lambda_{maks} = 597\text{nm}$ ’de meydana gelen RB5’e ait maksimum absorbandsın gözlendiği dalga boyundaki absorbanda azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.31’de sadece ozonlama ile etkili bir bozunma yüzdesi edinilmesine rağmen, tamamen bozunma söz konusu değildir. Bu nedenle ozonlama süresinin azaltılması amacıyla UV/O₃ prosesinde renk giderimi veya % bozunma incelenmiştir.



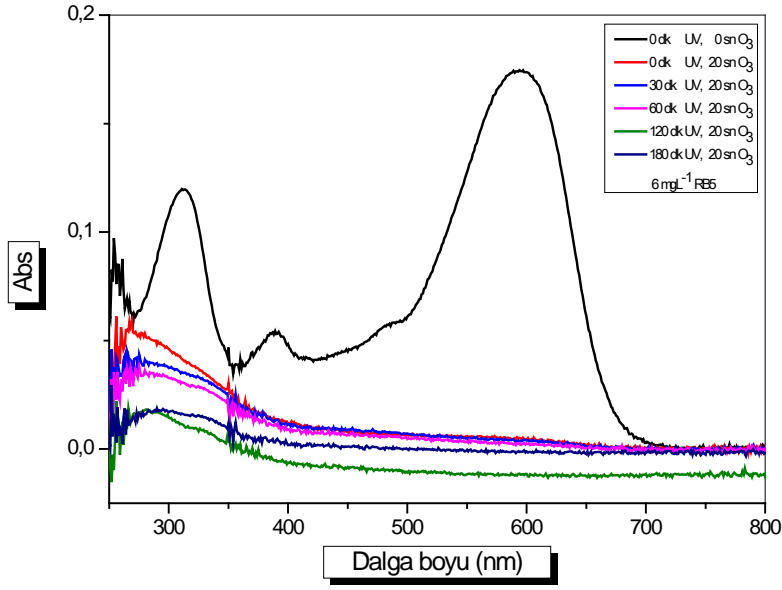
Şekil 4.31. Işınlanmamış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları. [RB5] : 6 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye.

4.2.4. 6 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltilerinde RB5 Bozunmasına UV/O₃ Prosesinin Etkisi

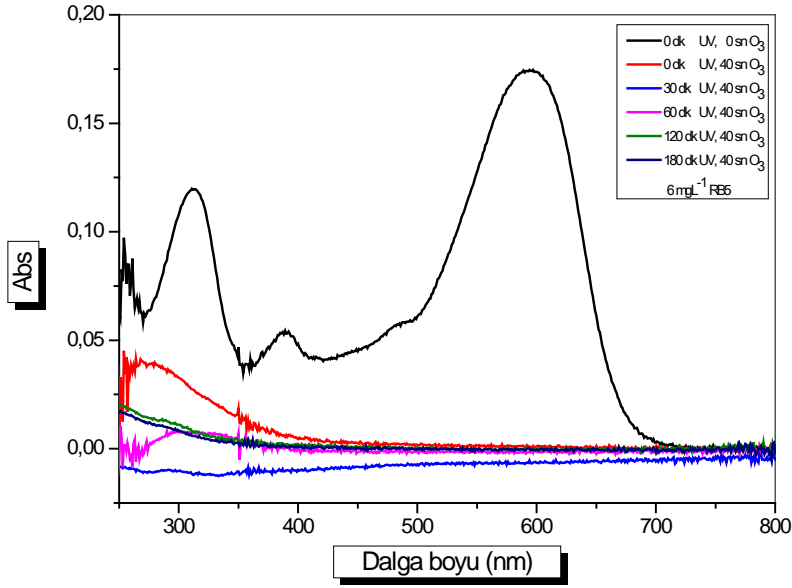
Şekil 4.31-4.39 aralığında verilen UV-GB spektrumlarına göre 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltileri farklı ışınlama sürelerinde (30, 60, 120, 180 dakika) farklı ozonlama sürelerine (10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 saniye) maruz bırakılmıştır.



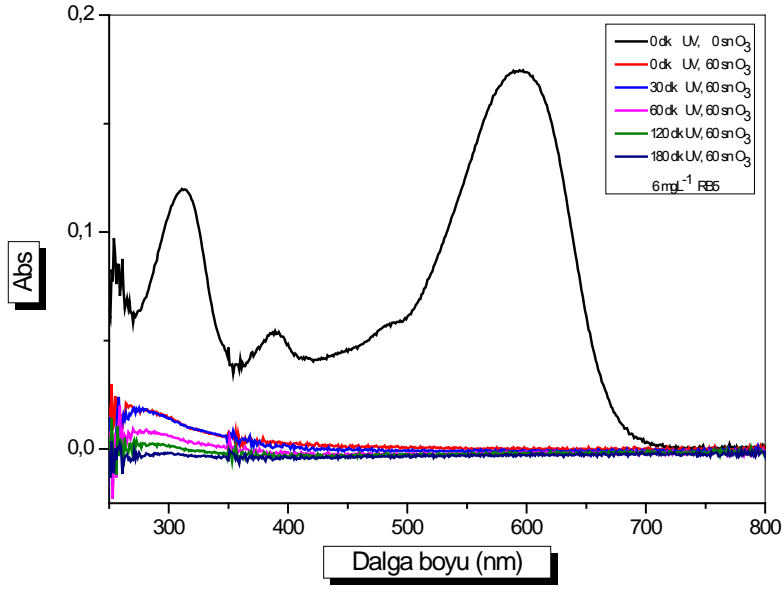
Şekil 4.32. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 10 saniye.



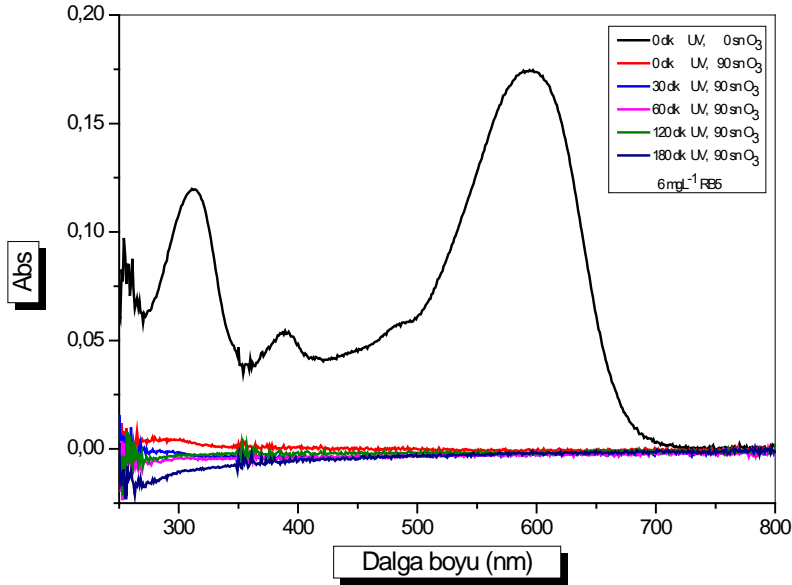
Şekil 4.33. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 20 saniye.



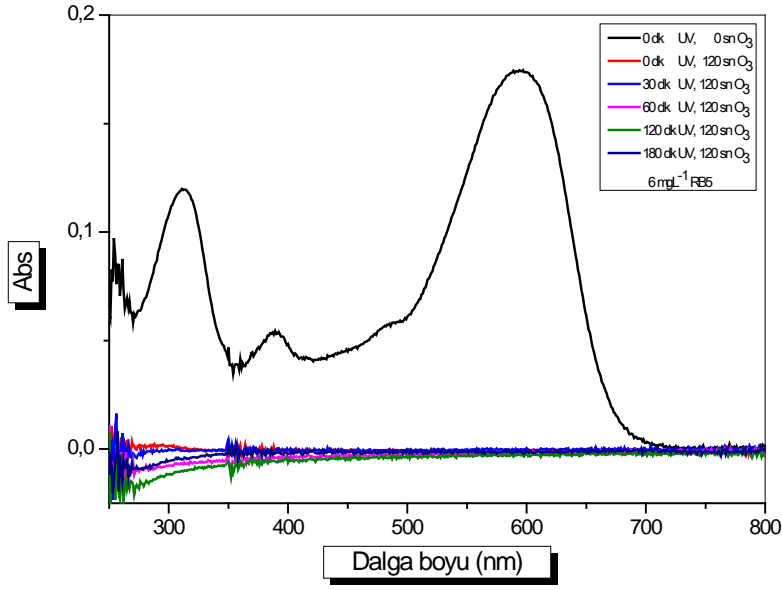
Şekil 4.34. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 40 saniye.



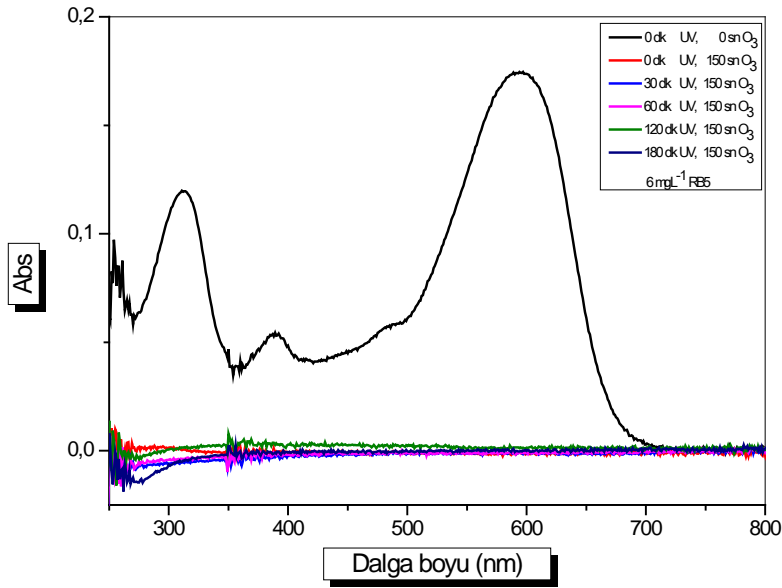
Şekil 4.35. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama : 60 saniye.



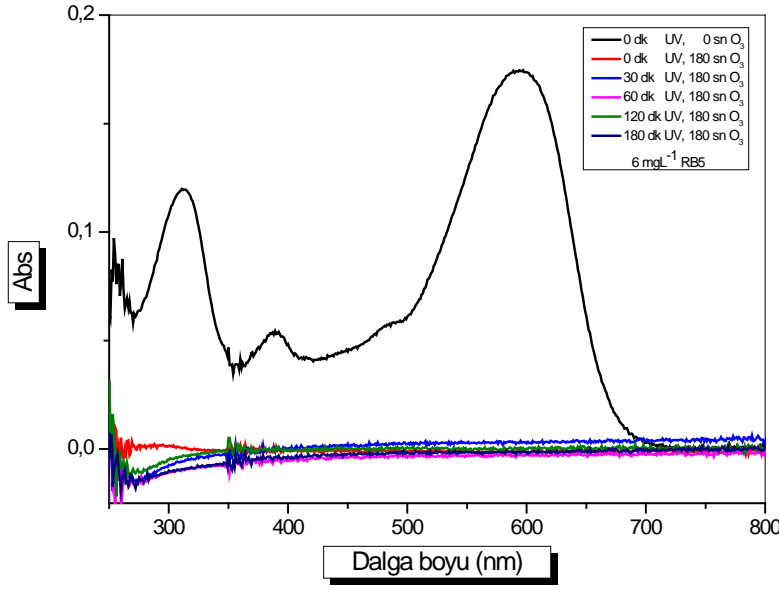
Şekil 4.36. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 90 saniye.



Şekil 4.37. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 120 saniye.



Şekil 4.38. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi : 150 saniye.



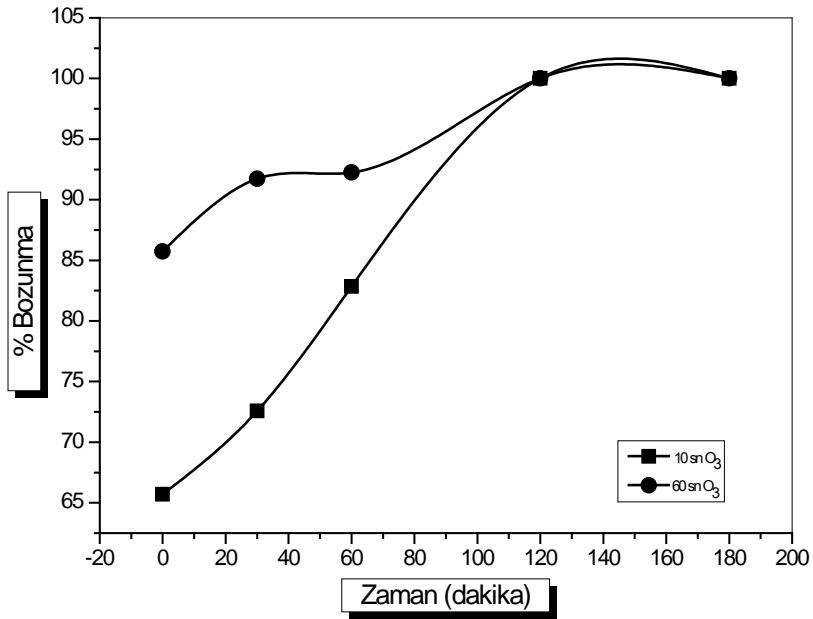
Şekil 4.39. Işınlanmamış ve ışınlanmış RB5 çözeltilerinin UV-GB spektrumları, [RB5] : 6 mgL⁻¹, Ozonlama süresi : 180 saniye.

Şekil 4.32' de verilen UV spektrumunda görüldüğü gibi 10 saniye ozon varlığında 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltisinin yüksek ışınlama sürelerinde (120 dakika–180 dakika) tamamen bozunduğu görülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak Çizelge 4.9'da verilen % bozunma değerleri hesaplanmıştır. 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltisi %100 bozunma için oluşan minimum koşullar 10 saniye O₃ varlığında ve 120 dakika ışınlamaya maruz kalması olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.40'da verilen grafikte 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilerinin sırasıyla 60 saniye ve 10 saniye ozonlanması sonucu % bozunma değerleri verilmiştir. Farklı derişimlerdeki bu RB5 çözeltilerinin her ikisinin de yaklaşık tamamen bozunduğu 120 dakika ışınlama varlığında ve farklı ozonlama sürelerinde gerçekleşmiştir. Daha yüksek olan 50 mgL⁻¹ RB5 derişimindeki çözeltide RB5'in %100 bozunması 60 saniye ozonlama sonucu gerçekleşirken, derişimi daha düşük olan 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisinde RB5'in % 100 bozunması 10 saniye ozonlama sonucu başarılabilmiştir.

Çizelge 4.9. 10 saniye ozonlama sonrası 6 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerinin ışınlama süresi (0-180 dakika) ile derişimlerdeki değişim ve % bozunma değerleri.

| Işınlama Süresi (dakika) | 6 mgL^{-1} 10 saniye ozonlama | |
|--------------------------|--|-----------|
| | Derişim (mgL^{-1}) | % Bozunma |
| 0 | 2,06 | 65,67 |
| 30 | 1,65 | 72,50 |
| 60 | 1,03 | 82,33 |
| 120 | 0,00 | 100,00 |
| 180 | 0,00 | 100,00 |



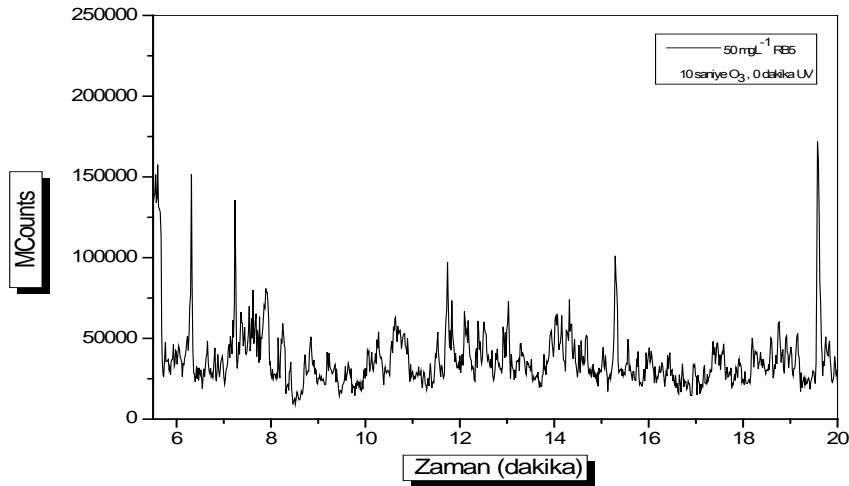
Şekil 4.40. 60 ve 10 saniye ozonlama sonrası 6 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerindeki RB5'in UV ışınlama süresi ile (0-180 dakika) yüzde bozunma değişimi.

4.3. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

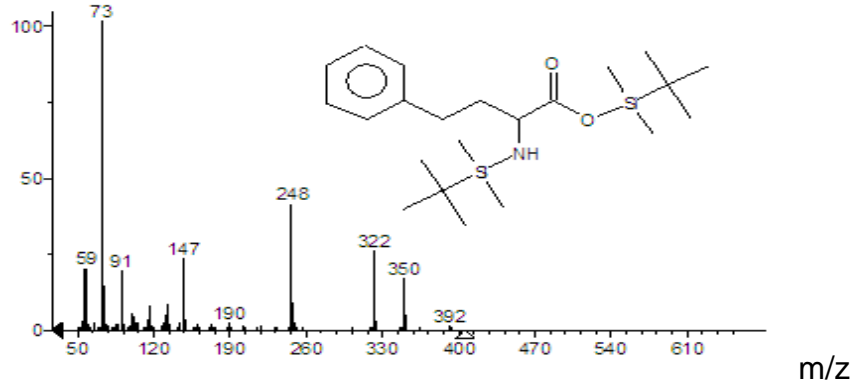
UV/O₃, UV/H₂O₂ prosesi uygulanan 6 mgL⁻¹ RB5 örneklerinde ara ürünlerin tayini için GC-MS cihazı kullanılarak analizleri yapılmıştır. Fakat herhangi bir ara ürüne rastlanmamıştır. Bu nedenle derişim olarak 50 mgL⁻¹ tercih edilmiştir. 50 mgL⁻¹ RB5 örnekleri 10 saniye ozonlama işleminden sonra GC-MS analizi için hazır hale getirilmiştir. Aynı işlemler 10 saniye ozonlama yapıldıktan sonra farklı sürelerdeki UV ışınlarına maruz bırakılan 50 mgL⁻¹ RB5 örnekleri için de uygulanmış ve GC-MS analizi için hazır hale getirilmiştir. GC-MS analizleriyle elde edilen olası bozunma ara ürünleri belirlenmiştir.

4.3.1. UV/ O₃ Prosesi ve 50 mgL⁻¹ Derişimindeki RB5 Çözeltileri

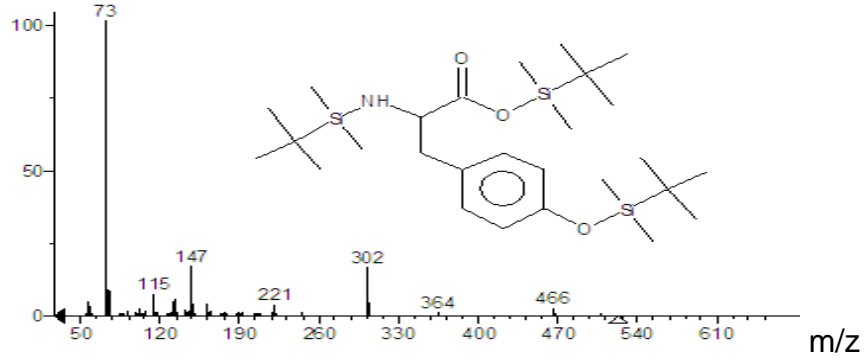
10 saniye ozonlanan 50 mgL⁻¹ RB5 çözeltilerinden elde edilen GC kromatogramı ve olası ara ürünlere ait kütle spektrumları Şekil 4.41–4.60'da verilmiştir.



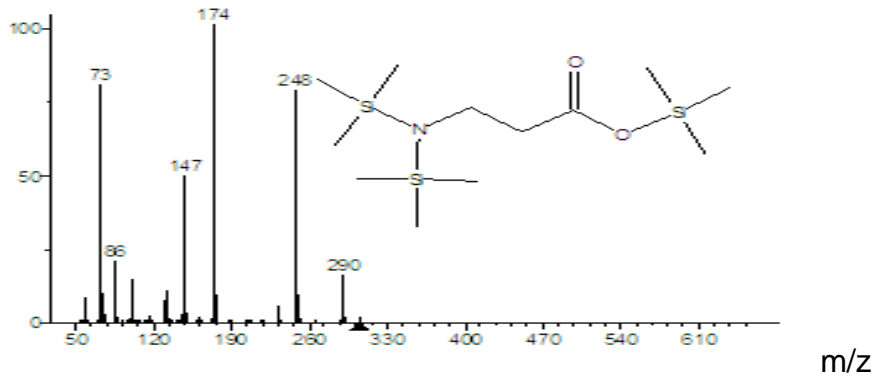
Şekil 4.41. Işınlanmamış 50 mgL⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı.



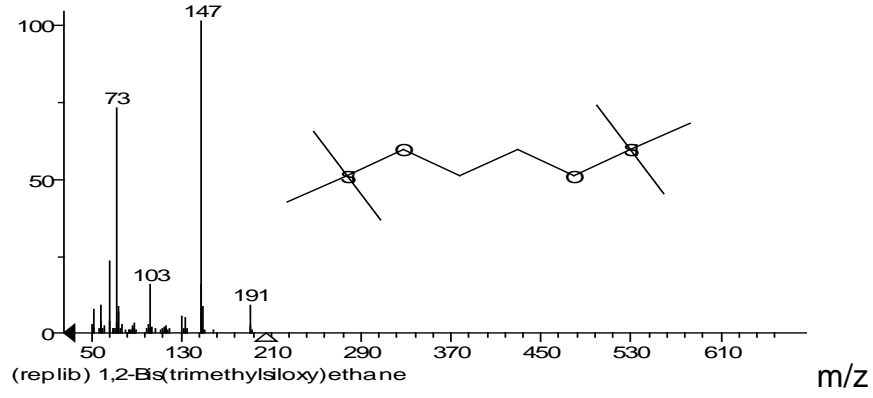
Şekil 4.42. Olası ara ürün 2-amino-4-fenilbütanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



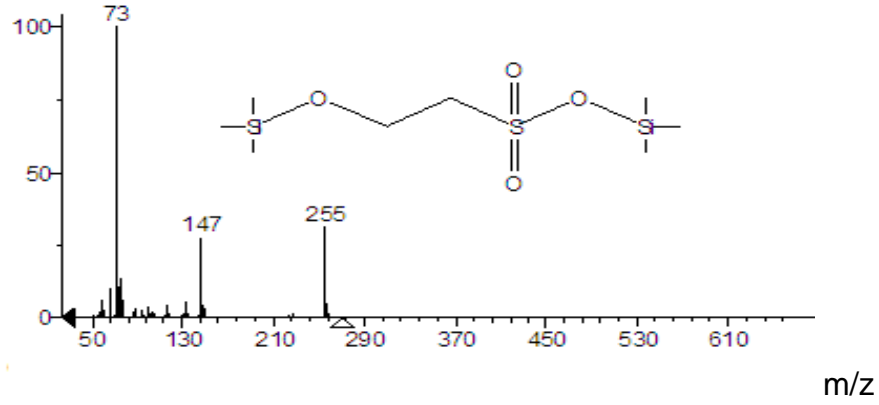
Şekil 4.43. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



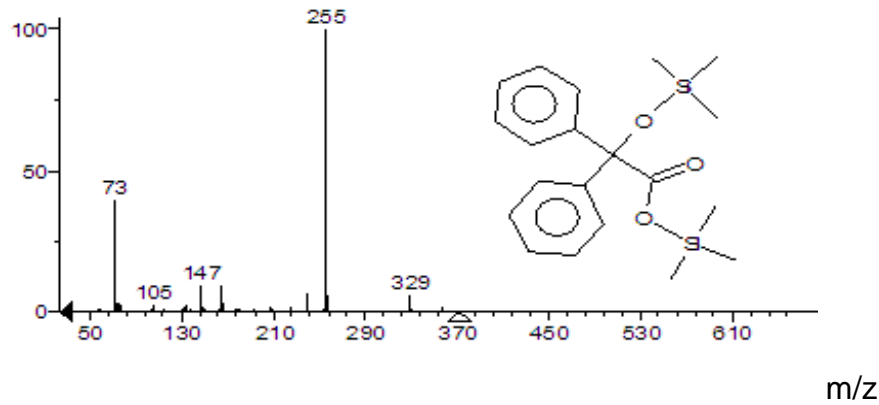
Şekil 4.44. Olası ara ürün 3-aminopropanoik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



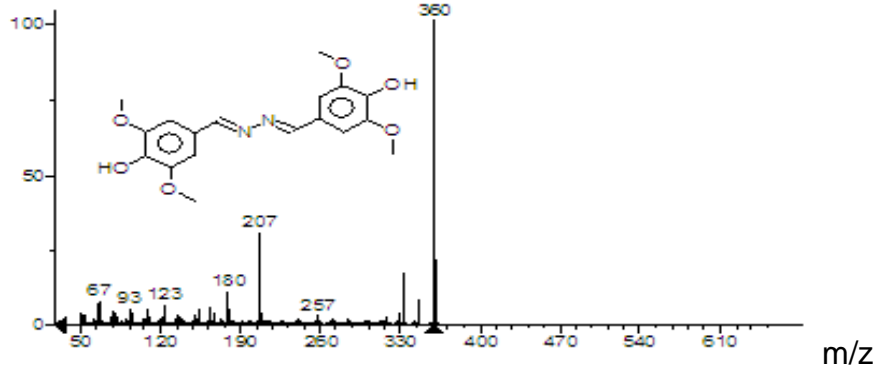
Şekil 4.45. Olası ara ürün etan-1,2- diol kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



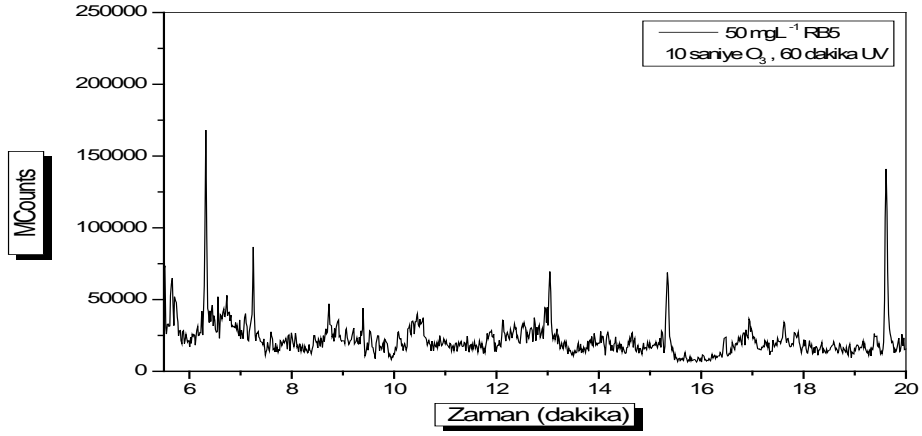
Şekil 4.46. Olası ara ürün 2-hidroksietansülfonik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika).



Şekil 4.47. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika).



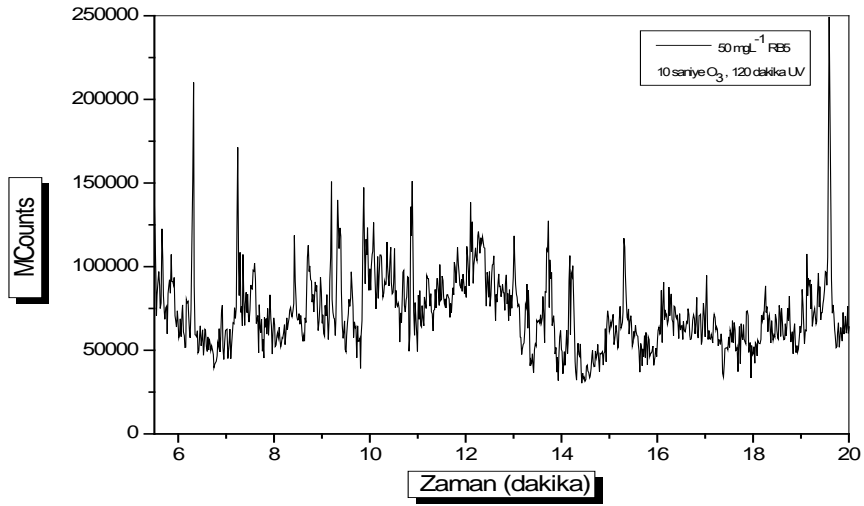
Şekil 4.48. Olası ara ürün 4-((E)-((E)-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden) hidrazon) metil)-2,6-dimetoksifenol, kütle spektrumu (Alıkonma süresi 19,57 dakika).



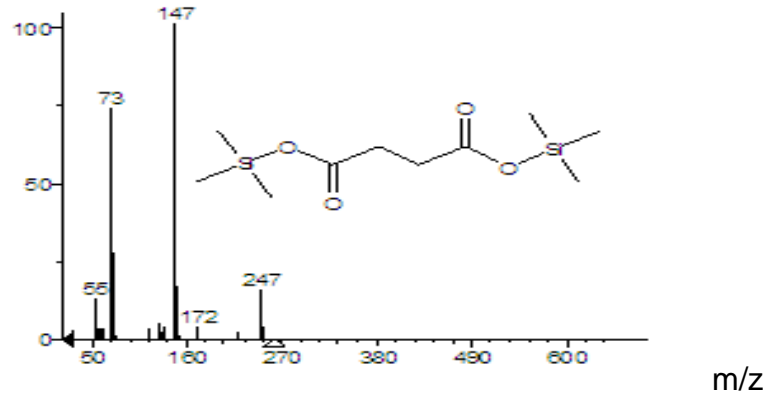
Şekil 4.49. 60 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye.



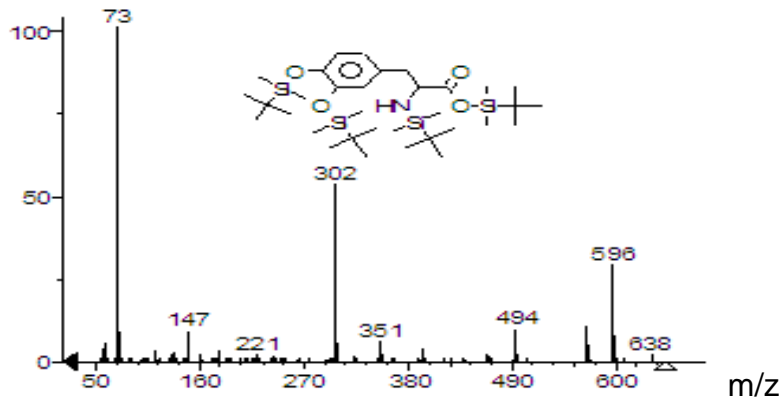
Şekil 4.50. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 7,23 dakika).



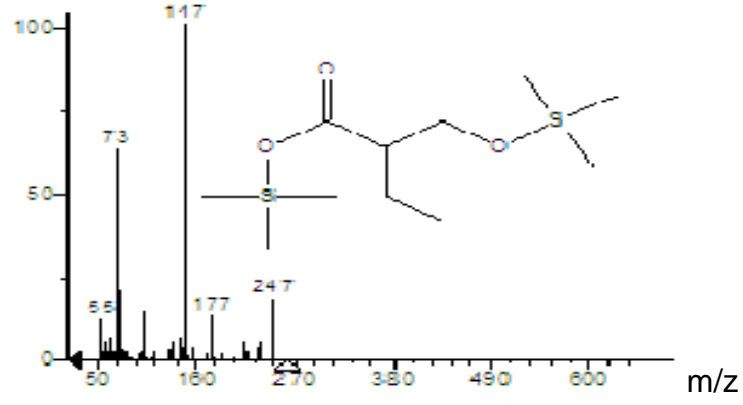
Şekil 4.51. 120 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye.



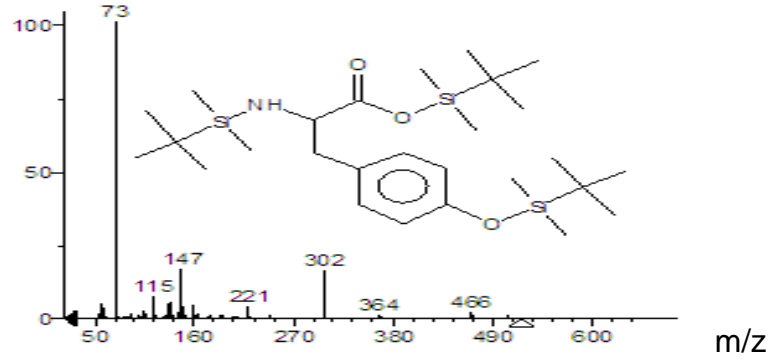
Şekil 4.52. Olası ara ürün süksinik asit kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,29 dakika).



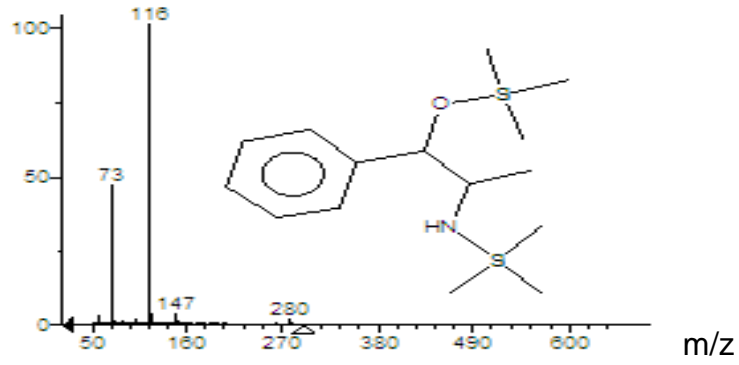
Şekil 4.53. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil) propanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



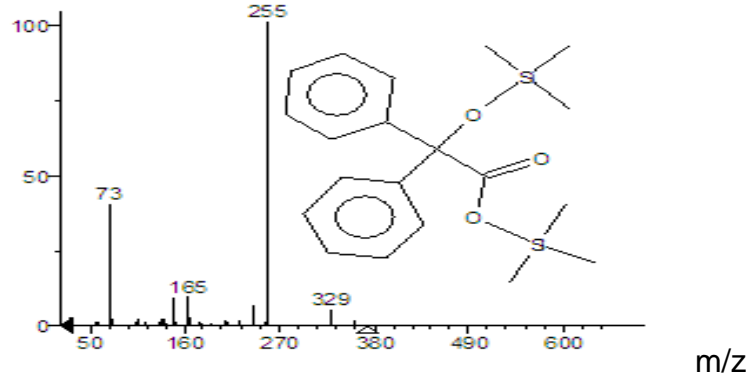
Şekil 4.54. Olası ara ürün 2-(hidroksimetil) bütanoik asit esterinin kütle spektrumu (Alıkonma süresi 6,29 dakika).



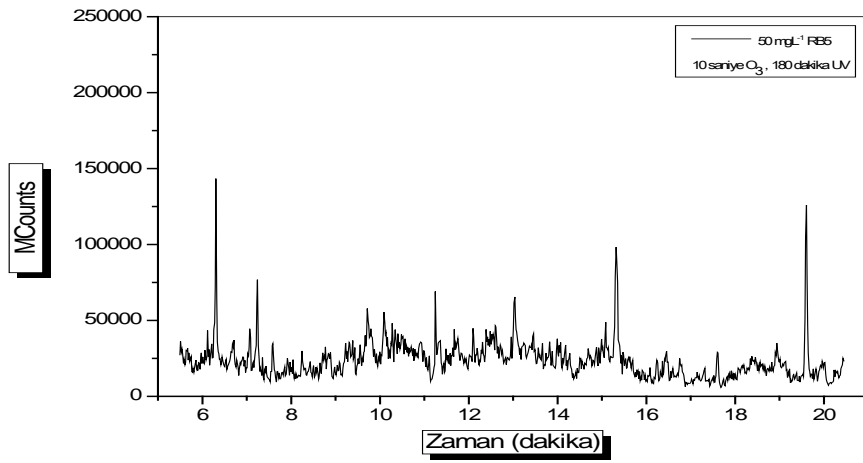
Şekil 4.55. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika).



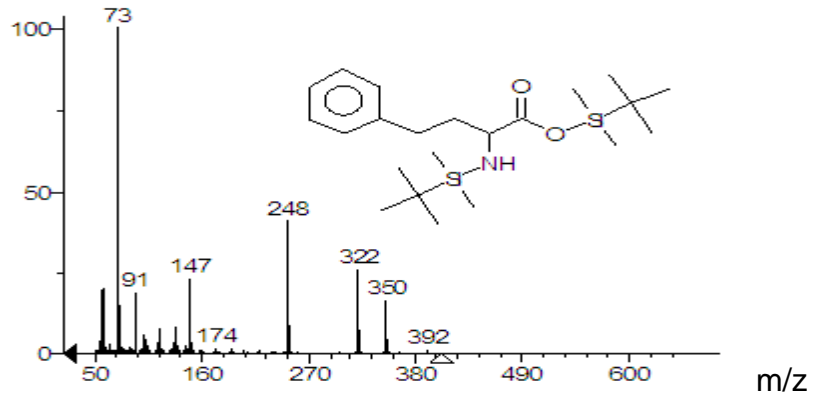
Şekil 4.56. Olası ara ürün 2-amino-1-fenilpropan-1-ol kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,29 dakika).



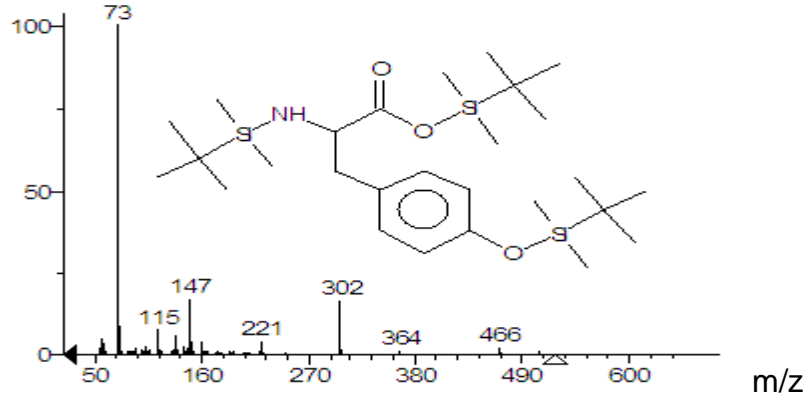
Şekil 4.57. Olası ara ürün 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 7,23 dakika).



Şekil 4.58. 180 dakika UV ile ışınlanmış 50 mgL⁻¹ RB5'in gaz kromatogramı. Ozonlama süresi: 10 saniye.



Şekil 4.59. Olası ara ürün 2-amino-4-fenilbütanoik asit kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika).

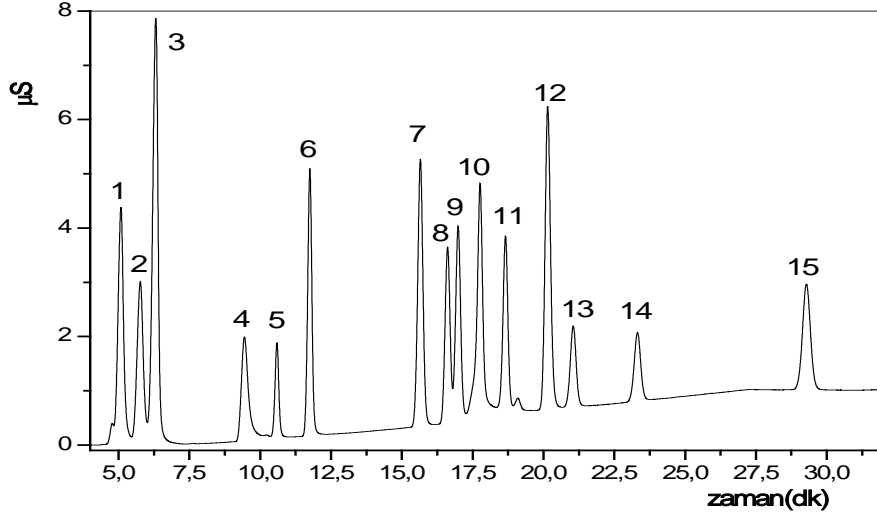


Şekil 4.60. Olası ara ürün 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit esterinin kütle spektrumu, (Alıkonma süresi 6,31 dakika).

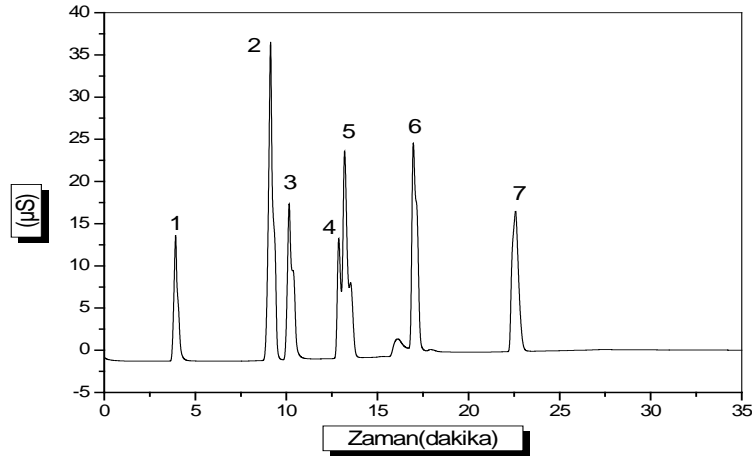
4.4. İyon Kromatografisi (IC)

IUPAC tanımlamasına göre iyon değiştirme kromatografisi: ayırma, spesifik analitlerin iyon değiştirme afinitelerindeki farklılıklara dayanır. Eğer inorganik iyonlar ayrılıyorsa ve iletken dedektörler ya da dolaylı UV algılaması tarafından saptanabiliyorsa o halde bu iyon kromatografisi olarak adlandırılabilir [143-145].

İyon kromatografisi çözeltideki iyonlar ve elektrostatik kuvvetler sonucu oluştuğunda iyonları alıkoyabilen, normalde fonksiyonel gruplar taşıyan katı madde arasında stokiyometrik kimyasal reaksiyon esasına dayalıdır [146]. Çalışma düzeninin temelinde sabit ve mobil (hareketli) faz vardır. Mobil faza ait bileşenlerin sabit faza ait dolgu maddeleri ile etkileşimi söz konusudur ve bu esasa göre alıkonurlar. Alıkonma süresi örneğin içerdiği bileşenler ve o bileşenlere göre uygulanan farklı sıcaklıklar için değişir. Bu düzenek ile örnekteki bileşenler farklı hızlarda ilerleyebildikleri için, birbirinden ayrılarak sabit fazı farklı sürelerde terk ederler. Bu yöntem sayesinde inorganik ve alifatik asit içeren organik anyonlar tespit edilebilir. Çalışmalarımızda literatürde bilinen alifatik asit standartlarına ait iyon kromatogramları elde edilmiş olup, anyonlar için ise seven anion standard II (Dionex) standardı kullanılmıştır. Standartlara ait iyon kromatogramları Şekil 4.61 a ve b'de 3 mgL^{-1} derişimde verilmiştir.



Şekil 4.61 (a). RB5'in ışınlama ile bozunma sonrası oluşabilecek olası ara ürünler için iyon kromatogramı; 1: asetik asit, 2: propiyonik asit, 3: formik asit, 4: valerik asit, 5: c,t-mukonik asit, 6: nitrit, 7: nitrat, 8: glutarik asit 9: süksinik asit, 10: malonik asit, 11: maleik asit, 12: okzalik asit, 13: c,c-mukonik asit, 14: t,t-mukonik asit, 15: sitrik asit (Bütün bileşiklerin derişimi 3 mgL^{-1}).

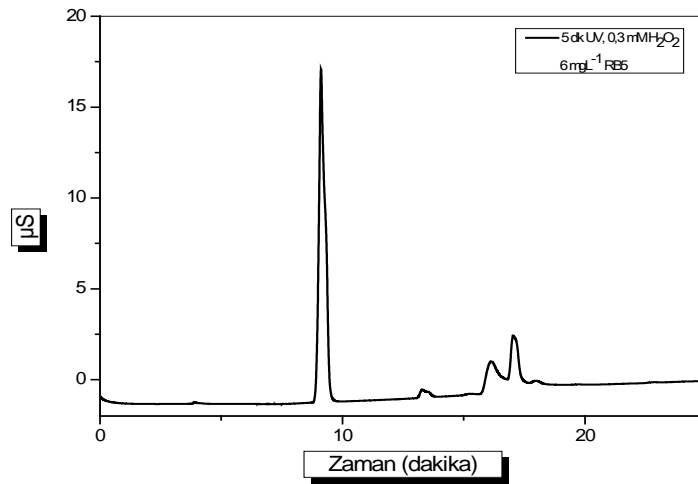


Şekil 4.61 (b). RB5' in ışınlama ile bozunma sonrası oluşabilecek olası anyonlar için iyon kromatogramı; 1: florür, 2: klorür, 3: nitrit, 4: bromür, 5: nitrat, 6: fosfat, 7: sülfat (Bütün bileşiklerin derişimi 3 mgL^{-1}).

0,3 mM H_2O_2 ve O_3 varlığında RB5'in bozunması ile oluşan ara ürünleri tespit etmek amacıyla 6 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerini 5, 10, 15, 30, 120 dakika farklı ışınlama sürelerine maruz bırakılarak bu çözeltilerin iyon kromatogramları kaydedilmiştir.

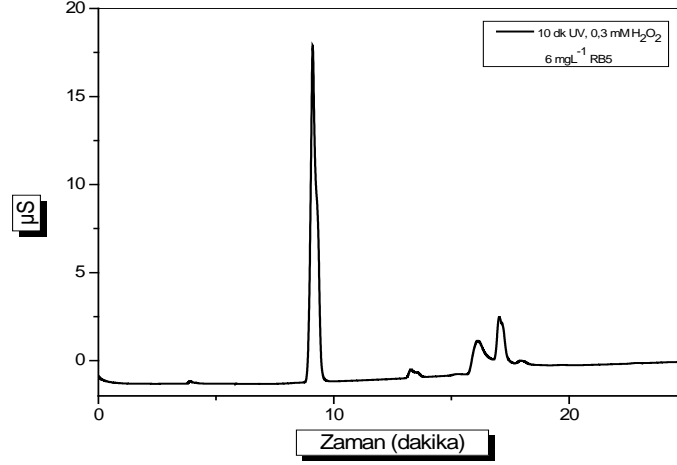
4.4.1. UV/H₂O₂ Prosesi Uygulanan 6 mgL⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.62'de 0,3 mM H₂O₂ içeren ve 5 dakika UV ile ışınlanmış 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisine ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramında belirtilmiştir.



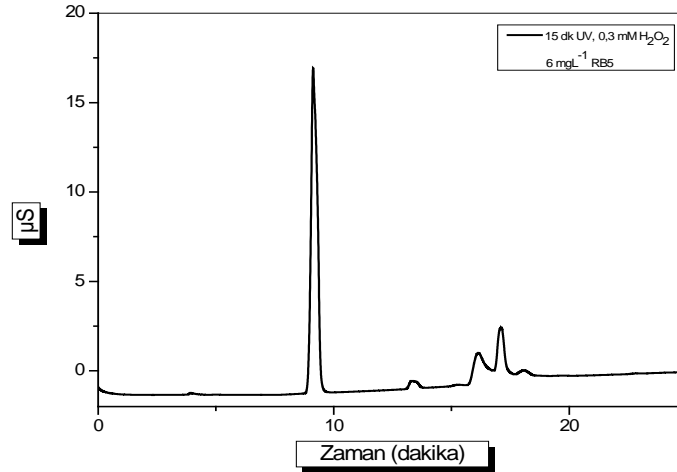
Şekil 4.62. 5 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 6 mgL⁻¹, [H₂O₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,29 NO₃⁻ ve 17,97 okzalik asit).

Şekil 4.63'de 0,3 mM H₂O₂ içeren ve 10 dakika UV ile ışınlanmış 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisine ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri, iyon kromatogramında belirtilmiştir.



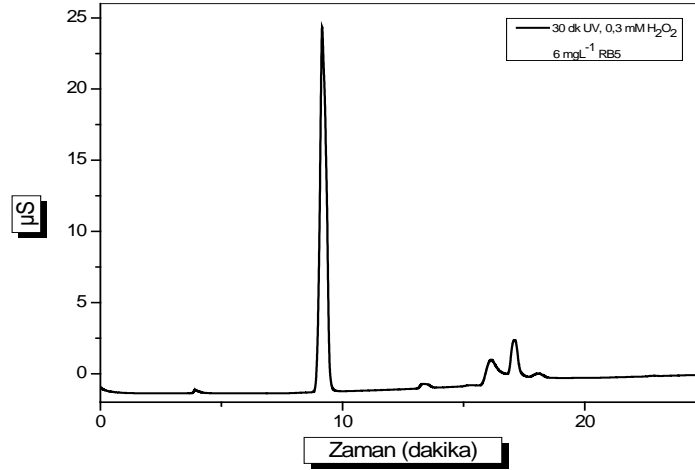
Şekil 4.63. 10 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 6 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $0,3 \text{ mM}$, (Alıkonma süreleri (dakika): $13,28 \text{ NO}_3^-$ ve $17,94$ okzalik asit).

Şekil 4.64'de $0,3 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ içeren ve 15 dakika UV ışınlaması sonucunda, 6 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltisine ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramında belirtilmiştir.



Şekil 4.64. 15 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 6 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $0,3 \text{ mM}$, (Alıkonma süreleri (dakika): $13,32 \text{ NO}_3^-$ ve $17,91$ okzalik asit).

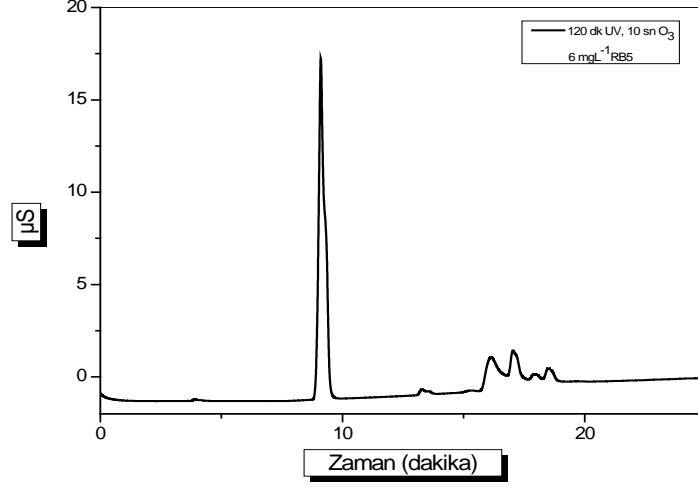
Şekil 4.65’de 0,3 mM H₂O₂ içeren ve 30 dakika UV ışınlanması sonucunda, 6 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltilisine ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltilisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramında belirtilmiştir.



Şekil 4.65. 30 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltilisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 6 mgL⁻¹, [H₂O₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika):13,32 NO₃⁻ ve 17,30 okzalik asit).

4.4.2. UV/O₃ Prosesi Uygulanan 6 mgL⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi

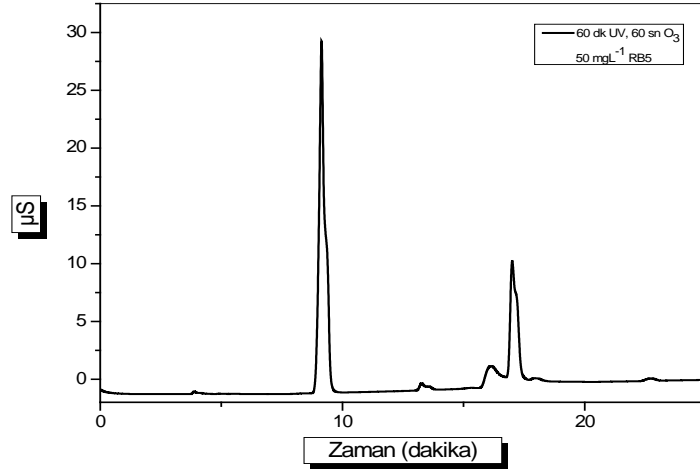
Şekil 4.66’da 10 saniye ozonlanmış 6 mgL⁻¹ RB5 çözeltilisinin 120 dakika UV ile ışınlanması sonucunda, örneğe ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltilisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramında belirtilmiştir.



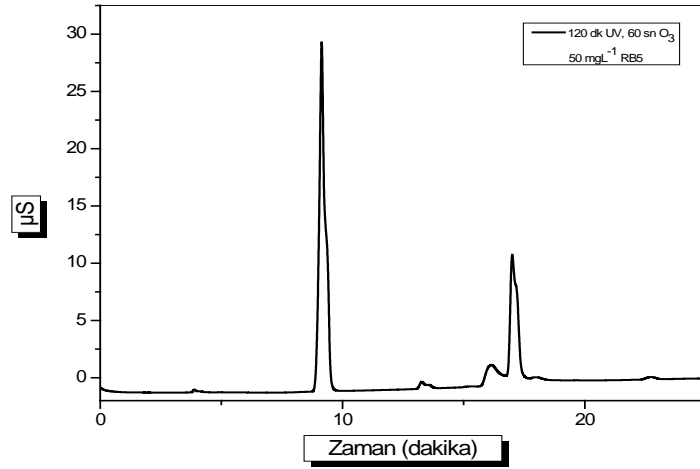
Şekil 4.66. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 6 mgL^{-1} , Ozonlama süresi: 10 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika):13,28 NO_3^- , 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 18,75 maleik asit).

4.4.3. UV/O₃ ile Muamele Edilen 50 mgL^{-1} RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi

O₃ varlığında RB5'in bozunması ile oluşan ara ürünleri tespit etmek amacıyla 50 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltilerini 60 ve 120 dakika farklı ışınlama sürelerine maruz bırakılarak bu çözeltilerin iyon kromatogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.67 ve 4.68'de 60 saniye ozonlanmış, 50 mgL^{-1} RB5 çözeltisinin 60 ve 120 dakika UV ışınlanması sonucunda, örneğe ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramında belirtilmiştir.



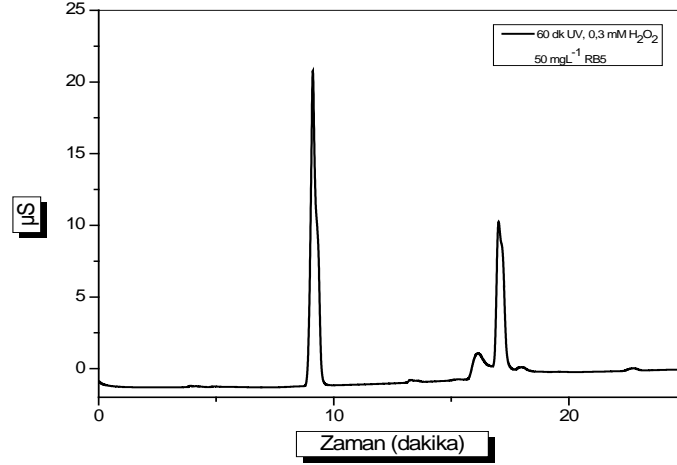
Şekil 4.67. 60 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL^{-1} , Ozonlama süresi: 60 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO_3^- ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO_4^{2-}).



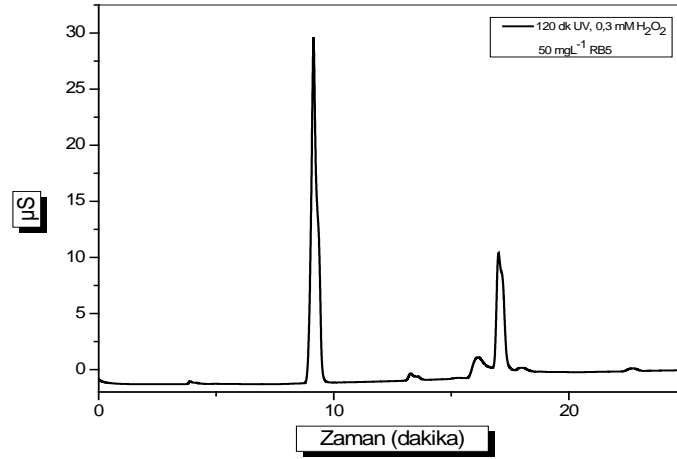
Şekil 4.68. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL^{-1} , Ozonlama süresi: 60 saniye, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO_3^- ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO_4^{2-}).

4.4.4. UV/H₂O₂ Prosesi Uygulanan 50 mgL⁻¹ RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi

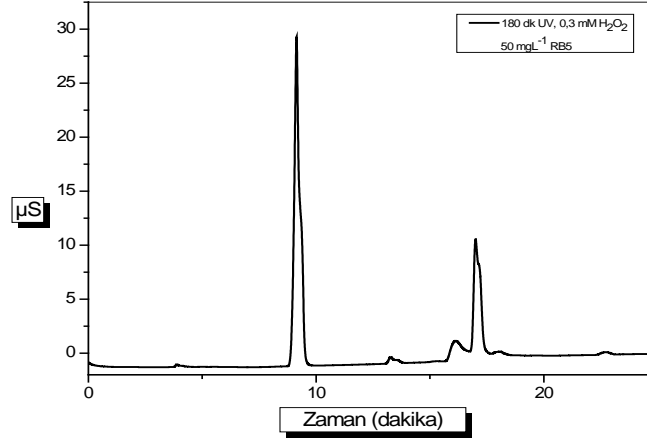
Şekil 4.69-4.71 0,3 mM H₂O₂ içeren 50 mgL⁻¹ derişimindeki RB5 çözeltisinin 60, 120 ve 180 dakika UV ışınlanması sonucunda, örneğe ait iyon kromatogramları verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri de iyon kromatogramlarında belirtilmiştir.



Şekil 4.69. 60 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL⁻¹, [H₂O₂]:0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,26 NO₃⁻ ve 17,92 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO₄²⁻).



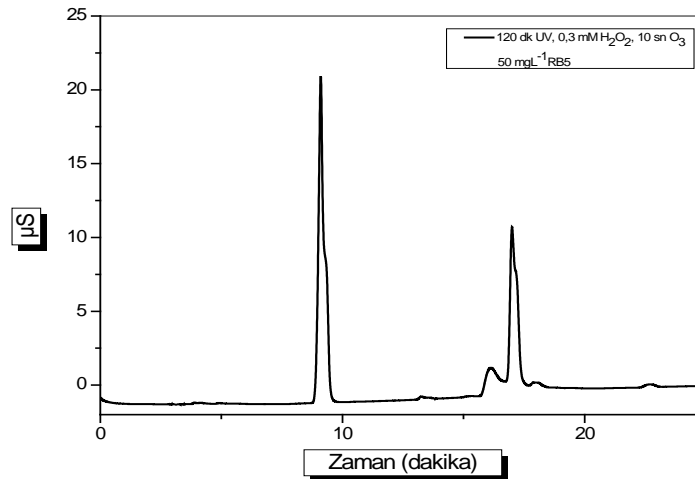
Şekil 4.70. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL⁻¹, [H₂O₂]: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,27 NO₃⁻ ve 18,06 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,73 SO₄²⁻).



Şekil 4.71. 180 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,3 mM, (Alıkonma süreleri (dakika): 13,27 NO_3^- ve 18,08 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO_4^{2-}).

4.4.5. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ Prosesi Uygulanan 50 mgL^{-1} RB5 Çözeltilerinin İyon Kromatogramlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.72'de 10 saniye ozonlama ve 0,3 mM H_2O_2 içeren 50 mgL^{-1} derişimindeki RB5 çözeltisinin 120 dakika UV ışınlaması sonucunda, örneğe ait iyon kromatogramı verilmiştir. RB5 çözeltisinin bozunması sonucu elde edilen yapıların alıkonma süreleri iyon kromatogramında belirtilmiştir.



Şekil 4.72. 120 dakika UV ile ışınlanmış RB5 çözeltisinin iyon kromatogramı. [RB5]: 50 mgL^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,3 mM, Ozonlama süresi: 10 saniye, (Alıkonma süreleri(dakika): 13,27 NO_3^- , 18,08 okzalik asit, 18,10 malonik asit, 22,72 SO_4^{2-}).

4.5. RB5'in Değişik Proseslerdeki Bozunma Mekanizmaları

Şekil 4.73'de UV/H₂O₂ ışınları ile ışınlanan sulu Reaktif Black 5 çözeltisi için GC/MS ile gözlenen ara ürünler verilmektedir. Bu ara ürünler 2-amino-4-fenilbütanoik asit, 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit, 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit, 4-((E)-((E)-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)hidrazon)metil)-2,6-dimetoksifenol, 3-aminopropanoik asit, etan-1,2-diol ve 2-hidroksietansulfonik asit olarak gözlenmiştir. Bu gözlenen ara ürünlerden bazıları TMS ile silil esterine dönüştürüldükten sonra dedektörde silil esteri olarak gözlenmiştir.

Şekil 4.74'de ozon varlığında UV ışınları ile ışınlanan sulu Reaktif Black 5 çözeltisi için GC/MS ile gözlenen ara ürünler verilmektedir. Bu araürünler 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit, 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit, 2-amino-3-(3,4-dihidroksifenil)propanoik asit, 2-amino-1-fenilpropan-1-ol, 2-amino-4-fenilbutanoik asit, 2-(hidroksimetil)butanoik asit ve süksinik asit olarak gözlenmiştir. Bu gözlenen ara ürünlerden bazıları TMS ile silil esterine dönüştürüldükten sonra dedektörde silil esteri olarak gözlenmiştir.

Şekil 4.75'de ozon varlığında UV/H₂O₂ ışınları ile ışınlanan Reaktif Black 5 için LC-TOF-MS ile gözlenen ara ürün ve ilgili kütle spektrumu verilmektedir. LC-TOF-MS ile sadece 2-hidroksiisindolin-1,3-dion gözlenmiştir. Bu ara ürün LC-TOF-MS dedektöründe herhangi bir türevine dönüştürülmeden direk olarak gözlenmiştir.

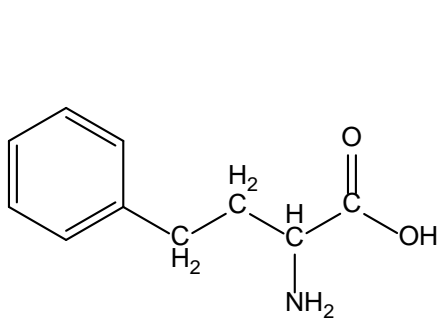
Uçuş zamanlı kütle spektroskopisinin (TOF, Time of Flight MS); ayırma gücü, tekrarlanabilirlik ve kütlelerin tanımlanma kolaylığı bakımından zaman-yol bağımlı analizörler magnetik odaklamalı analizörler kadar yeterli değildir. Ancak bunların da bazı avantajları vardır; iyon kaynağına kolaylıkla yerleştirilebilmesi, uçucu olmayan veya ısıya-dayanımlı örneklerle çalışmayı kolaylaştırır. Ayrıca yaşam süreci kısa olan örneklerde sonucun hemen alınmasına olanak vermesi bakımından önemlidir. Zaman-yol bağımlı analizörler, çoğunlukla, küçüktür, taşınabilir ve karşıtı olan magnetik odaklamalı sistemlere göre kullanımı daha kolaydır [129].

Çizelge 4.10'da iyon kromatografisi ve spektroskopik olarak gözlenen ara ürünler verilmiştir. Bunlardan UV/H₂O₂ ışınlaması sonucu nitrat anyonları ve okzalik asit iyon kromatografisi ile, miktarı az olan formaldehit ise spektroskopik olarak gözlenmiştir. Ozon varlığında UV ışınlaması sonucunda iyon kromatografisi ile nitrat anyonları, okzalik asit, malonik asit ve maleik asit, miktarı az olan formaldehit ise spektroskopik olarak gözlenmiştir. Ozon varlığında UV/H₂O₂ ışınlama sonucunda iyon kromatografisi ile nitrat ve diğer proseslerden farklı olarak sülfat anyonları gözlenmiştir, diğer proseslerde olduğu gibi miktarı az olan formaldehit ise spektroskopik olarak gözlenmiştir.

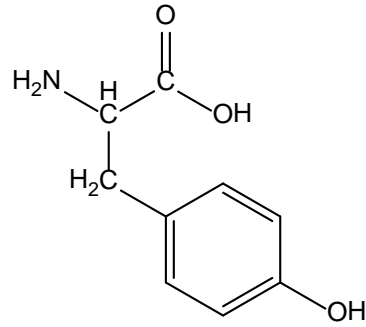
Şekil 4.76'da UV/H₂O₂ ile bozunma mekanizması verilmiştir. Reaktif Black 5 4-((E)-(E)-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden) hidrazon) metil)-2,6-dimetoksifenol ve 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asite dönüşmektedir. Bu iki ara ürün etan-1,2-diole dönüşmüştür. Reaktif Black 5 aynı zamanda 3-aminopropanoik asit, 2-hidroksietansulfonik, 2-amino-4-fenilbütanoik asit ve 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit türlerine dönüşmektedir. Azot içeren bu ara ürünlerden ve az miktardaki Reaktif Black 5 nitrata mineralleşmekte, bütün organik ara ürünler ise formaldehit ve okzalik asit üzerinden karbondioksit ve suya mineralleşmektedir [141].

Şekil 4.77'de Ozon varlığında UV ışınları ile bozunma mekanizması verilmiştir. Reaktif Black 5, 2-amino-4-fenilbutanoik asit, 2-amino-3-(3,4-dihidroksifenil)propanoik asit, 2-hidroksiisoindolin-1,3-dion türlerine dönüşmektedir. Bu oluşan ara ürünler 2-amino-1-fenilpropan-1-ol ve 2-(hidroksimetil)butanoik asit türlerine dönüşmektedir. Bu türler süksinik asit, malonik asit ve maleik asit üzerinden okzalil asit ve formaldehit oluşturarak mineralleşme sağlanmaktadır. Nitrat anyonları, azot içeren bileşiklerden ve az bir miktarı da Reaktif Black 5'in bozunması sonucu oluşmuştur. Sülfat anyonları ise sadece Reaktif Black 5'den gelmektedir [142].

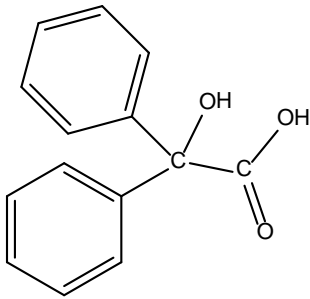
Sülfat iyonu, okzalik asit, nitrat iyonu ve format iyonu için kalibrasyon grafikleri Şekil 4.78-4.81'de verilmiştir.



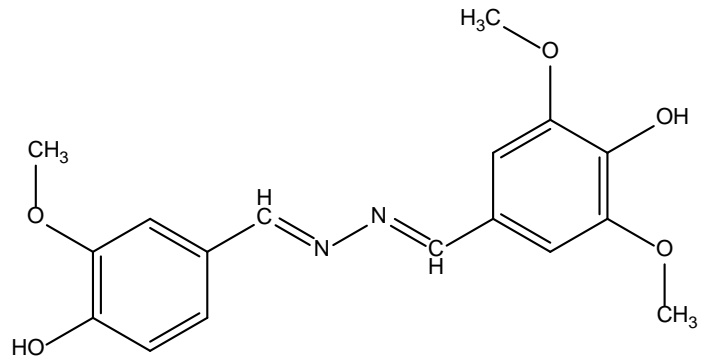
2⁻amino⁻4⁻phenylbutanoic acid



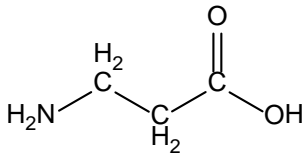
2⁻amino⁻3⁻(4⁻hydroxyphenyl)propanoic acid



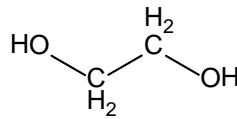
2⁻hydroxy⁻2,2⁻diphenylacetic acid



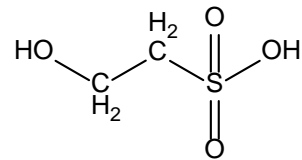
4⁻((*E*)⁻((*E*)⁻(4⁻hydroxy⁻3⁻methoxybenzylidene)hydrazono)methyl)⁻2,6⁻dimethoxyphenol



3⁻aminopropanoic acid

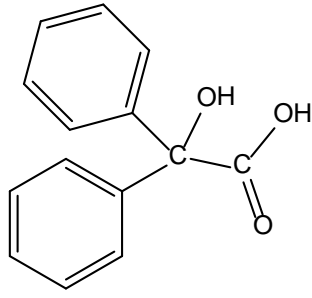


ethane⁻1,2⁻diol

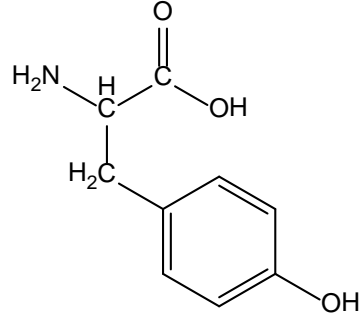


2⁻hydroxyethanesulfonic acid

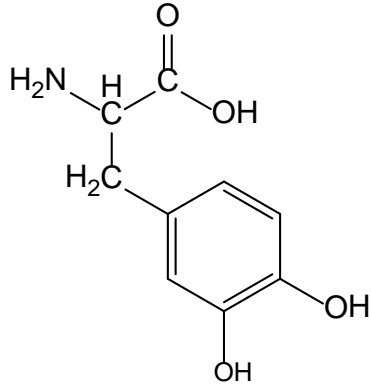
Şekil 4.73. UV/H₂O₂ prosesinde GC-MS ile gözlenen ara ürünler.



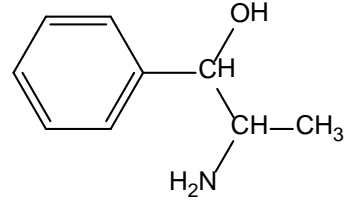
2⁻hydroxy⁻2⁻diphenylacetic acid



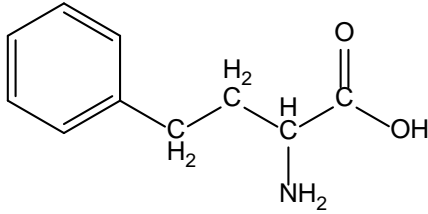
2⁻amino⁻3⁻(4⁻hydroxyphenyl)propanoic acid



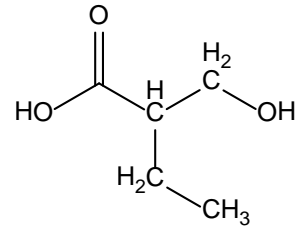
2⁻amino⁻3⁻(3⁻4⁻dihydroxyphenyl)propanoic acid



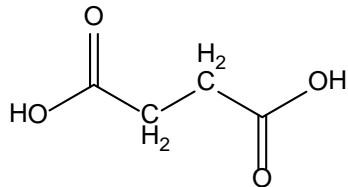
2⁻amino⁻1⁻phenylpropan⁻1⁻ol



2⁻amino⁻4⁻phenylbutanoic acid

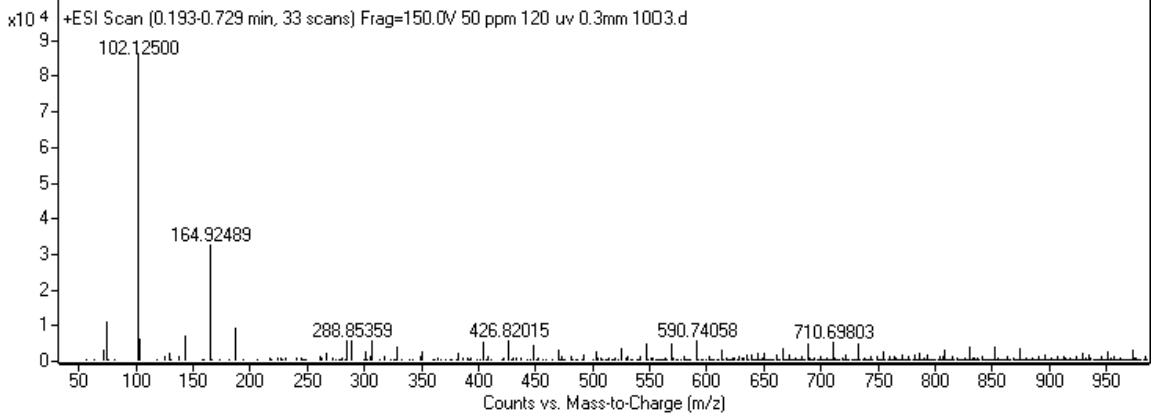
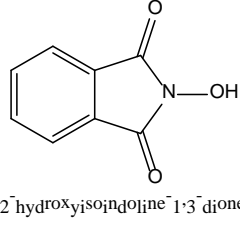


2⁻(hydroxymethyl)butanoic acid



succinic acid

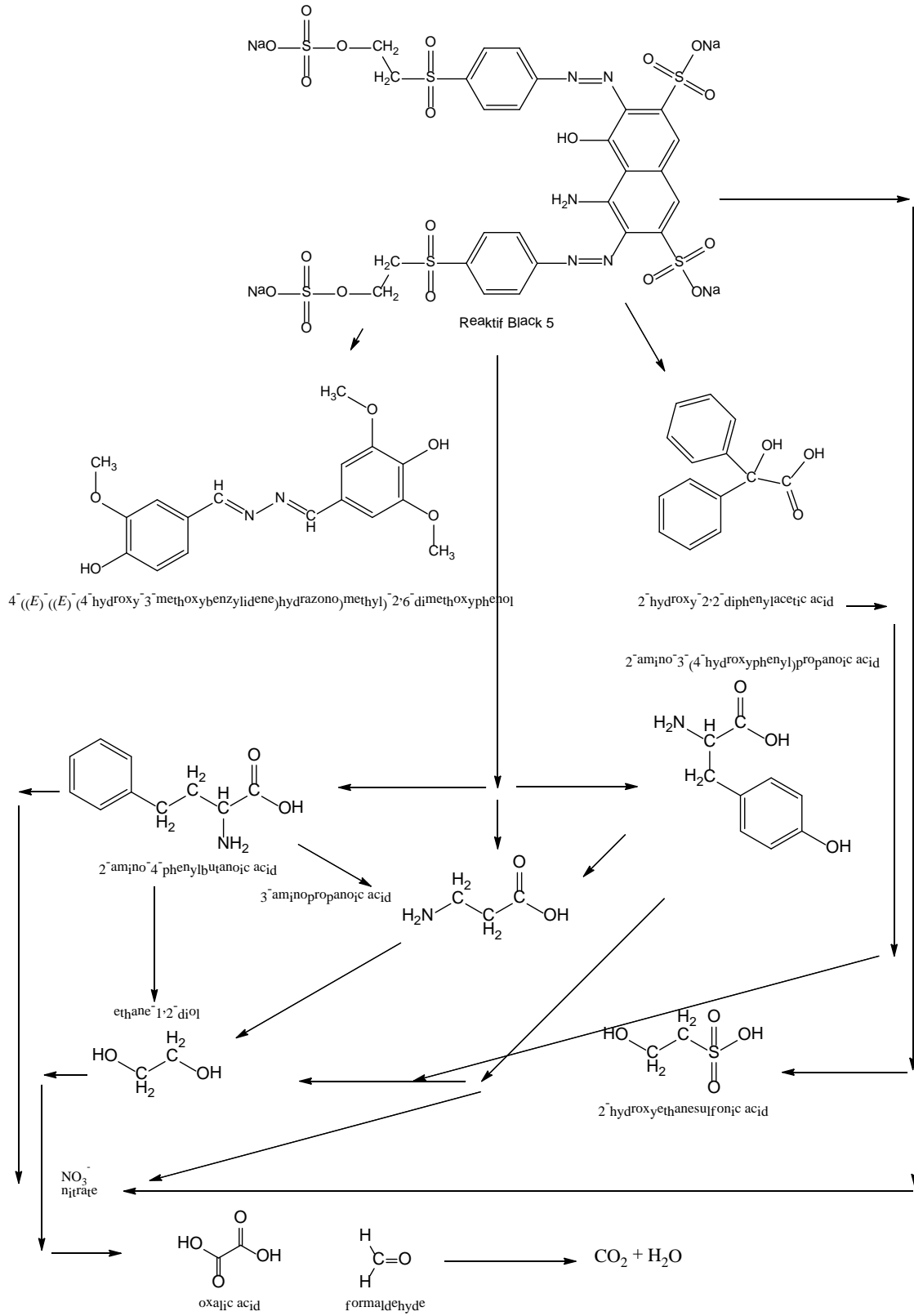
Şekil 4.74. UV/O₃ prosesinde GC-MS ile gözlenen ara ürünler.



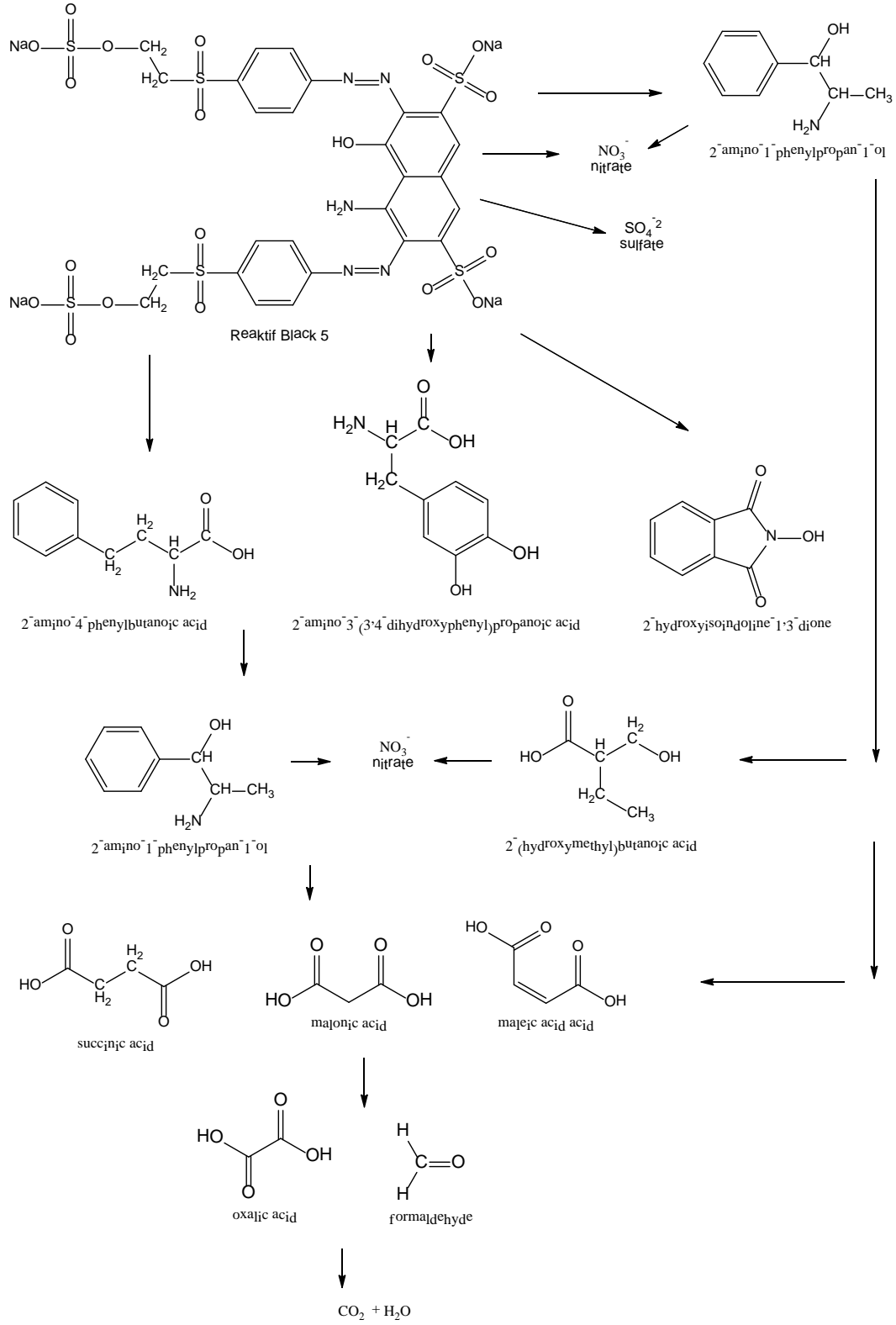
Şekil 4.75. UV/H₂O₂/O₃ prosesinde LC-TOF-MS ile gözlenen ara ürün ve kütle spektrumu.

Çizelge 4.10. IC ve UV-görünür bölge spektroskopisi ile gözlenen ara ürünler.

| UV/H ₂ O ₂ | UV/O ₃ | UV/H ₂ O ₂ /O ₃ |
|--|--|--|
| IC ile NO ₃ ⁻ , nitrat | IC ile NO ₃ ⁻ , nitrat | IC ile NO ₃ ⁻ , nitrat |
| IC ile okzalik asit | IC ile okzalik asit | IC ile sülfat |
| | IC ile malonik asit | |
| | IC ile maleik asit | |
| Spektroskopi ile formaldehit | Spektroskopi ile formaldehit | Spektroskopi ile formaldehit |



Şekil 4.76. UV/H₂O₂ prosesinde suda çözülmüş RB5'in bozunma mekanizması.



Şekil 4.77. UV/O₃ prosesinde suda çözülmüş RB5'in bozunma mekanizması.

Çizelge 4.11. RB5'in bozunması sonucu tayin edilen ana ara ürünler.

| Bileşikler | Analitik Teknikler | Alıkonma Süreleri (dakika) | Molekül Ağırlıkları (g/mol) |
|--|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 2-amino-4-fenilbütanoik asit | GC-MS | 6,31 | 179,21 |
| 2-amino-3-(4-hidroksifenil)propanoik asit | GC-MS | 6,31 | 182,19 |
| 2-hidroksi-2,2-difenilasetik asit | GC-MS | 7,23 | 230,26 |
| 2-hidroksietansülfonik asit | GC-MS | 7,23 | 126,13 |
| 4-((E)-((E)-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)hidrazon)metil)-2,6-dimetoksifenol | GC-MS | 19,57 | 337,39 |
| Süksinik asit | GC-MS | 6,29 | 94,07 |
| Etan-1,2-diol | GC-MS | 6,31 | 62,07 |
| 2-(hidroksimetil)bütanoik asit | GC-MS | 6,29 | 106,12 |
| 2-amino-1-fenilpropan-1-ol | GC-MS | 6,29 | 151,20 |
| 3-aminopropanoik asit | GC-MS | 6,31 | 88,09 |
| Formaldehit | UV-Vis | | 30,00 |
| Okzalik asit | IC | 17,79 | 90,03 |
| Malonik asit | IC | 18,10 | 104,06 |
| Maleik asit | IC | 18,75 | 116,01 |
| Nitrat | IC | 13,34 | 62,00 |
| Sülfat | IC | 22,58 | 96,06 |

Çizelge 4.12. Proses türüne göre minimum koşullardaki sulu çözeltisinde RB5'in % bozunma değerleri.

| Proses | Süre(dakika)/% Bozunma | |
|---|---|--|
| (0,3 mM H ₂ O ₂ varlığında) | 50 mgL ⁻¹ | 6 mgL ⁻¹ |
| UV | 180/(27,92) | 60/(17,00) |
| UV/H ₂ O ₂ | 180/(95,07) | 60/(100,00) |
| O ₃ | 60 saniye/(85,74) | 10 saniye/(65,67) |
| UV/O ₃ | 120 dakika UV/ 60 saniye O ₃ /(100,00) | 120 dakika UV/ 10 saniye O ₃ /(100,00) |

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan RB5 boyar maddesini içeren atık sularda RB5'in bozunması ve ortamdaki uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır.

-6 mgL⁻¹ ve 50 mgL⁻¹ olarak iki farklı (düşük ve yüksek) derişimde RB5'in bozunması için UV ışınlamasının kullanılmasıyla oluşan ara ürünlerin bozunma verimini arttırmak için, ·OH radikali kaynağı olan H₂O₂ ve O₃ 'un ayrı ayrı etkileri incelenmiştir. Ayrıca yükseltgenlerin UV ışınlamasıyla birlikte oluşturdukları sonuçlarını incelemek amacıyla UV/H₂O₂ ve UV/O₃ eşliğinde RB5'in bozunması ışınlama süresinin fonksiyonu olarak incelenmiş ve UV-GB spektrumları elde edilmiştir.

-UV ışınlaması tek başına RB5'in bozunmasında etkili olabilmesi uzun ışınlama süresi gerektirdiğinden, RB5'in bozunma süresinin azaltılması ve bozunmasının arttırılması amacıyla 0,1-9,6 mM H₂O₂ derişiminde 0-180 dakika UV ışınlaması yapıp, UV-GB spektrumları karşılaştırılmıştır. 50 mgL⁻¹ RB5 için optimum koşul olarak belirlenen 0,3 mM H₂O₂ derişiminde ışınlama süresi ile yüzde bozunmasının takibi yapılmıştır. 6 mgL⁻¹ RB5 derişimi için de 0,3-2,4 mM H₂O₂ derişim aralığında 0-180 dakika UV ışınlama süreleri ile incelenmiştir. 6 mgL⁻¹ RB5 için minimum koşul olarak belirlenen 0,3 mM H₂O₂ derişiminde ışınlama süresi ile yüzde bozunma değerleri hesaplanmıştır. Her iki derişim için de H₂O₂ varlığının RB5 bozunmasını artırdığı görülmüştür.

-Minimum koşul olarak belirlenen 0,3 mM H₂O₂ varlığında ve yokluğunda pH ve çözünmüş oksijen değerleri ve formaldehit derişimleri uygulanan işlemler öncesi ve sonrasında tayin edilmiştir. RB5'in bozunması, ortamdaki çözünmüş oksijeni harcaması nedeniyle çözünmüş oksijen değerinde azalma görülmüştür; alifatik asitlerin oluşmasıyla da pH değerinde de azalma görülmüştür.

-Sadece O₃ varlığının ve UV/O₃ proseslerinin RB5'in sulu çözültide bozunmasına etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. 50 mgL⁻¹ ve 6 mgL⁻¹ RB5 derişimleri için sadece O₃ eşliğinde bozunma süresi uzamıştır. Bozunma süresini düşürmek amacıyla uygulanan UV/O₃'ün O₃'e göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir. 0-180 saniye O₃ aralığında 9 farklı ozonlama süresi için 0-180 dakika aralığında UV ışınlamasıyla yapılmıştır.

-50 mgL⁻¹ RB5 için ozonlama süresi için minimum koşul 60 saniye O₃ olarak belirlenmiş olup, 0-180 dakika UV ışınlanması yapıldıktan sonra yüzde bozunma değerleri belirlenmiştir. 60 saniye O₃ ve 120 dakika UV ışınlamanın birlikte kullanılmasıyla bozunma değeri %100 olarak bulunmuştur. Ortamın pH ve çözülmüş oksijen değerleri kaydedilmiştir. 6 mgL⁻¹ RB5 için de optimum koşul 10 saniye olarak belirlenmiştir ve yüzde bozunma değerleri kaydedilmiştir. 10 saniye O₃ ve 120 dakika UV ışınlamanın birlikte bozunma değeri %100 olarak bulunmuştur.

-RB5'in sulu çözeltisinde bozunması sonucu oluşan ara ürünlerin tespiti amaçlı ilk işlem olarak katı faz ekstraksiyon (SPE) yönteminden yararlanılmıştır.

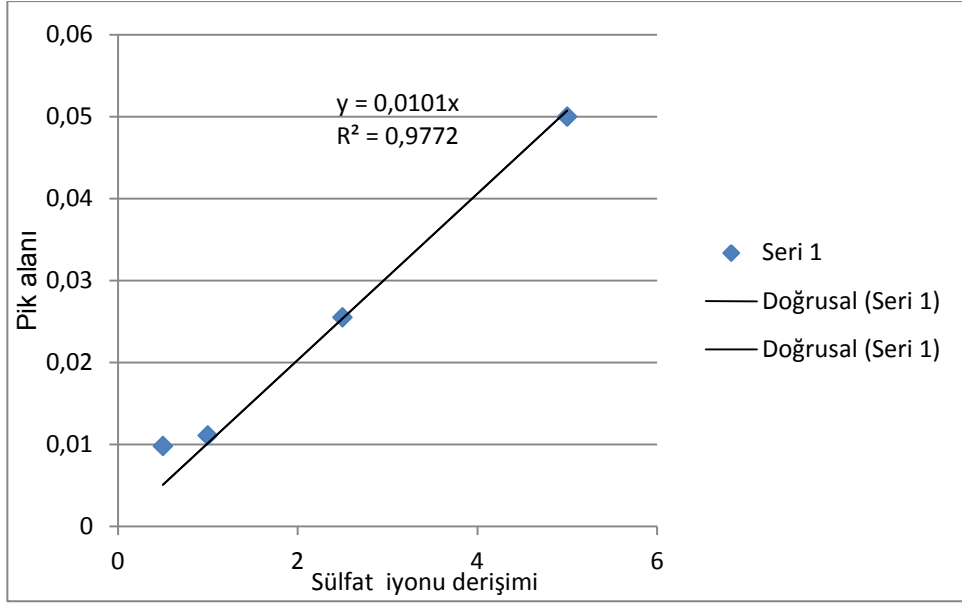
-H₂O₂ ve O₃ yükseltgenlerinin varlığında UV ışınlamayı takiben ara ürünlerin analizleri için GC-MS, LC-TOF-MS ve IC yöntemlerine başvurulmuştur. Anyonik türlerin ve alifatik asitlerin standartlarını içeren karışımların ayrı ayrı iyon kromatogramları ve alıkonma süreleri tespit edilmiştir.

-50 mgL⁻¹ RB5'in H₂O₂ yokluğunda 180 dakika ışınlanmasıyla %27,92 bozunma yüzdesine sahipken, 0,3 mM H₂O₂ varlığında 180 dakika UV ışınlanmasıyla bozunma yüzdesi %95,27'ye kadar yükselmiştir. 6 mgL⁻¹ RB5'in H₂O₂ yokluğunda 60 dakika UV ışınlanmasıyla %17,00 bozunma yüzdesine sahipken, 0,3 mM H₂O₂ varlığında %100'ü bozunmuştur. Buna göre UV/H₂O₂ birlikte kullanıldığında belirlenen UV ışınlama süresinde bozunma yüzdesini ciddi bir oranda arttırdığı tespit edilmiştir.

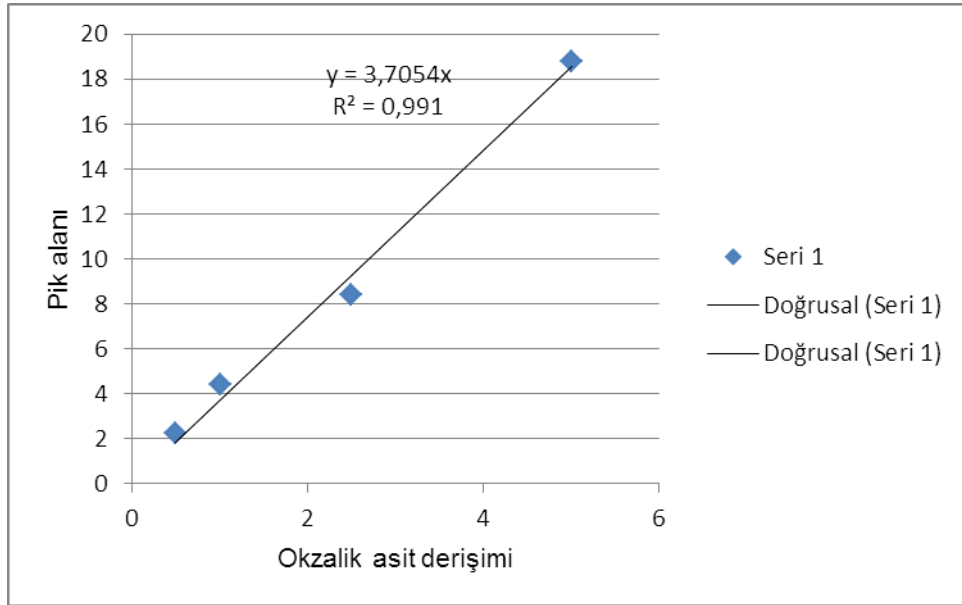
-50 mgL⁻¹ RB5 çözeltisinde O₃ ozonlama yapılmadan 120 dakika UV ışınlanması sonucu yüzde bozunma değeri %16,10 iken, 60 saniye O₃ ile 120 dakika UV ışınlanması sonucunda bu yüzde bozunma değeri %100'e ulaşmıştır.

0-180 dakika UV ışınlamasına tabi tutulup 60 saniye ozonlama sonucu RB5'in sulu çözeltilerinde daha fazla bozunma olmuştur.

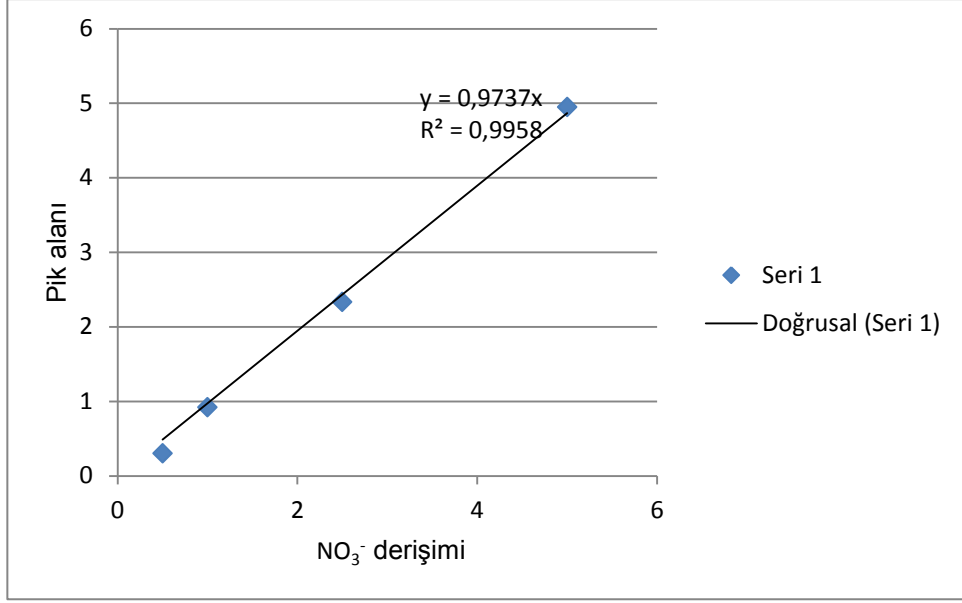
-RB5'in bozunması sonucu oluşan ara ürünler GC-MS, LC-TOF-MS ve IC kullanılarak belirlenmiş ve RB5'in bozunma mekanizmaları verilmiştir.



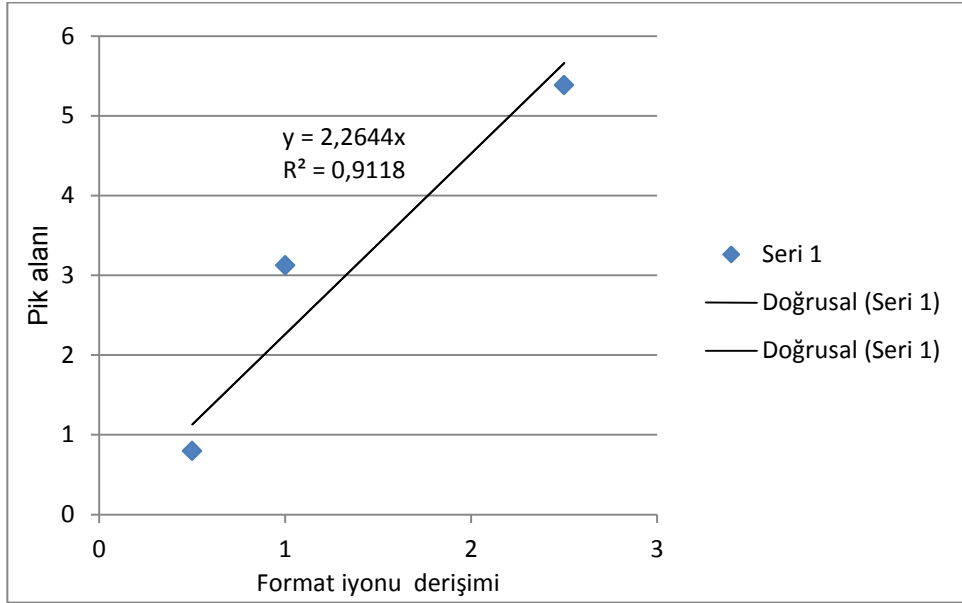
Şekil 4.78.Sülfat iyonu kalibrasyon grafiği



Şekil 4.79.Okzalik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.80. NO₃⁻ iyonu kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.81. Format iyonu kalibrasyon grafiği.

KAYNAKLAR

- [1] Spadaro, J.T. Isabelle, L. and Renganathan, Y., *Env. Sci. Technol.*, 28,1389-1393,**1994**.
- [2] E. Kallia, P. Talvenmaa, Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner Production*, 8, 143–154, **2000**.
- [3] A.E. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V.V. Ramakrishnan, Production, Characterization and treatment of textile effluents: *A critical review*, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5:182, Open Access, **2015**.
- [4] Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z., Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone, *Dyes Pigments*, 92, 897-901, **2012**.
- [5] Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N., Venkata Rao J., Optimisation of ozone treatment for color and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment, *Dye and Pigments*, 63:127–134, **2004**.
- [6] S.J. Ergas, B.M. Therriault, and D.A. Reckhow, Evaluation of water reuse technologies for the textile industry, *J. Environ. Eng.* 132, pp. 315–323, **2006**.
- [7] S.R. Camp and P.E. Sturrock, The identification of the derivatives of C. I. Reactive Blue 19 in textile wastewaters, *Water Res.* 24, pp. 1275–1278, **1990**.
- [8] E.J. Weber and V.C. Stickney, Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-vinyl sulfone, *Water Res.* 27, pp. 63–67, **1993**.
- [9] O.J. Hao, H. Kim, and P.C. Chiang, *Decolorization of wastewater*, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, pp. 449–505, **2000**.
- [10] Z. He, S. Song, H. Zhou, H. Ying, and J. Chen, C. I. Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation, *Ultrason, Sonochem*, 14 pp. 298–304, **2007**.
- [11] R. Lall, R. Mutharasan, Y.T. Shah, and P. Dhurjati, Decolorization of the dye, Reactive Blue 19, using ozonation, ultrasound, and ultrasound-enhanced ozonation, *Water Environ. Res.* 75, pp. 171–179, **2003**.
- [12] W. Chu and C.W. Ma, Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Res.* 34, pp. 3153–3160, **2000**.
- [13] Faouzi.M, Cañizares.P, Gadri. A., Lobato J, Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes, *Electrochimica Acta.*, 52:325 – 33, **2006**.

- [14] De Brito-Pelegrini, N.N., De Tarso Ferreira Sales, P. and Pelegrini, P.T., Photochemical treatment of textile effluent containing reactive dye, *Environ. Technol.*, 28, 321–328, **2007**.
- [15] Wang, Y., Gao, B-Y., Yue, Q-Y., Wei, J-C., Zhou, W-Z. and Gu, R. Color removal from textile industry wastewater using composite flocculants., *Environ. Technol.*, 28, 629–638, **2007**.
- [16] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol.*, 77, 247–255, **2001**.
- [17] İ. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes Pigments*, 47 207–218, **2000**.
- [18] M. Derudi, G. Venturini, G. Lombardi, G. Nano, R. Rota, Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils, *Eur. J. Soil Biol.*, 43 297–303, **2007**.
- [19] S. Chaudhary, Y. Kaur, A. Umar, G.R. Chaudhary, Ionic liquid and surfactant functionalized ZnO nanoadsorbent for Recyclable Proficient Adsorption of toxic dyes from waste water, *J. Mol. Liq.* 224 (Part B) 1294–1304, **2016**.
- [20] E. Nikfar, M.H. Dehghani, A.H. Mahvi, N. Rastkari, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide, *J. Mol. Liq.* 213, 332–338, **2016**.
- [21] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, M. Salavati-Niasari, Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 4871–4878, **2016**.
- [22] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, M. Salavati-Niasari, Novel Schiff base ligandassisted in-situ synthesis of Cu₃V₂O₈ nanoparticles via a simple precipitation approach, *J. Mol. Liq.* 216, 59–66, **2016**.
- [23] R.Gogate P., B.Pandit A., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* 8, 501–551, **2004**.
- [24] Ince NH, Gonenc DT. Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂. *Environ Technol*, 18:179–85, **1997**.
- [25] D. Oussi, A. Mokrini, S. Esplugas, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1, 77, **1997**.
- [26] Venkatandri R, Peters WR., Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Haz Waste Haz Mater*, 10(2):107–49, **1993**.

- [27] Annadurai G, Sheeja RY., Use of Box–Behnken design of experiments for the adsorption of verofix red using polymer, *Bioprocess Engineering*, 18:463–6, **1998**.
- [28] Mantha D, Aslam Basha Z, Panda T., Optimization of media composition by response surface methodology for the production of tartaric acid by *Gluconobacter suboxydans*, *Bioprocess Engineering*, 19:285–8, **1998**.
- [29] Çatalkaya E, Bali B, Şengul F., Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol, *Environ Sci and Pollut Res*;10(2):113–20, **2003**.
- [30] Sheriff, T.S., Cope, S., Ekwegh, M., Calmagite dye oxidation using in situ generated hydrogen peroxide catalysed by manganese(ii) ions, *Dalton Trans.*, 5119, **2007**.
- [31] P. Soares, J.M. Órfão, Dionísia Portela ,António Vieira , Manuel Fernando R. Perira , Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters, *Journal of Hazardous Materials B.*, 137: 1664 –1673, **2006**.
- [32] Wei Chu and Chi-Wai Ma, Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Research*, 34: 3153-3160, **2000**.
- [33] Metcalf & Eddy, *Inc. Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Fourth Edition),**1991**.
- [34] Baysal, A., *Genel Beslenme Bilgisi*, Hatipoğlu Yayınevi, Baysal, 1989:9 Ankara, **1989**.
- [35] Akın G., Güleç E., Sağır M., Gültekin T., Bektaş Y., 2005:133, Yaşlanma ve yaşlanmayı geciktiren çevresel etmenler, *III. Ulusal Yaşlılık Kongresi* 16-19 Kasım, 127-137, Türkiye, İzmir, **2005**.
- [36] Ulusoy, K., *Küresel Ticaretin Son Hedefi: Su Pazarı*, Kristal Kitaplar Yayınevi, 2007:25, Ankara, **2007**.
- [37] Aküzüm, T. Çakmak, B. Gökalp, Z., Dünyada Su ve Yaklaşan Su Krizi, *2.Ulusal Sulama Kongresi* ,16-19 Ekim, Kuşadası-Aydın, **2003**.
- [38] Postel, S., *Last Oasis*, Çeviri: Ş. Sözer (Son Vaha), Tübitak-Tema vakfı Yayınları, Ankara, **2000**.
- [39] Boks B., UN/WWAP, *Water for People, Water for Life, UN World Water Development Report*, UNESCO, **2003**.
- [40] Konukcu, F. İstanbulluoğlu, A. Kocaman, İ.Albut, S. Gezer, E., Küresel Su Krizi: Bugünü, Geleceği ve Önlenebilir İmkânları, Küresel Su Krizinin Boyutları, *Türkiye ve Dünya Perspektifi, Sulama Sektörü Derneği*, SUSED Yayın No:1, **2007**.

- [41] Water: A matter of life and death, *International Year of Freshwater 2003*, UNESCO, **2003**.
www.unesco.org/water/iyfw/facts_and_figures/water_year_factsheet.pdf
(Ağustos, **2018**)
- [42] Pamuk Mengü G., Akkuzu E., Küresel Su Krizi ve Su Hasadı Teknikleri, *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5(2):75-85, **2008**.
- [43] Koparal, S.A., *Sudaki boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **1991**.
- [44] Doğan F., Uygulamalı Çevre Bilimi ve Çevre Epidemiyolojisi, *Ege Üniversitesi Ödemiş Sağlık Meslek Yüksek Okulu Yayınları*, Ödemiş, 35-55, **1998**.
- [45] Karaoğlu , M. H., *Sulu Çözümlerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, **2007**.
- [46] İnce, N.H. and Tezcanlı, G., Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse, *Water. Sci. Tech.* 40(1),183, **1999**.
- [47] Ö. Kantoğlu, S. Özvatan, T. Konaç, Treatment of textile wastewater by gamma rays, *IX.th National Congress of Nuclear Sciences and Technologies*, İzmir, Türkiye, **2005**.
- [48] Rott, U. And Minke, R., Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry, *Wat. Sci. Tech.* 40(1), 137, **1999**.
- [49] Lin, S.H. and Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Wat. Res.*, 28(2),277, **1994**.
- [50] Doğan, Ç., *Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2000**.
- [51] Tutuş, A. Ve Eroğlu, H., Kağıt atıksularının çevreye olan zararları ve arıtılması, *Kayseri 1.Atık Su Sempozyumu*, Kayseri, 87-92, **1998**.
- [52] Chang, J.-M., Kuo, T.-S., Kinetics of bacterial decolorization of azo dye with *Escherichia coli* N03, *Biores. Technol.*, 75, 107-111, **2000**.
- [53] Getoff, N., Lutz, W., Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources, *Radiat. Phys. Chem.*, 25 (1-3), 2126, **1985**.
- [54] C.C. Chen, A.J. Chaudhary, S.M. Grimes, Photodegradation of acid blue 29 and ethyl violet in the presence/absence of sodium hydroxide and aluminum ions, *J.Hazard.Mater.* 117, 171–178, **2005**.

- [55] D.R. Acosta, A.I. Martinez, A.A. Lopez, C.R. Magana, Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 228 273–283, **2005**.
- [56] A. Denizli, R. Say, Y. Arica, Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography, *Sep. Purif. Technol.* 21,181–190, **2000**.
- [57] S.J. Ergas, B.M. Therriault, and D.A. Reckhow, Evaluation of water reuse technologies for the textile industry, *J. Environ. Eng.* 132, pp. 315–323, **2006**.
- [58] S.R. Camp and P.E. Sturrock, The identification of the derivatives of C. I. Reactive Blue 19 in textile wastewaters, *Water Res.* 24, pp. 1275–1278, **1990**.
- [59] E.J. Weber and V.C. Stickney, Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-vinyl sulfone, *Water Res.* 27, pp. 63–67, **1993**.
- [60] O.J. Hao, H. Kim, and P.C. Chiang, Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, pp. 449–505, **2000**.
- [61] Riu, J., Schonsee, I., Barcelo, D., Determination of sulfonated azo dyes in water and wastewater, *Trends Anal. Chem.* 16 (7), 405–419, **1997**.
- [62] Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., Removal of synthetic dyes from wastewater: a review, *Environ. Int.* 30, 953–971, **2004**.
- [63] Kirişken, B. ve Kalkan, A., *Tekstil boyarmaddeleri*, Bitirme Çalışması, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa, **2002**.
- [64] Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., *Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, Konya, **1998**.
- [65] M.A.S., Al-Ghouti, *Mechanisms and chemistry of dye adsorption on diatomite and modified diatomite*, PhD Thesis, Queens University of Belfast, **2004**.
- [66] Christie, R., *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2001**.
- [67] Scmit, R.C., Lignin and its degradation products are the main contributors to the color and toxicity of bleach, *Tappi*, 63-64, **1981**.
- [68] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W.J. Delee, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1009-1018, **1999**.
- [69] M.C. Bonneau, *J. Chem. Educ.*, 72, 724-725, **1995**.
- [70] Tzitzis, M., Vayenas, D.V., Lyberatos, G., Pretreatment of textile industry waste waters with Ozone, *Water Sci. Technol.* 29 (9), 151–160, **1994**.

- [71] Alaton, A.; Balcioglu, I. A., Advanced oxidation of reactive dye bath effluent: Comparison of O₃ , H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes., *Water Res.*, 36 (5), 1143-1154, **2002**.
- [72] Legini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M., Photochemical processes for water treatment., *Chem. Rev.*, 93 (2), 671-698, **1993**.
- [73] Parsons, S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *IWA Publications*, **2004**.
- [74] Krapfenbauer, K., Wolfger, H., Getoff, N., Hamblett, I., Navaratnam, S., Pulse radiolysis and chemical analysis of azo dyes in aqueous solution. I. P phenylazoaniline, *Radiat. Phys. Chem.* 58, 21–27, **2000**.
- [75] Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection, *Appl Environ Microbiol.*, 71(1):270–5, **2005**.
- [76] Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., and Govindwar, S.P., Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **42**: 138–157, **2011**.
- [77] Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J., Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection, *Appl Environ Microbiol.*;71(1):270–5, **2005**.
- [78] Ikai H, Nakamura K, Shirato M, Kanno T, Iwasawa A, Sasaki K, et al., Photolysis of hydrogen peroxide an effective disinfection system via hydroxyl radical formation, *Antimicrob Agents Chemother.*;54(12):5086–91, **2010**.
- [79] Augularo, V., Davi, E., Polmisano, L., et al., Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide, Dispersion , *Applied Catalysis*, 65, 101-116, **1990**.
- [80] N.L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 34 1747, **2000**.
- [81] T.C. An, X.H. Zhu, Y. Xiong, *Chemosphere* 46, 897, **2002**.
- [82] Tchobanoglous G, Burton F, Stensel H. *Wastewater engineering*, New York: Metcalf & Eddy Inc., **2003**.
- [83] System SE. *The UV/oxidation handbook*, In **1994**.
- [84] Huang C, Dong C, Tang Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manag.*;13(5):361–77, **1993**.
- [85] Gottschalk C, Libra JA., Saupe A., Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications, *John Wiley & Sons*, **2009**.

- [86] Rajenshwar, K., Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 454-458, **1996**.
- [87] Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Water Res.*, 22, 663-668, **1988**.
- [89] Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60, **1993**.
- [90] Yıldırım, A.Ö., *Bazı Reaktif Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2009**.
- [91] Perry R.H., Green D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., Mc Graw Hill., New York, **1985**.
- [92] <http://www.e-kimya.com/ekstraksiyon-ekstraksiyon-nedir.html> (Ağustos, **2018**).
- [93] ShulamitL., Solidphaseextraction(SPE), http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe_abic.pdf/ (Ağustos, **2018**).
- [94] Zief M., *Solid Phase Extraction for Sample Preparation*, Phillipsburg: JT Baker, **2005**.
- [95] Hennion M-C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*; 856 : 3–54, **1999**.
- [96] EPA Method 3535A Solid Phase Extraction (SPE), <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3535a.pdf> (Ağustos, **2018**).
- [97] Macherey-Nagel. Sample Preparation, Solid Phase Extraction, *In: Macherey-Nagel Catalogue*: 184-241, **2004**.
- [98] http://www.waters.com/waters/es_ES/HPLC-Separation-Modes/nav.htm?cid=10049076&locale=es_ES (Ağustos, **2018**).
- [99] Beney P.J., Breuer G.M., Jacobs G.H., et. al. Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods. *Hotlines*, 35:15, **1996**. http://www.uhl.uiowa.edu/newsroom/hotline/1996/1996_12/solidphase.html/ (Ağustos, **2018**).
- [100] Majors R.E., New designs and formats in solidphase extraction sample preparation, *LCGC North America*; 19: 678-687, **2001**.
- [101] LeBlanc G. A review of EPA sample preparation techniques for organic compound analysis of liquid and solid samples, *LCGC North America*; 19: 1120-1130, **2001**.

- [102] Paolo Lucci, Deborah Pacetti, Oscar Núñez and Natale G. Frega Current Trends in Sample Treatment Techniques for Environmental and Food Analysis, Chapter 5, page3.
- [103] Fidancı, U.R., Kromatografi Ders Notları, Ankara Üniversitesi, **2009**. http://80.251.40.59/veterinary.ankara.edu.tr/fidanci/Ders_Notlari/Biyoteknoloji/Kromatografi.html (Ağustos, **2018**).
- [104] Skoog, D.A., Holler, J. ve Nieman, T., *Principles of Instrumental Analysis*, Çeviri Editörleri ; Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (5. bs.). Ankara: Bilim Yayıncılık Ltd. Şti., **2000**.
- [105] *Enstrümental Analiz, Hacettepe Yayınları, Prof. Dr. Ömer Genç sayfa 421-438, 1993.*
- [106] Poole, C.F., Journal of Chromatography A, *Elsevier*, 892,1, **2000**.
- [107] ESOGÜ Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü Yrd. Doç. Dr. Devrim Özsöğüt Organik Kimya Lab. Notları.
- [108] *Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN, 5-10, **2012**.
- [109] Tan N., Enstrümental Analiz Dersi Gaz Kromatografisi Ders Notları, Giresun Üniversitesi, **2006**.
- [110] Gross J.H., *Mass Spectrometry a Textbook*, 2nd Edition, 8, **2010**.
- [111] Huber L., H.P. Fiedler, HPLC with Computerized Diode Array Detection in Pharmaceutical Research, Page 123, **1993**.
- [112] Pitt JJ., *Principles and Applications of Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Clinical Biochemistry*, Clin Biochem Rev., 30(1): 19-34, **2009**.
- [113] W. A. Korfmacher, "Foundation review: principles and applications of LC-MS in new drug discovery," Drug Discovery Today, vol. 10, no. 20, pp. 1357–1367, **2005**.
- [114] <http://www.thyrocare.com/Liquid-Chromatography.html> (Ağustos, **2018**).
- [115] Peter Sykes, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed. Longmans, London, **1967**.
- [116] A. Ferree M., Shannon R. D., Evaluation of a second derivative UV/Visible Spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples, *Elsevier Science*, 327-332, **2001**.
- [117] Pohl, C.A., Stillian, J.R., Jackson, P.E., Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 789(1-2): 29-41, **1997**.

- [118] Haddad, P.R., Jackson, P.E., Ion Chromatography: principles and applications. In: Journal of Chromatography Library-Volume 46, *Elsevier*, pp. 1-28, Amsterdam, **1990**.
- [119] <http://okanongan.blogspot.com/2015/01/> (Ağustos, **2018**).
- [120] Glaze W. H., Drinking-water treatment with ozone, *Environ. Sci. Technol.* 21(3), 224±230, **1987**.
- [121] <https://www.ozonesolutions.com/info/how-ozone-generators-work> (Ağustos, **2018**).
- [122] Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi, Temel Kavramlar, www.kimyamuhendisi.com (Ağustos, **2018**).
- [123] Öztürk, N., Ultraviyole lambaların kullanımı, 5. *Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi*, **2007**.
- [124] Aydın K., Ultraviyole Işınları ile Suların Dezenfeksiyonu, *IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*, syf ,989-1001.
- [125] <http://www.ultraviyole.net/> (Ağustos, **2018**).
- [126] Nash, T., The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch method, *Journal of Biochem.* 55, 416-421, **1973**.
- [127] Çokay E., Şengül F., Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 8 Sayı: 2 s. 1-9 Mayıs, **2006**.
- [128] D.A.Skoog, D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, II. Ed. **1981**.
- [129] Lee, Y.H., Pavlostathis, S.G., Decolorization toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions, *Water Res.* 38, 1838–1852, **2004**.
- [130] Lin, SH., Lin, CM., Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Res.* 27, 1743-1748, **1993**.
- [131] S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Peringer, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B Environ.* 27 ,153–168, **2000**.
- [132] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182,60–66, **2006**.
- [133] J. F. Walker, *Formaldehyde*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, **1974**.
- [134] Skoog D.A., *Principles of Instrumental Analysis*. Amerika: Thomson Learning, **1998**.

- [135] Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A., Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes and Pigments* 53; 93–99, Elsevier, **2002**.
- [136] Kitiş, M., N., Ö., Yiğit, Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı Ders Notu, Aralık, **2009**.
- [137] Benitez, F.J., Heredia, J.B., Acero, J.L., Rubio, F.J., Contribution of freeradicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 41, 1271-1277, **2000**.
- [138] J. Perkowski and L Kos, *Prezeglad Wlokienniczy*, 42 (2), 73, **1988**.
- [139] C. Prat, M. Vicente, S. Esplugas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 349–355, **1990**.
- [140] Şolpan D., Güven O., Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 65, 549–558, **2002**.
- [141] Şolpan D., Güven O., Takacs E., Wojnarovits L., Dajka K., High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: steady-state gamma radiolysis experiments, *Radiation Physics and Chemistry* 67, 531–534, **2003**.
- [142] Dajka K., Takacs E., Şolpan D., Wojnarovits L., Güven O., High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I. Reactive Black 5 azo dye: pulse radiolysis experiments, *Radiation Physics and Chemistry* 67, 535–538, **2003**.
- [143] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Pure & Appl. Chem.* 65, 819, **1993**.
- [144] H. Engelhardt, L. Rohrschneider, *Deutsche Chromatograpische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur*, Universitat Saarbrucken, **1998**.
- [145] G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320, 423, **1985**.
- [146] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie*, Weinheim, **1987**.
- [147] Prof Dr. Beşergil B., *Enstrümantal Analiz Temel İlkeler*, **2005**.
- [148] Rajenshwar, K., "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458, **1996**.
- [149] Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15, 1093-1099, **1995**.
- [150] Ha, H.Y. and Anderson, M.A., Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania, *Journal of Environmental Engineering*, March, **1996**.

- [151] Akbal F., Balkaya N., Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, **2012**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Serpil AKTÜRK ÇAKIR
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : sserpilakturk@gmail.com
Adres : Ankara

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2005-2011)
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2011-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi düzeyde

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 17/08/2018

Tez Başlığı / Konusu: TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ (UV, UV/H₂O₂,
UV/OZON,UV/H₂O₂-OZON) İLE MUAMELE EDİLMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 107 sayfalık kısmına ilişkin, 17/08/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

17/08/2018

Adı Soyadı: SERPİL AKTÜRK ÇAKIR
Öğrenci No: N10225546
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: YÜKSEK LİSANS
Statüsü: X Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY