

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOLİNON PESTİSİT GRUBU “İMAZAMOX’un” S
KATKILANMIŞ NANO-TiO₂ İLE FOTOKATALİTİK
PARÇALANMASI ve YIKIM ARA ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

EMRAH AKGEYİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2014

Tezin başlığı: İmidazolinon pestisit grubu “İmazamox’un” S katkılanmış nano-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması ve yıkım ara ürünlerinin belirlenmesi

Tezi hazırlayan: Emrah Akgeyik

Sınav Tarihi: 24/01/2014

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU**

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Satılmış KAYA

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Akdeniz Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPARSLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “ İmidazolinon pestisit grubu “imazamox’un” S katkılanmış nano-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması ve yıkım ara ürünlerinin belirlenmesi “ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emrah Akgeyik

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İMİDAZOLİNON PESTİSİT GRUBU “İMAZAMOX’un” S KATKILANMIŞ NANO-TiO₂ İLE FOTOKATALİTİK PARÇALANMASI ve YIKIM ARA ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ

Emrah AKGEYİK

İnönü Üniversitesi

Fen-Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

125+xi sayfa

2014

Danışman: Prof.Dr.Sema ERDEMOĞLU

Bu tez çalışmasında, bir dirençli organik kirlilik olan imazamoxun, S katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO₂ ile UV ve görünür bölge ışık altında fotokatalitik parçalanması araştırıldı. Reflux yöntemle sentezlenen katalizörlerin kristal büyüklüğü, yüzey morfolojisi, yüzey alanı gibi karakteristik özellikleri, XRD, SEM, TEM ve BET analizleri yapılarak belirlendi. Fotokatalitik yıkım etkinliği, katkılanan S oranı (molce %1-30), süspanse edilen katalizör miktarı (%0.05-1.0), ışınlama süresi (60-600 dk), başlangıç imazamox derişimi (5-30 ppm), pH (2-10) ve organik-inorganik matriks etkisi olmak üzere farklı parametreler kullanılarak belirlendi. Optimum koşullar altında hem UV bölgede hem de görünür ışık altında yapılan çalışmalar sonucunda imazamoxun ortalama %95 oranında fotokatalitik yıkıma uğradığı görüldü. Fotokatalitik yıkım etkinliği UV-Vis, TOC ve HPLC analizleri yapılarak belirlendi. LC-MS analizleri ile yıkım süresince ortamda oluşan ara ürünler izlendi ve fotokatalitik yıkıma ilişkin olası bir model önerildi.

Anahtar kelimeler: İmidazolinon, imazamox, nano TiO₂, S katkılanmış nano TiO₂, HPLC, LC-MS

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF IMAZAMOX -IMIDAZOLINON PESTICIDE GROUP- with NANO TiO₂ and DETERMINATION of INTERMEDIATE PRODUCTS

Emrah AKGEYİK

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

125+xi pages

2014

Supervisor: Prof.Dr.Sema ERDEMOĞLU

In this thesis, the photocatalytic behaviors of imazamox, which has been listed as one of persistent organic pollutant, were carried out in S doped and undoped nano-TiO₂ suspensions under UV and visible illumination in solar box. Catalysts synthesized using the reflux method and crystallite size and surface morphology were characterized by XRD, SEM, BET and particle size distribution. The photocatalytic efficiency has been investigated for under the controlled processes parameters including; amount of doping S (1-30%), dosages of catalysts ((%0.05-1.0), irradiation time (60-600 min), initial imazamox (5-30 ppm), pH (2-10) and organic-inorganic matrix effects. Maximum degradation rate of imazamox under the optimum conditions were higher 95% either with UV or visible illumination. Efficiency of photocatalytic degradation was monitored UV-Vis spectrophotometric and TOC measurements. Based on the intermediate products identified by HPLC and LC-MS in the study, possible mechanisms for the degradation in water also proposed in the present study.

Key words: imidazolinon, imazamox, S doped nano-TiO₂, nano TiO₂, HPLC, LC-MS

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren, çalışmanın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen ve çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU' na;

Katalizörlerin sentezlenmesi aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon ve kromatografik çalışmalarda yardımcı olan İBTAM personellerine ve tez süresince aynı ortamı paylaştığım arkadaşım Uzm. Taşkın MUMCU' ya,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Ailem' e,

Çalışmalarımıza 111T124 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a

Çalışmalarımıza 2011/107 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi' ne

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELAR DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
3. KURAMSAL TEMELLER	21
3.1. Dirençli Organik Kirleticiler	21
3.1.1. Dirençli Organik Kirliliklerin Kaynaklar	22
3.2. Pestisitler	23
3.2.1. Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkisi	25
3.2.2. Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkisi	25
3.3. İmidazolinon Ailesinden Bir Herbisit Olarak İmazamox	26
3.3.1. İmazamox'un Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi	26
3.4. Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri	28
3.5. Homojen İleri Oksidasyon Teknikleri	31
3.5.1. Ozonlama	31
3.5.2. H ₂ O ₂ /UV prosesi	31
3.5.3. O ₃ /UV prosesi	32
3.5.4. O ₃ / H ₂ O ₂ ve O ₃ / H ₂ O ₂ /UV prosesi	32
3.5.5. Foto-fenton prosesi	33
3.6. Heterojen İleri Oksidasyon Teknikleri	33
3.6.1. Heterojen katalizörlerin genel özellikleri	34
3.6.2. Heterojen katalizörlerden en çok kullanılan yarı iletken TiO ₂ 'in tarihsel gelişimi	36
3.7. TiO ₂ 'nin Kimyasal Şekli	37
3.7.1. TiO ₂ 'in fotokatalitik yıkım mekanizması	38
3.8. Yarı İletken Fotokatalizör Sentez Yöntemleri	39
3.9. TiO ₂ 'in Fotokatalitik Aktivitesinin İyileştirilmesi	42

3.9.1.	Parametrelerin fotokatalitik yıkıma etkisi.....	44
3.10.	Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler.....	46
3.11.	Organik Kirliliğin Parçalanmasının İzlenmesinde Kullanılan Tayin Metotları	49
3.12.	Analitik Yöntem Validasyon Parametreleri	57
4.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	60
4.1.	Materyal.....	60
4.1.1.	Kullanılan kimyasallar.....	61
4.1.2.	Kullanılan cihazlar.....	62
4.2.	Yöntem’ in Uygulanması.....	64
4.2.1.	Reflux yöntemiyle S katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO ₂ katalizörlerinin sentezi.....	64
4.2.2.	Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonuna ilişkin araştırma bulguları.....	65
4.3.	Imazamox’un S Katkılanmış TiO ₂ ile Fotokatalitik Yıkımı Üzerine Etki Eden Parametrelerin Araştırılması.....	73
4.3.1.	Imazamox’un S katkılanmış TiO ₂ ile fotokatalitik yıkımı üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi.....	77
4.4.	İmazamox’un S Katkılanmış Nano TiO ₂ ile Fotokatalitik Yıkımına İlişkin Araştırma Bulguları.....	80
4.5.	İmazamox’ un Fotokatalitik Yıkım Sonrası TOC Ölçümlerine İlişkin Araştırma Bulguları.....	91
4.6.	Imazamox’un % 0,45 S Katkılı Nano TiO ₂ ile Fotokatalitik Yıkım Sürecinin Kromatografik İzlenmesine İlişkin Araştırma Bulguları.....	93
4.6.1	LC/MS ölçümleri.....	99
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	102
6.	KAYNAKLAR.....	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Dayanıklı organik kirleticilerin ekosisteme etkileri.....	23
Şekil 3.2.	Elektronların valens bandından iletkenlik bandına taşınması.....	34
Şekil 3.3.	Heterojen fotokatalizörlerin kirlilikler üzerindeki yıkım mekanizma	35
Şekil 3.4.	Bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri.....	35
Şekil 3.5.	TiO ₂ ’ nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit.....	37
Şekil 3.6.	TiO ₂ yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon mekanizması	39
Şekil 3.7	Sudaki karbonlar; tipik tanımları ve aralarındaki ilişkilerin özeti.....	56
Şekil 4.1.	Fotoreaktör sistem ve kullanılan şeffaf kaplar.....	63
Şekil 4.2.	Reflux yöntemiyle S katkılanmış TiO ₂ ’ in sentez şeması.....	64
Şekil 4.3.	Farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO ₂ ’ e ait XRD spektrumları	66
Şekil 4.4.	Saf TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	67
Şekil 4.5.	Nominal %1 S katkılı TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	67
Şekil 4.6.	Nominal %5 S katkılı TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	68
Şekil 4.7.	Nominal %10 S katkılı TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	68
Şekil 4.8.	Nominal %30 S katkılı TiO ₂ taneciklerine ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu.....	68
Şekil 4.9.	Nominal %1 S katkılı TiO ₂ taneciklerine ait TEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.10.	Farklı oranlarda S katkılanmış TiO ₂ fotokatalizörlerinin DRS grafiği.....	71
Şekil 4.11.	Saf TiO ₂ ve farklı oranlarda S katkılanmış TiO ₂ fotokatalizörlerine ait partikül boyut dağılımı.....	72
Şekil 4.12.	Farklı derişimlerde imazamox içeren çözeltilere ait UV-Vis kalibrasyon grafiği.....	74
Şekil 4.13.	Farklı derişimlerde imazamox içeren çözeltilere ait HPLC kalibrasyon grafiği.....	76
Şekil 4.14.	Fotokatalitik parçalanma koşullarının şematik gösterimi.....	78
Şekil 4.15.	Farklı oranlarda S katkılanmış TiO ₂ ’ in imazamox üzerine fotokatalitik etkisi.....	81
Şekil 4.16.	Katalizörsüz ortamda sulu imazamox çözeltisinin fotoliz grafiği.....	82

Şekil 4.17.	Farklı katalizör miktarlarının, imazamox çözeltisinin fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	83
Şekil 4.18.	a) İmazamox'un fotokatalitik yıkımının ışınlama süresi ile değişimi b) İmazamox'un foto yıkımı üzerine ışınlama süresinin etkisi.	84
Şekil 4.19.	Değişen kirlilik miktarlarının fotokatalitik yıkım üzerine etkisi.	85
Şekil 4.20.	Değişen pH'ın, imazamox'un fotokatalitik yıkım üzerine etkisi.	86
Şekil 4.21.	Ortama eklenen matriks'in, imazamox üzerine fotokatalitik etkisi	87
Şekil 4.22.	Tannik asit derişiminin, imazamox' un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	88
Şekil 4.23.	Gallik asit derişiminin, imazamox' un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	89
Şekil 4.24.	Farklı ışınlama sürelerinin imazamox' un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	90
Şekil 4.25.	Farklı ışınlama sürelerinde TOC ölçüm sonuçları.	92
Şekil 4.26.	Görünür bölgede imazamox'un TOC sonuçları.	93
Şekil 4.27.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile ışınlanmadan önce elde edilen HPLC kromatogramı.	94
Şekil 4.28.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 60 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	94
Şekil 4.29.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 120 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	95
Şekil 4.30.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 240 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	95
Şekil 4.31.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 360 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	95
Şekil 4.32.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 360 dk ışınlandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.	96
Şekil 4.33.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 60 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	97
Şekil 4.34.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 120 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	97
Şekil 4.35.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 240 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.	97

Şekil 4.36.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 360 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	98
Şekil 4.37.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 480 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	98
Şekil 4.38.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 600 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	98
Şekil 4.39.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 600 dk ışınlandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.....	99
Şekil 4.40.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonraki LC/MS kromatogramı.....	99
Şekil 4.41.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 60 dk ışınlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	100
Şekil 4.42.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 120 dk ışınlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	100
Şekil 4.43.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 240 dk ışınlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	100
Şekil 4.44.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 360 dk ışınlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.....	101
Şekil 4.45.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 600 dk ışınlandıktan sonra elde edilen LC/MS kromatogramı.....	101
Şekil 5.1.	a)Saf TiO ₂ ' e ait ve b) %5 S katkılı TiO ₂ ' e ait XPS kısmi tarama spektrumu.....	107
Şekil 5.2.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile ışınlanmadan önce elde edilen HPLC kromatogramı.....	112
Şekil 5.3.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile 360 dk ışınlandıktan sonraki HPLC kromatogramı.....	113
Şekil 5.4.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile a) başlangıçta ve b) 360 dk UV ışık altında ışınlamadan sonra LC/MS kromatogramları.....	114
Şekil 5.5.	İmazamox'un %0,45 S katkılanan TiO ₂ ile fotokatalitik olası yolu..	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Literatür özeti.....	17
Çizelge 3.1.	İmazamox ile ilgili genel bilgiler.....	27
Çizelge 3.2.	Türk gıda kodeksine göre imidazolinon ailesine ait pestisitlerin Türkiye’ de, gıdalarda izin verilen maksimum kalıntı limitleri (MRL).....	28
Çizelge 3.3.	Dirençli organik kirliliklerin giderim yöntemleri.....	29
Çizelge 4.1.	Çalışma sırasında kullanılan kimyasallar.....	61
Çizelge 4.2.	Kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	62
Çizelge 4.3.	XRF analizinin analitik koşulları.....	70
Çizelge 4.4.	Farklı oranlarda % S katkılanmış fotokatalizörlere ait XRF sonuçları.....	70
Çizelge 4.5.	Nano TiO ₂ ve farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO ₂ katalizörlerinin yüzey alanları.....	70
Çizelge 4.6.	Farklı oranlarda % S katkılanmış TiO ₂ ’in DRS sonuçlarına göre hesaplanmış band-gap enerjileri.....	71
Çizelge 4.7.	UV-Vis analizi için kullanılan standart çözeltiler.....	74
Çizelge 4.8.	UV-Vis spektrofotometre için LOD ve LOQ değerleri (n=5).....	75
Çizelge 4.9.	HPLC analizi için kullanılan standart çözeltiler.....	75
Çizelge 4.10.	HPLC için kromatografik ayırma koşulları.....	75
Çizelge 4.11.	HPLC’nin LOD ve LOQ değerleri.....	76
Çizelge 4.12.	LC/MS ayırma koşulları.....	77
Çizelge 4.13.	İmazamox’un optimum yıkım parametrelerinin belirlenmesi.....	79
Çizelge 4.14.	Farklı oranlarda S katkılanmış TiO ₂ ’in, imazamox üzerindeki fotokatalitik etkisi.....	80
Çizelge 4.15.	5 mg/L imazamox’un, katalizörsüz ortamda solarbox ünitesinde ışınlanmasına ait fotoliz sonuçları.....	81
Çizelge 4.16.	5.0 mg/l imazamox çözeltisinin %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile adsorbsiyon-desorbsiyon dengesi.....	82
Çizelge 4.17.	5.1 mg/l imazamox çözeltisinin %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile yıkımına, farklı katalizör miktarlarının etkisi.....	83
Çizelge 4.18.	İmazamox’un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile yıkımına, farklı ışınlama sürelerinin etkisi.....	84

Çizelge 4.19.	%0,45 S-TiO ₂ katalizörlü ortamda, farklı derişimlerde imazamox çözeltisinin fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	85
Çizelge 4.20.	Sulu imazamox çözeltisi, sadece katalizörün olduğı sulu çözelti ve imazamox ve katalizörün bulunduğı sulu çözeltilerin pH değerleri.	86
Çizelge 4.21.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile yıkımına, farklı pH'ın etkisi.	86
Çizelge 4.22.	Imazamox'un %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile yıkımına matris etkisi	87
Çizelge 4.23.	Ortama eklenen anyon katyon miktarları.	88
Çizelge 4.24.	5 mg/l katalizörlü imazamox çözeltisi içerisindeki Tannik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik parçalanması üzerine etkisi.	88
Çizelge 4.25.	5 mg/l imazamox çözeltisi içerisindeki Gallik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi.	89
Çizelge 4.26.	%0.10 katalizör içeren sulu ortamda 5 ppm imazamox'un 670 W/m ² ışık şiddeti altında UV bölgede 360 dk ışınlama sonrasında parçalanma oranları.	90
Çizelge 4.27.	%0.10 katalizör içeren sulu ortamda 5 ppm imazamox'un 670 W/m ² ışın şiddeti altında görünür bölgede 360 dk ışınlama sonrasında parçalanma oranları.	90
Çizelge 4.28.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları.	91
Çizelge 4.29.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları.	92
Çizelge 4.30.	Imazamox'un UV bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları.	94
Çizelge 4.31.	Imazamox'un görünür bölgede %0,45 S katkılanmış TiO ₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları.	96
Çizelge 5.1.	Sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri.	102
Çizelge 5.2.	Optimum koşullarda yapılan 5 tekrarlı deney sonuçları	112
Çizelge 5.3.	İmazamox'un parçalanma ürünleri.	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

AOPs	Advanced oxidation processes (İleri oksidasyon teknikleri)
BET	Spesifik Yüzey Alanı Analizi (Brunauer–Emmett–Teller)
DDT	Dikloro difenol trikloroetan
EDX	Enerji dispersif X-ray spektroskopisi analizi
EPA	Çevre koruma ajansı
HCB	Hekzaklorbenzen
HCH	Hekzaklorhekzan
HBB	Hekzabromobifenil
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
KHP	Potasyum Hidrojen Ftalat
LOQ	Minimum Ölçüm Limiti
LOD	Minimum Tayin Limiti
α -HCH	Alfa hekzaklor siklohekzan
β -HCH	Beta hekzaklor siklohekzan
PeCB	Pentaklorobenzen
PFOA	Perflorooktan sülfonik asit
PFOS	Perflorooktan sülfonil florit
PCB	Poliklorlu bifeniller
POPs	Persistent organic pollutants (Dirençli organik kirleticiler)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu analizi
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu analizi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınımı Yöntemi
XRF	X-ışınları floresans spektroskopisi

1. GİRİŞ

Tarım ilaçlarının genel adı olan “**pestisitler**” tarım ürünlerinin üretimi, taşınması ve depolanması sırasında besinlere zarar veren ve değerini bozan mikroorganizma ve zararlıları uzaklaştırmak, yok etmek ve ayrıca bitki bünyesini düzenlemek amacıyla kullanılan kimyasal ürünlerin genel adıdır. Tarım ürünlerini, hastalıkların, böceklerin yabancı otların ve diğer zararlıların olumsuz etkilerinden koruyarak verim ve kaliteyi artırmak amacıyla kullanılmakta ve bu nedenle tarımsal mücadelede çok önemli bir yer tutmaktadırlar. Ancak bilinçsizce fazla miktarda tüketilen pestisitler, çevre ve sağlık açısından oldukça önemli riskler taşımaktadırlar [1].

“Pestisit” genel adıyla bilinen bu zirai kimyasallar, spesifik biyolojik aktivitelerine göre; herbisitler, fungusitler, akarisitler, insektisitler olmak üzere farklı gruplara ayrılırlar. Pestisitler bilinçsiz kullanıldıklarında etki ettikleri organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle, günümüzde önemli bir çevre kirleticisi olarak görülmektedirler. Pestisitler, insanlarda özellikle endokrin sistemi bozucu etki gösteren, mutasyon, kanser ve doğumsal şekil bozukluklarına yol açan ve biyoteknolojik ya da klasik yöntemlerle giderilemeyen “**dayanıklı organik kirleticiler**” (persistent organic pollutants POPs) arasında gösterilmektedirler. Pestisit kalıntıları canlılar ve ekolojik sistem için önemli sorunlar oluştururken, bilinçsiz kullanılan pestisitlerin diğer bir dezavantajı ise etki ettikleri organizmaların pestisitlere duyarlılıklarının, genetik yapıda değişiklik olmaksızın, adaptasyon yoluyla azaltılmasıdır, yani organizmaların dirençlerinin artmasıdır. Bu nedenle pestisitler, bütün dünyada çevre için oldukça toksik ve dayanıklı organik kirleticiler arasında gösterilmektedir. Pestisitlerin insan, çevre ve doğal denge üzerine olumsuz etkileri genel olarak doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde görülmektedir. Pestisitler, çevreye salındıkları zaman çeşitli biyotik ve abiyotik süreçlerle farklı ürünlere dönüşürler ve oluşan bu türler başlangıçtaki pestisitten daha toksik bir yapıya dönüşebilir. Yani organik kirliliklerin kısmen parçalanması ile oluşan yeni ürünler mevcut bileşenden daha toksik etki gösterebilmektedir. Bu nedenle oluşan ürünlerin toksisitesinin tespiti de oldukça önemlidir [2].

Bütün bu olumsuz etkilerine rağmen pestisitler, ekonomik bir şekilde üretilmeleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ülkemizde kullanılan pestisitlerin %47'si insektisit, %24'ü herbisit ve %16'sı fungusit olmak üzere kullanılan yıllık pestisit miktarı 33 bin ton civarındadır. 1979'dan 2007 yılına kadar geçen süreçte özellikle insektisit ve fungusitlerin kullanımında %300'e varan bir artış söz konusudur. Ziraat endüstrisinden kaynaklanan atık sularda kirlilik düzeyleri 10-100 mg/L olup zaman zaman 500 mg/L'ye ulaşan kirlilik derişimlerine de rastlanmaktadır. Söz konusu riskler nedeniyle özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitlerin daha bilinçli ve kontrollü kullanılmasını sağlamak için Avrupa Birliği Ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletlerinde çevreyi korumak adına sınırlama ve yasal düzenlemeler getirilmeye çalışılmaktadır [3]. Bunun sonucu olarak araştırma programlarında yüzey ve çevre sularında bu kirleticilerin tayini için hızlı ve güvenilir analitik metotlara ve su içerisinde pestisitlerin giderilmesi ve toksitesinin azaltılması için uygun teknolojik çözümlere ihtiyaç vardır.

Hızlı nüfus artışı, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerdeki artış, hem yüzey hem de yeraltı sularının sadece metal veya biyolojik atıklarla değil pestisit gibi özellikle dirençli organik bileşiklerle de kirlenmesine yol açmaktadır. Su kaynaklarımızın korunması için bu toksik kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Sularda dayanıklı organik kirleticilerin giderilmesi veya bozunması için çeşitli oksidatif parçalama yani yıkım işlemleri geliştirilmiştir. **“İleri oksidasyon basamakları”** (Advanced Oxidation Processes-AOPs) denilen bu basamakların hepsinde ortamda yüksek reaktivite gösteren serbest radikaller oluşturularak çeşitli kimyasal oksidatif işlemler yapılmaktadır. Temel amaç organik kirlilikleri CO₂ ve H₂O'ya kadar indirgemektir. Son 20-30 yılda önerilen ileri oksidasyon teknikleri en umut verici yöntemler olarak görülmektedir.

Kararlı organik kimyasalları içeren atık sular biyolojik tekniklerle etkin olarak muamele edilemezler. Çünkü bu kimyasallar mikroorganizmalar için de toksiktir ve bu nedenle biyo-yıkımları mümkün değildir. Ayrıca sıkı bir pH ve sıcaklık kontrolü gerekir. İçme suyunun üretilmesinde farklı yaklaşımlar (klorlama, filtrasyon, koagülasyon vb...) uygulanmaktadır ve özellikle ozonlama pestisitlerin taşınması için etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır.

Kirliliğin kaynağına bağlı olarak fiziksel işlemler (aktif karbon teknolojisi, membran teknolojisi, vb...) biyo-yıkım veya kimyasal reaksiyonlar da uygulanabilir. Ancak ziraat veya endüstriyel aktivitelerle kirlenmiş atık sular, düşük düzeyde kirlenici içeren musluk suyuna benzemez. Bu fiziksel yollarla kirlilik su ortamından uzaklaştırılmasına rağmen “ikincil bir kirlilik” olarak başka bir ortama geçmektedir. Kirlilikleri CO₂ ve H₂O’ya yükseltmek için daha ileri işlemler gereklidir. Ozonlama veya Foto-Fenton reaktifi gibi kimyasal oksidasyon basamakları ise bütün organik kirlenitçilerin giderilmesi için uygun olmayabilir ve yüksek derişimlerdeki kirlenitçilerin giderimi için ekonomik değildir [4].

AOPs amacıyla kullanılan fotokimyasal metotlar; direkt fotoliz ve fotokataliz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. AOPs, OH[•] radikalının oluşumu üzerine kuruludur. Florürden sonra ikinci kuvvetli oksidatif tür olan hidroksil radikalleri, çoğu organik moleküle seçici olmayan reaktivite göstererek, tamamen veya kısmen parçalar. Son yıllarda atık sulardan dirençli organik kirliliklerin giderimi için, ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ gibi heterojen fotokatalizörler, ileri oksidasyon teknikleri içerisinde oldukça önemli uygulamalar olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Bu heterojen katalizörler, özellikle 400 nm’nin altında ışığı absorbe ettiklerinde serbest hidroksil radikalleri oluştururlar ve oluşan bu serbest radikaller organik kirlenitçilerin yıkımı için kullanılırlar. Bu katalizörlerle yıkım; ortam sıcaklığında ve herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleştiği için, reaksiyonda gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılandığı için ve yeniden kullanılma olasılıkları olduğu için oldukça popülerdir. Özellikle TiO₂, toksik ve korozif olmadığı için, kirlenitçileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisiyle parçaladığı için ve de ayrıca katalizörün uyarılması için gereken ışık güneşten karşılanabileceği için oldukça popülerdir. Farklı türdeki sayısız organik kirlilikleri yıkıma uğratma yeteneği ve çok fazla hidroksil radikalleri üretme kapasitesinden dolayı son yıllarda daha da önem kazanmıştır. Son çalışmalarda AOPs’in etkinliğini yükseltmek için modifiye yarı iletken katalizörlerin geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır [5].

Literatür araştırmaları yapıldığında, son yıllarda özellikle TiO₂ fotokatalizörüne ilişkin oldukça fazla çalışma göze çarpmaktadır. Bu konuda son yıllarda bu kadar çok yoğunlaşılmasının ve araştırma yapmanın pek çok sebebi vardır. TiO₂, UV ışık altında iyi bir fotokatalitik aktivite göstermesine rağmen, görünür bölgede dirençli organik kirliliklere karşı fotokatalitik aktivitesi düşüktür.

Saf TiO_2 'in **band boşluk** enerjisi (band-gap) 3.2 eV dur ve sadece UV ışıktta (< 387 nm dalga boyunda) aktiftir. Anataz formundaki TiO_2 solar ışığın sadece küçük bir kısmının (yaklaşık % 2-3) kullanılmasına neden olmaktadır.

Ayrıca hetrojen katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik tepkimelerin hızı veya oranı pek çok parametreye bağlıdır. Bunlar yarı iletkenin yüzey alanı, partikül büyüklüğü, kristal türü ve kristal boyutu, uygulanan ışık şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki kirlilik derişimi ortamda bulunan anyon ve katyon derişimi, pH gibi pek çok faktördür. Kristal boyutu ve kristal fazı TiO_2 'in band boşluk enerjisini değiştirir.

İşte bütün bu parametreleri değiştirerek, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek ve sadece toz halinde değil film halinde de uygulamalar yapabilmek için araştırmaların merkezinde nano TiO_2 'in sentezi vardır. Son yıllarda güneş ışınları ile de etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip nano TiO_2 'in sentezi, katalizörün ekonomik değerini artırmakta ve sularda organik kirliliklerin giderim için teknolojik olarak da daha ekonomik bir yol sunmaktadır. Bir yarı iletkenin görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekir. Bu amaçla genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında geçiş grubu elementleri veya ametaller değişik oranlarda ortama ilave edilir. Metal veya ametal ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında (h_{DB+}) veya (e_{IB-})'nin yeniden birleşmesini azaltan, ara yük transferinin yani elektron tutulma hızının artırılmasıdır. Işığın etkisiyle, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektronların, iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve fotokatalitik aktivite artar. Böylece katalizöre uygun derişimlerde metal veya ametal ilave edilmesinin en büyük avantajı, yarı iletkenin ışık apsorpsiyon spektrumunu UV bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (> 400 nm) yayılmasıdır [6].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaları şu başlıklar altında toplamak mümkündür.

➤ Literatür araştırmaları yapıldığında; piyasada ticari (Degussa P25, Hombikat UV-100) olarak satılan TiO_2 'in, yaygın olarak suda süspansiyon haline getirilerek kullanıldığı ve UV ışık altında özellikle tekstil boyar maddelerinin giderildiği çalışmaların yapıldığı görölmektedir.

Bu ticari katalizörlerin yüzey alanlarının 40-60 m²/g aralığında olması, UV ışıqla uyarılabilmesi ve güneş ışığının sadece % 5'ine cevap vermesi gibi dezavantajları vardır [7]. Bu çalışmada ticari TiO₂'yi kullanmak yerine; hem UV bölgede hem de görünür bölgede aktive olabilen nano-TiO₂'in sentezi amaçlandı. Katalizörün band-boşluk (band-gap) enerjisini düşürerek görünür bölgede de aktif olan ve ışık etkisiyle değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların uyarılmasıyla oluşan (h_{DB}⁺)/(e_{IB}) (elektron/boşuk) çiftinin daha kararlı hale gelebilmesi için nano-TiO₂'in sentezi aşamasında kristal yapısına belli oranlarda S katkılanarak (incorporation) reflux yöntemiyle sentezler yapıldı.

Ayrıca ticari TiO₂, sadece süspansiyon halinde kullanılmakta, yüzeylere şeffaf film olarak kaplanması mümkün olamamaktadır. Nano TiO₂'in sentezinde genellikle kalsinasyon işlemi gerektiren sol-jel yöntemi veya hidrotermal yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise düşük sıcaklıkta, temel ve basit laboratuvar cam malzemeleri kullanılarak ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemine gerek kalmaksızın, işlem basamağı çok olmayan reflux yöntemiyle saf nano TiO₂ ve farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO₂ sentezlendi. Ayrıca yüksek sıcaklık gerektiren kalsinasyon işlemi uygulanmadığından şeffaf sollerin hazırlanmasında oldukça önemli olan, katalizör yüzeyindeki polar/apolar fonksiyonel grupların yüzeyde kalması amaçlandı.

Sentezlenen fotokatalizörlerin XRD, XRF, XPS, SEM, EDX, TEM, BET ve tane boyut dağılım ölçümleri yapılarak fiziksel özellikleri karakterize edildi. Bu şekilde sentezlenen katalizörlerin, güneş ışığından da faydalanmayı sağlayacak fotoreaktör sistemlere uygulanması ve ekonomik bir değerinin olması amaçlanmıştır.

➤ Reflux yöntemiyle sentezlenen S katkılı TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi imidazolinon ailesinden bir herbisit olan imazamox üzerinde denendi. Etkin olan S katkı oranı belirlendikten sonra, imazamox'un yıkım koşulları; farklı katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirlilik derişimi, pH, organik matriks ve inorganik matriks içerisindeki yıkım oranları incelendi. Bu çalışmaların tümünde su içerisinde disperse edilen katalizörlü ortamda imazamox'un başlangıç derişimi ve ışınlama ünitesinde fotokatalitik yıkım sonrası kalan derişim, çözelti 0.45 µm filtreden geçirildikten sonra, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Bu çalışmalarla imazamoxun fotokatalitik yıkım koşulları optimize edildi. Çalışmalar sadece dirençli organik kirlilik olarak imazamox'un yer aldığı model çözelti üzerinde yapıldı.

Fakat doğal atık su ortamında dirençli organik kirliliklerin dışında tuzlar, çözünmüş metaller inorganik iyonlar, ve çözünmüş diğer organik moleküller de yer almaktadır. Bu nedenle optimizasyon çalışmaları yapılırken ayrıca organik ve inorganik matriks ortamında imazamoxun fotokatalitik yıkım oranına bakıldı. Model çözelti ortamına doğada en çok bulunan kimyasallar eklenerek çalışmalar yürütülmüştür. Ortamdaki organik ve inorganik maddelerin hidroksil radikallerini tükettikleri çok iyi bilinmektedir ve bu da kirleticilerin yıkım oranını azaltmaktadır. Bu nedenle matriks etkisinin araştırılması ayrıca önemlidir.

➤ Sentezlenen S katkılı nano TiO_2 ile, imazamoxun yıkımı için gerekli katalizör miktarı, ışınlama süresi, pH, kirlilik derişimi ve matriks etkisi gibi parametrelerin optimizasyonu, ışınlama ünitesi (solar-box) içerisinde UV ışık kullanılarak belirlenmiştir. Işınlama kaynağı olarak Xe lamba kullanılmaktadır. Ancak S katkılı nano TiO_2 'in sentezlenmesindeki temel amaç, görünür ışık altında ($> 400 \text{ nm}$) fotokatalitik aktivite gösteren katalizörün sentezidir. Bu nedenle optimizasyon koşullarında, bir cam filtre kullanılarak görünür bölgede S katkılı nano- TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi imazamox üzerinde ayrıca denendi. Sentezlenen katalizör görünür bölgede de oldukça aktif olup, sadece 360 dk olan ışınlama süresi 600 dk'ya kadar uzamıştır.

➤ İmazamox içeren katalizörlü ortamda, belirli sürelerde yapılan ışınlamalardan sonra, yıkım süreci sadece UV-Vis spektrofotometre ile değil, ortamda kalan toplam organik karbon (TOC) içeriğine bakılarak da izlendi. Yıkım sürecinin sadece UV-Vis spektrofotometre ile izlenmesi yeterli değildir. Çünkü zamanla fotokatalitik parçalanmayla oluşan ortam ara ürünleri, ölçümlerin alındığı imazamoxa ait maksimum dalga boyunda absorbans yapmayabilir. Dolayısıyla parçalanmanın derecesi için esas belirleyici olan ışınlamadan sonra ortamda kalan TOC miktarıdır. Bu nedenle belirli sürelerde katalizörlü ortamda yapılan ışınlamalardan sonra TOC ölçümleri yapılarak imazamoxun parçalanma oranı belirlendi.

➤ Literatür çalışmalarında, dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı ve fotokatalitik aktivite daha çok organik karbon ölçümleri üzerinden yapılmıştır. Fakat dirençli organik kirliliğin derişiminde azalma olsa dahi tamamen CO_2 ve H_2O 'ya dönüşme olmayabilir. Bu durumda TOC ölçümleri de yeterli değildir.

Yıkım sürecinin izlenmesi ve ortamda oluşabilecek olası ara ürünlerin belirlenmesi için HPLC ve LC-MS ölçümleri gereklidir. Kromatografik çalışmalarda yıkım süresince oluşan ortam ara ürünlerinin belirlenmesi önemli bir analitik problemidir. Bu nedenle öncelikle HPLC ile kromatografik ayırma koşulları belirlendi. Özellikle oluşan ara ürünlerin çoğunlukla standartlarının olmayışı, yapı aydınlatılmasını ve yıkım yolunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. LC-MS sonuçlarına göre m/z oranlarından ortam ara ürünleri tahmini olarak belirlenmeye çalışıldı.

➤ Literatür çalışmalarına bakıldığında S katkılanarak sentezlenen nano TiO_2 'e ait pek çok çalışma mevcuttur. Ancak bu çalışmaların çoğunda katalizörün aktivitesi çoğunlukla boyar maddeler üzerinde denenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen görünür bölgede aktif ve geniş yüzey alanına sahip S katkılı nano TiO_2 katalizörünün, aktivitesinin pestistleri temsilen imazamox üzerinde belirlenmiş olması oldukça önemlidir. Ayrıca fotokatalitik aktivite literatürde yer aldığı gibi sadece TOC veya UV-Vis spektrofotometre ile değil; TOC, UV-Vis spektrofotometresi ve kromatografik ölçümlerin hepsi kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Her üç metotla ele geçen yıkım sonuçları birbirlerini desteklemekte ve paralel sonuçlar vermektedir.

➤ Sonuç olarak, hem UV hem de görünür bölgede aktivite gösteren nominal %1 gerçekte %0.45 S katkılı, 9.6 nm kristal boyutuna sahip, anataz formunda, 221.3 m^2/g yüzey alanına sahip ve band boşluk enerjisi 3.14 eV olan katalizör, reflux metotla sentezlenmiştir. 5 ppm imazamox içeren çözeltide disperse edildiğinde, UV ışık altında 360 dk'da imazamoxu % 95'den daha fazla bir oranda, görünür ışık altında ise 600 dk'da yaklaşık %95'in üzerinde parçalamaktadır. Buda tez çalışmanın büyük oranda amacına ulaştığını göstermektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

S katkılanmış TiO₂ ile ilgili kaynak özetleri

Bu kısımda son 10 yıl içerisinde, sentezlenen kükürt katkılı TiO₂' in kirlilikler üzerindeki yıkımı ile ilgili makalelere yer verilmiştir.

Priyanka P. Bidaye ve ark., [8] sol-jel yöntemiyle S katkılı TiO₂ sentezlemiş; S kaynağı olarak tiyoüre ve titanyum dioksit kaynağı olarak TiCl₃ kullanmışlardır. Sol-jel işleminden sonra kül fırınında 450° C' de 4-6 saat arasında kalsinasyon işlemi uygulayarak S katkılı TiO₂ sentezlenmiştir. Saf TiO₂ fotokatalizörü ise ortama tiyoüre eklenmeksizin aynı koşullarda sentezlemişlerdir. Sentezlenen tozların karakterizasyonu için XRD, XRF, BET, SEM ve TGA-DTA analizleri yapılmıştır. Sentezlenen saf TiO₂ ve S katkılı TiO₂'in rutil ve anataz fazında kristal boyutlarının 12-14 nm aralığında olduğu XRD analiziyle belirlenmiştir. BET analizi sonucu sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının 42-67 m²/g aralığında olduğu görülmüştür. SEM analiziyle sentezlenen tozların yüzey görüntüsü hakkında bilgi edinilmiştir. DRS analizleri, sentezlenen katalizörlerin band-gap enerjilerinin görünür bölgeye kaydığını göstermek için yapmışlardır. Sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik aktifliği güneş ışığı altında bir boyar madde olan Metilen mavisi üzerinde incelemişlerdir. Anataz ve rutil fazında sentezlenen kükürt katkılı TiO₂ katalizörlerinin, görünür bölgede saf TiO₂'ye göre fotokatalitik aktivitesinin çok daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Wingkei Ho ve ark., [9] hidrotermal yöntemle S katkılı TiO₂ katalizörünü 180° C de 6 saat otoklav'da ısıtılarak işlem uygulayarak sentezlemişlerdir. Titanyum dioksit ve kükürt kaynağı olarak TiS₂ kullanmışlardır. Anataz TiO₂ kristal örgüsü içerisine kükürt'ün, hidrotermal yöntemle etkili bir şekilde girdiği görülmüştür. Başlangıç TiS₂ konsantrasyonu artırıldığında, S katkı içeriği ve görünür bölgedeki absorpsiyonu yükselmiştir. XRD analizi yapılarak fotokatalizörün anataz yapısında olduğu ve kristal boyutunun 6,5-8,2 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. S içeriği XPS analizi yapılarak belirlenirken, HRTEM görüntüsüne bakılarak ortalama kristal boyutunun 6-7 nm aralığında olduğu ve bu sonuçların XRD analiziyle uyumlu olduğu görülmüştür. Sentezlenen S katkılı TiO₂'in fotokatalitik aktifliği, görünür ışık altında 2,5x10⁻⁴ M, 200 ml 4-klorofenol'un çözelti içerisine 0,2 gr katalizör eklenerek denenmiştir.

Sentezlenen tozların karakterizasyonları XRD, SEM ve EDS'le yapılırken fotokatalitik aktifliği için 100 ml 10^{-6} M metil oranj çözeltisi içerisine 50 mg katalizör eklenerek, güneş ışığı altında test edilmiştir. Metil oranjın başlangıç derişimi ve güneş ışığına maruz bırakıldıktan sonraki derişimleri UV-vis spektrometresinde ölçülerek katalizörün aktif olup olmadığına karar vermişlerdir. S katkı TiO_2 'nin fotokatalitik aktifliğinin yüksek olduğu fakat TiS_2 'nin daha yüksek aktiflik gösterdiği görmüşlerdir.

M. Behpour and V. Atouf, [13] S-N katkı TiO_2 ince film ve tozlarını sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Titanyum dioksit kaynağı olarak tetrabütül orto bütanat, S ve N kaynağı olarak tiyoüre kullandılar. Hazırlanan bulk halindeki çözelti 60°C 48 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat 500°C de kül etüvünde kalsinasyon işlemi için bekletildi ve S-N katkı TiO_2 katalizörleri sentezlendi. S-N katkı TiO_2 filmleri, farklı oranlarda tiyoüre/Ti alınarak polietilen glikol çözeltisiyle hazırlandı. S-N katkı TiO_2 'nin karakterizasyonu DRS, XRD ve SEM-EDX analizleriyle yapılmıştır. Katalizörlerin fotokatalitik aktifliğini incelemek için metil oranj çözeltisi kullanıldı. S-N katkı TiO_2 katalizör ince film üzerine kaplanarak güneş ışığı altında 3 saatte metil oranjın %96 oranında yıkıma uğrattığı görülmüştür. S-N katkı TiO_2 katalizör tozlarının ise, güneş ışığı altında 75 dk'da metil oranjı tamamen giderdiğini görmüşlerdir.

L. Szatmary ve ark., [14] sol-jel yöntemiyle S katkı TiO_2 sentezlemişlerdir. Kükürt kaynağı olarak tiyoüre ve titanyum dioksit kaynağı olarak titanyum bütoksit kullanılmışlardır. Hazırlanan çözeltiye kül fırınında $400-700^\circ\text{C}$ aralıklarında 3 saat kalsinasyon işlemi uygulamıştır. Karakterizasyon işlemleri XRD, HR-TEM, DRS ve XPS analizleriyle yapılmıştır. XRD analizi sonucu $400-600^\circ\text{C}$ de sentezlenen katalizörün anataz fazında olduğu ve kristal boyutunun 9 nm olduğu ölçülmüştür. DRS analizi sonucu $400-500^\circ\text{C}$ aralığında sentezlenen katalizörlerin görünür bölgede iyi absorbsiyon gösterdiği görülmüştür. 500°C 'in üstünde kalsinasyon işlemi uygulanarak sentezlenen tozların görünür bölge absorbsiyonunda kademeli olarak azalma olduğu görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik etkinliği, 4-klorofenol çözeltisi üzerinde denenmiştir. 500°C 'de kalsine edilerek sentezlenen S katkı TiO_2 'nin fotokatalitik aktifliğinin en yüksek olduğu görülmüştür.

S. H. Nam ve ark., [15] sol jel yöntemiyle S katkılı TiO₂ sentezlediler. Titanyum dioksit kaynağı olarak Ti(OH)₂O, kükürt kaynağı olarak CS(NH₂)₂ ve ortamı asidik yapmak için HCl'i etanolde çözerek hazırlamışlardır. Kül fırınında 600 °C'de 70 dk kalsinasyon işleminden sonra 50 nm boyutunda S katkılı TiO₂ sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM, EDS, XRD, UV-Vis DRS, FT-IR ve Raman spektroskopisi analizleriyle yapılmıştır. Katalizörün etkinliğini belirlemek için 2,5x10⁻⁵ mol metilen mavisi çözeltisi kullanmışlardır. Sentezlenen %0,56 S katkılı TiO₂ katalizörünün, metilen mavisi çözeltisini 6 saat görünür ışık altında %70 oranında yıkıma uğrattığı görülmüştür. Ticari olarak satılan Degussa P25'le karşılaştırdıklarında; sentezlenen katalizörün çok daha etkin olduğunu belirlemişlerdir.

K. Nishijima ve ark., [16] S ve N katkılı TiO₂ sentezlemişlerdir. Sentez sırasında ortama Fe₂O₃ eklemişler. Sentezlenen tozlar geniş bir dalga boyu aralığında fotokatalitik aktivite göstermiştir. Ortama eklenen Fe₂O₃'ün sulu asetik asit ve gaz fazındaki asetaldehitin oksidasyonunu önemli derece arttırdığı görülmüştür. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu XRD, XPS, BET ve FT-IR analizleriyle yapılmıştır. Fe₂O₃ ile birlikte S-N katkılı TiO₂ katalizörün sulu asetik asit ve gaz fazındaki asetaldehitin parçalanmasına etkisinin, sadece S-N katkılı TiO₂'ye göre 2,8 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

M. Crişan ve ark., [17] sol jel yöntemiyle S katkılı TiO₂ sentezlediler. Kükürt kaynağı olarak tiyoüre ve titanyum dioksit başlangıç maddesi olarak Ti(OC₂H₅)₄ kullandılar. %2-S-TiO₂ ve %5-S-TiO₂ katalizörlerine 300-500°C değişen sıcaklıklarda 1 saat kalsinasyon işlemi uygulayarak, ince film şeklinde kapladılar. Kükürt katkısının etkinliği, kaplama sayısı ve film üzerindeki termal etki incelendi. FT-IR, SE, XRD ve DTA-TG teknikleriyle, filmlerin karakterizasyon analizlerini yaptılar. S katkılı TiO₂ ince filmlerin fotokatalitik etkinliği, sulu çözeltideki klorlu organik bileşiklerin yıkımı için denenmiştir. Anataz yapıda ve kristal boyutu en küçük olan 500°C'de kalsinasyon işlemi uygulanarak hazırlanan %2S katkılı TiO₂ ince film katalizörünün, klorbenzen çözeltisini % 97 oranında giderdiği görülmüştür.

J. Ju ve ark., [18] nano boyutta S-N katkılı TiO₂'yi hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Kül fırınında %3 S-N katkılı TiO₂'yi 500°C de kalsinasyon işlemi yaparak hazırlamıştır.

Işınlanma esnasında aktiviteyi artırmak için ortama oksijen eklenmiştir. Yıkım esnasında 4- klorofenolün derişimi ve oluşan ara ürünleri HPLC ile izlenmiş ve sentezlenen katalizörün, 4-klorofenölü 6 saat görünür ışık altında ışınlanma sonucunda %86 oranında giderdiği belirlenmiştir.

Ho Tian ve ark., [10] hidrotermal yöntemle S katlı TiO_2 katalizörünü 180°C de 20 saat otoklav da ısıtarak sentezlemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak TiCl_4 ve kükürt kaynağı olarak $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ kullanılmıştır. Saf TiO_2 , %0.5, %1 ve %1.5 S içerecek şekilde katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlere XRD analizi yapılarak kristal boyutu ve yapısı hakkında bilgi edinilmiştir. Katalizör içerisindeki kükürt oranı arttıkça anataz/rutil oranını arttığı görülmüştür. TEM analizi yapılarak sentezlenen tozların yüzey görüntüsü hakkında bilgi edinilmiştir. Katalizörlerin fotokatalitik olarak aktifliği, 350 ml 20 ppm derişimdeki metil oranj çözeltisi içerisinde 0,35 gr katalizör eklenerek UV ışık altında 40 dk ışınlanma işlemi uygulanarak test edilmiştir. Kükürt katlı katalizörler, saf TiO_2 den daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. En iyi aktifliği %1,5 S katlı TiO_2 göstermiş ve UV ışık altında 40 dk'da 20 ppm metil oranı %96 oranında giderdiği görülmüştür.

T. Ohno ve ark., [11] sol-jel yöntemiyle S katlı TiO_2 katalizörünü sentezlemiş, Titanyum dioksit kaynağı olarak $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ve kükürt kaynağı olarak tiyöüre kullanmışlardır. Hazırlanan çözeltileri, kül fırınında $400-700^\circ\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklarda ve 3-10 saat değişen zaman aralıklarında ısıtıl işleminden geçirmişlerdir. Sentezledikleri tozları XRD, XPS ve BET analizleriyle karakterize etmişlerdir. 500°C 'de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulanarak hazırlanan S katlı TiO_2 ve Degussa P25 katalizörlerinin fotokatalitik aktifliğini 50 mmol/dm^3 metilen mavisi 5ml içerisinde hazırlanmış 2-Propanol çözeltisi üzerinde denemişlerdir. Çözelti içerisinde adamantane eklenerek çözelti için ayrıca oksijen ihtiyacı sağlanmıştır. Katalizörlerin UV ışık altında fotokatalitik aktifliğinin aynı olduğu, görünür ışık altında ışınlama yapıldığında ise S katlı TiO_2 nin aktifliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

H. Y. He [12] solvotermal yöntemle S katlı TiO_2 ve TiS_2 katalizörleri sentezlemiştir. Titanyum dioksit kaynağı olarak $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ve kükürt kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kullanılarak hazırlanan çözelti, 4 saat 200°C de 40 ml'lik otoklavda sentezlenmiştir.

Titanyum dioksit başlangıç maddesi olarak tetra bütıl ortotitanat ($C_{16}H_{36}O_4Ti$), kükürt kaynağı olarak tiyoüre (CH_4N_2S), flor kaynağı olarak ise florit (NH_4F) kullanmışlardır. Etanolde çözüp hazırladıkları çözeltileri, 20 saat $120^{\circ}C$ çelik otoklavda ısıtıl işlemlerden geçirdikten sonra $350-450-600$ ve $700^{\circ}C$ 'de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulayarak katalizörleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, XPS, FT-IR, Raman, UV-DRS ve HR-TEM analizleriyle yapılmıştır. Katalizörlerin fotokatalitik etkinliği; %0.1 sol katalizör içeren 10 mg/L metil oranj çözeltisi görünür ışık altında ısınlanarak belirlendi. F katkılı TiO_2 katalizörü, metil oranj çözeltilisini 150 dk görünür ışık altında %85 oranında giderirken; S katkılı TiO_2 katalizörü metil oranjın ancak %24,5 oranında gidermiştir. En yüksek fotokatalitik etkinliği, anataz fazında 10-15 nm partikül boyutunda 3 saat $450^{\circ}C$ kalsinasyon işlemiyle hazırlanan F,S katkılı (codoped) TiO_2 'in gösterdiği bulunmuştur.

F. Wei ve ark., [22] saf TiO_2 , S katkılı TiO_2 ve S-N katkılı (codoped) TiO_2 katalizörlerini hidrotermal yöntemle sentezlediler. Titanyum dioksit başlangıç maddesi olarak $Ti(SO_4)_2$, kükürt kaynağı olarak H_2SO_4 , S-N birlikte katkılı TiO_2 sentezi için ise tiyoüre kullanmışlardır. Sulu ortamda hazırlanan çözeltiler $130^{\circ}C$ 'de 20 saat otoklav içerisinde ısıtıl işlem uygulanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, XPS, UV-Vis, FT-IR ve EA ile yapıldı. Katalizörlerin fotokatalitik etkinlikleri 10 mg/L metil oranj sulu çözeltilisinin parçalanması ölçülerek değerlendirildi. Işık kaynağı olarak güneş ışığını kullanmışlardır. S katkılı TiO_2 katalizörünün foto etkinliğinin saf TiO_2 'e göre yüksek olduğu görülmüştür. Metil oranj çözeltilisinin parçalanması üzerine S-N birlikte katkılı TiO_2 katalizörünün çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Y. Wang ve ark., [23] saf TiO_2 , S-katkılı TiO_2 , Bi-katkılı TiO_2 ve Bi-S birlikte katkılı TiO_2 katalizörlerini sol-jel yöntemiyle sentezlediler. Başlangıç maddeleri olarak tetrabütıl titanat, bizmut nitrat penta hidrat ve tiyoüre kullanılmıştır. Başlangıç maddeleri etanolde çözülerek hazırlandıktan sonra, $400-900^{\circ}C$ arasında 4 saat kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörler sentezlendi. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, XPS, UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi ve BET analizleri yapılarak belirlendi. Sentezlenen her bir katalizörün fotokatalitik etkinliği, 20 mg/L indigo carmine çözeltisi üzerinde, görünür ışık altında, 40 dk ısınlama süresi kullanarak denenmiştir.

Hazırlanan katalizörün XRD, TEM, XPS, FT-IR ve UV-Vis DRS analizleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Analizlerde N ve S atomlarının TiO_2 kafesi içine girdiği görülmüştür. Sonuç olarak band-gap daralmış ve optik davranışı değişmiştir. Sentezlenen katalizörün fotokatalitik etkinliği, sulu metil oranj çözeltisi içerisinde katalizör eklenip güneş ışığındaki parçalanması izlenerek yapılmıştır. Görünür ışık altında 6 saat ışınlama sonucu metil oranj çözeltisinin %92 oranında parçalandığı görülmüştür.

K. Nishijima ve ark., [19] N ve S katkılı TiO_2 katalizörlerini, sol-jel yöntemiyle TiO_2 içerisine tiyoüre ekleyerek ve kül fırınında 400°C sıcaklıkta 3 saat kalsinasyon işlemi uygulayarak sentezlemişlerdir. Tozların karakterizasyonu XRD, DRS ve BET analizleriyle yapıldı. Anataz ve rutil fazlarında sentezlenen modifiye katalizörler suyun oksidasyonu için sentezlenmiştir. Anataz fazında modifiye katalizörlerin daha etkin olduğu, dahası görünür ışık altında S katkılı TiO_2 tozların N katkılı TiO_2 tozlarına göre fotokatalitik aktifliğin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Y. Liu ve ark., [20] hidroliz yöntemiyle saf TiO_2 ve %0,4-4 arasında değişen S katkılı TiO_2 katalizörleri sentezlediler. TiO_2 kaynağı olarak TiCl_4 ve S kaynağı olarak NaSO_4 sulu çözeltisi kullandılar. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, TEM, FT-IR, UV-Vis-DRS ve XPS analizleriyle yapıldı. XRD analiziyle, sentezlenen katalizörün kükürt oranı arttıkça yapının anataz fazına kaydığını görmüşlerdir. TEM analiziyle kükürt oranının %0,4 den %4 e doğru arttırdıkça partikül boyutunun 40 nm'den 10 nm azaldığı görülmüştür. FT-IR analizi sülfatın rolünü belirlemek için yapıldı. XPS analiziyle, kükürt eklenmesiyle yüzey özelliklerin değişimi incelenmiştir. UV-Vis-DRS analiziyle, ortama eklenen kükürdün absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırıldığı gözlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerini fotokatalitik etkinliğini incelemek için görünür LED ışık altında metil oranj çözeltisinin parçalanması incelendi. Saf TiO_2 ve Degussa P25 le karşılaştırıldığında; görünür bölgede çok daha aktif olduğu belirlendi. Kükürt katkılı katalizörler arasında en yüksek etkinliği ise, 5 saatte metil oranj çözeltisini tamamen parçalayan %0,8 S katkılı TiO_2 katalizörüdür.

G. Yang ve ark., [21] S katkılı- TiO_2 , F katkılı- TiO_2 ve F-S birlikte katkılı TiO_2 katalizörlerini sentezlemişlerdir.

Giderim oranları Bi-S katkılı TiO₂ için %100, S katkılı TiO₂ için %26, Bi katkılı TiO₂ için %17, degusa P25 için %31 ve saf TiO₂ için %2 olarak görülmüştür. En yüksek fotokatalitik etkinliği 143,9 m²/g yüzey alanına sahip 400 °C’de 4 saat kalsinasyon işlemi uygulanarak hazırlanan Bi-S birlikte katkılı TiO₂ katalizörünün gösterdiği belirtilmiştir.

H. Li ve ark., [24] sol-jel yöntemiyle S katkılı TiO₂ tozlarını sentezlemişlerdir. Ti dioksit kaynağı olarak Ti(OC₄H₉)₄, S kaynağı olarak ise CS₂, etanolde çözüldükten sonra, 250°C’de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra kül etüvünde 400°C’ de 8 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sentezlenen tozların karakterizasyonu XRD, BET, Raman spektroskopisi, TEM ve fotoluminesans spektrumuyla (PLS) yapılmıştır. 50 ml 0,01g/L metilen mavisi çözeltisi içerisine 0,05 gr katalizör eklenip görünür ışık altında ışınlama işlemi uygulanarak, katalizörün fotokatalitik aktivitesi belirlenmiştir. %1,8 S katkılı TiO₂ katalizörünün saf TiO₂ katalizöründen çok daha etkin olduğu ve metilen mavisi çözeltisini %88,6 oranında giderdiği görülmüştür.

B. Naik ve ark., [25] homojen birlikte çöktürme tekniğiyle S-N birlikte katkılı TiO₂ tozunu sentezlemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak TiOSO₄ · xH₂SO₄ xH₂O ve tiyoüre kullanmışlardır. Hazırlanan karışım kül fırınında 500°C’de 3 saat kalsinasyon işleminden geçirilmiştir. Sentezlenen tozların karakterizasyonu XRD, TEM, BET, DRS ve FT-IR analizleriyle yapılmıştır. Katalizörlerin fotokatalitik aktifliği, metil oranj çözeltisi üzerinde ve fenol çözeltisi üzerinde güneş ışığı kullanarak belirlenmiştir. Katalizörün 50 mg/L metil oranj çözeltisini 2 saat güneş ışığı altında %89 oranında parçaladığı görülmüştür. 10⁻⁴ M fenol çözeltisini ise 4 saat güneş ışığını altında yüksek oranda parçalamıştır.

Imazamox ve türevlerine ilişkin kaynak özetleri

İmidazolinon ailesinden bir herbisit olan imazamox yeni bir herbisit türü olduğu için bu kısımda imidazolinon ailesinde bulunan herbisitlerin fotokatalitik yıkımı ile ilgili makalelere yer verilmiştir.

J.C. Garcia ve K. Takashima [26], imidazolinon ailesinden bir herbisit olan imazaquin ticari olarak satılan TiO₂'li (Degussa p25) sulu ortamda disperse ederek fotokatalitik parçalamaya çalışmışlardır. Işın kaynağı, sıcaklık, sonikasyon, pH, hidrojen peroksit, başlangıç imazaquin miktarı ve kataliz miktarı parametrelerini incelemişlerdir. 50x10⁻⁶ M imazaquin çözeltisi içerisine 100 mg katalizör eklenerek çözelti hazırlandı. Işınlanma süresinin bir fonksiyonu olarak nitrat iyonundaki artış ve imazaquindeki azalış HPLC ile izlenmiştir. Imazaquinin parçalanması için en uygun pH 'ın 3 olduğu, ortama eklenen katalizör miktarının 2g/L olduğunu ve optimum ortam sıcaklığının 30⁰C olarak belirlemişlerdir. Çözelti ortamına eklenen hidrojen peroksit'in 10⁻³ mol/L 'ye kadar parçalanma oranını arttırdığını, daha fazla eklendiğinde ise parçalanma oranını düşürdüğünü görmüşlerdir. Güneş ışığıyla herbisit parçalanmasının, bir suni kaynakla yapılandan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

M.E. Madami ve ark., [27] imidazolin sınıfından bir herbisit olan imazethapyr'in kinetik fotodegradasyonunu TiO₂ 'in varlığında araştırdılar. Katalizör olarak ticari adları Degussa P25 ve PC500, TiO₂ katalizörleri kullanılmıştır. Deneyler, imazethapyr'in fotokatalitik degradasyonu üzerine; katalizör miktarı, başlangıç herbisit derişimi ve adsorbsiyon etkileri incelenerek yapılmıştır. 85,8 µm/L imazethapyr sulu çözeltisi sırasıyla 0,6g/L içeren Degussa P25 ve PC500 katalizörleri içerisine eklenerek, 150 dk ışınlanma işlemi uygulandığında elde edilen sonuçlar Degussa P25 katalizörünün PC 500'e göre çok daha aktif olduğunu göstermiştir.

R. R. İshaki ve ark., [28] bir kataliz olarak TiO₂'in sulu suspansiyonunda imazethapyr'in fotokatalitik yıkımını incelemişlerdir. Katalizör miktarı, imazethapyr'in başlangıç derişimi, pH değeri, sıcaklık ve ortama eklenen hidrojen peroksit değerlerini incelemişlerdir. Katalizör miktarını, 50x10⁻⁶ mol/L imazethapyr sulu çözeltisi içinde 1,5 g/L olarak belirlemişlerdir.

Fotokatalitik yıkım için UV ışık altında 125 W'lık civa lambasıyla 4 saat ışınlama uygulamışlardır. Fotokatalitik yıkıma pH etkisini 2-11 arasında incelemişlerdir. En uygun pH 'ın doğal pH (4.4) olduğunu görmüşlerdir. En uygun fotokatalitik koşulların sulu 50×10^{-6} mol/L imazethapyr çözeltisi içerisinde 1,5 g/L TiO_2 katalizörünün doğal pH 'ında 20°C 'de UV ışık altında 4 saat ışınlama ile elde etmişlerdir. Fotokatalitik etkiyi artırması için ortama 5×10^{-3} mol/L hidrojen peroksit eklediklerinde fotokatalitik yıkımın daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir.

M. Harir ve ark., [29] imidazolinon ailesinden bir herbisit olan imazamox'un fotokatalitik yıkımını, TiO_2 ve H_2O_2 içeren sulu ortamda araştırdılar. Katalizör olarak ticari TiO_2 kullanmışlardır. Kataliz miktarı, herbisit derişimi ve pH gibi parametrelerin etkisini herbisit derişimini izleyerek incelemişlerdir. Işınlama kabı olarak 250 ml cam kap, ışık kaynağı olarak Xenon lamba kullanmışlardır. Çalışmalarını 150 klük'te yapmışlardır. Ortam pH'ının 5 olduğu sulu katalizör çözeltisi içerisine 10 mM H_2O_2 ekleyerek hazırlanan imazamox çözeltisinin optimum koşullar olduğunu belirlenmiştir. Homojen sistemlerle heterojen sistemler karşılaştırdıklarında, heterojen kataliz reaksiyonların daha yüksek yıkım gösterdiğini belirlemişlerdir.

Çizelge 2.1. S katkılı TiO₂' e ait literatür özeti

Sentezlenen Katalizör	Karakterizasyon	TiO ₂ ve S kaynağı	Kirlilik	Giderim	Kaynak
Sol-jel Yöntem S-TiO₂ (450°C'de 6 saat kalsinasyon)	XRD (12 nm. Anataz)	TiCl ₃ CH ₄ N ₂ S (Tiyüüre)	Metilen Mavisi (50 ml metilen mavisi çözeltisi içerisinde 0.2 g katalizör)	Güneş ışığında 2 saatte yüksek oranda giderim	8
	BET (67 m ² /g)				
	DRS (3.03 eV)				
	TGA/DTA				
Hidrotermal Yöntem S-TiO₂ (180°C'de 6 saat)	SEM	TiS ₂	2.5x10 ⁻⁴ M 4-klorfenol (200 ml çözeltide 2 g katalizör)	Görünür ışık altında 6 saatte %86 giderim	9
	XRD (8.2 nm. Anataz)				
	XPS				
Hidrotermal Yöntem %1.5 S-TiO₂ (180°C'de 6 saat)	HR-TEM /EDX (6-7 nm)	TiCl ₄ (NH ₄) ₂ S	20 mg/L Metil Oranj (350 ml çözeltide 0.35 g katalizör)	UV ışık altında 40 dk'da %96 giderim	10
	XRD(Anataz/Rutil)				
	TEM (30 nm)				
Sol-jel Yöntem S-TiO₂ (400°C'de 3 saat kalsinasyon)	XRD (Anataz)	Ti(OPri) ₄ CS(NH ₄) ₂	50 mmol/dm ³ Metil oranj (5 ml çözeltide 100mg katalizör)	Görünür ışık altında yüksek oranda giderim	11
	BET (88.8 m ² /g)				
	XPS				
	DRS				
Solvatermal Yöntem S-TiO₂ (200°C'de 4 saat)	XRD (Anataz)	Ti(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ S	10 ⁻⁶ M metil oranj (100 ml çözeltide 50 mg katalizör)	Güneş ışığında yüksek oranda giderim	12
	SEM-EDX (10-70 nm)				
	UV-VİS DRS (2.70 eV)				

Sentezlenen Katalizör	Karakterizasyon	TiO ₂ ve S kaynağı	Kirlilik	Giderim	Kaynak
Sol-jel Yöntem S-N TiO₂(500°C’de 1 saat kalsinasyon)	XRD (34-36 nm. Anataz)	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti CS(NH ₄) ₂	6 mg/L Metil Oranj çözeltisi	Güneş ışığında 75 dk’da tamamen giderim	13
	DRS				
	SEM-EDX (50 nm)				
Sol-jel Yöntem TiS (500°C’de 3 saat kalsinasyon)	XRD (15.5 nm. Anataz)	Titanyum Bütoksit CS(NH ₄) ₂	4-Klorfenol çözeltisi (10 ml çözeltide 10mg katalizör)	UV ışık altında yüksek oranda giderim	14
	XPS				
	DRS (3.18 eV)				
	HRTEM				
Sol-jel Yöntem S-TiO₂ (600°C’de 70 dk kalsinasyon)	XRD (50 nm)	Ti(OH) ₂ O CS(NH ₄) ₂	2.5x10 ⁻⁵ mol Metilen Mavisi çözeltisi (5 ml çözeltide 1mg katalizör)	Görünür bölgede 6 saat’te %70 giderim	15
	SEM				
	EDS				
	FT-IR				
	UV-VİS-DRS (2.56 eV)				
	Raman Spektroskopisi				
Sol-jel Yöntem Fe₂O₃-S-TiO₂	XRD (Anataz)	Ti(OPri) ₄ CS(NH ₄) ₂ Fe ₂ O ₃	0.05mmol/dm ³ Asetik asit çözeltisi (3cm ³ çözeltide 30 mg katalizör)	Görünür ışıktaki Fe ₂ O ₃ -S-TiO ₂ katalizörü S-TiO ₂ katalizöründen 2.8 kat daha fazla etkin olduğu görülmüştür.	16
	XPS				
	BET(126.1 m ² /g)				
	FT-IR				
Sol-jel Yöntem %2S-TiO₂ (500°C’de 1 saat kalsinasyon)	XRD(Anataz)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ CS(NH ₄) ₂	Klorbenzen	UV ışık altında 1 saatte %97 giderim	17
	DTA-TG				
	SE				
	FT-IR				

Sentezlenen Katalizör	Karakterizasyon	TiO ₂ ve S kaynağı	Kirlilik	Giderim	Kaynak
Hidrotermal Yöntem %3 N-S-TiO₂ (500°C'de 3 saat kalsinasyon)	XRD (7 nm. Anataz) TEM (20 nm) XPS FT-IR UV-Vis DRS	Ti(SO ₄) ₂ CS(NH ₄) ₂	10 mg/L Metil Oranj çözeltilisi (400 ml çözeltide 0.4 g katalizör)	Görünür ışık altında 6 saat ışınlanma sonucu metil oranj çözeltilisinde %92 oranında giderim	18
Sol-jel Yöntem S-TiO₂ (400°C'de 3 saat kalsinasyon)	XRD (Anataz) DRS (2.58 eV) BET (120 m ² /g)	TiO ₂ CS(NH ₄) ₂	Suyun oksidasyonu	Görünür ışık altında 12 saatte neredeyse tamamen giderim	19
Reflux Hidroliz Yöntemi %0.8 S-TiO₂	XRD(Anataz-Rutil) TEM(10-15 nm) FT-IR DRS XPS	TiCl ₄ NaSO ₄	20 mg/L Metil Oranj çözeltilisi (100 ml çözeltide 0.08 g katalizör)	Görünür ışık altında tamamen giderim	20
Sol-jel Yöntem S-TiO₂, S-F-TiO₂ (450°C'de 3 saat kalsinasyon)	XRD(Anataz) XPS FT-IR Raman DRS(3.06eV) HR-TEM(10-15 nm)	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti CS(NH ₄) ₂ NH ₄ F	10 mg/L Metil Oranj çözeltilisi (150 ml çözeltide 150 mg katalizör)	Görünür ışık altında 150 dk'da tamamen giderim	21

Sentezlenen Katalizör	Karakterizasyon	TiO ₂ ve S kaynağı	Kirlilik	Giderim	Kaynak
Hidrotermal Yöntem S-TiO₂. S-N-TiO₂ (130°C'de 20 saat)	XRD(12.9nm)	Ti(SO ₄) ₂ H ₂ SO ₄ CS(NH ₄) ₂	10 mg/L Metil Oranj çözeltisi	Görünür ışık altında yüksek oranda giderim	22
	XPS				
	DRS				
	FT-IR				
	EA				
Sol-jel Yöntem S-TiO₂. Bi-S-TiO₂ (400°C'de 4 saat kalsinasyon)	XRD (Anataz)	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti Bi(NO ₃) ₃ x 5H ₂ O CS(NH ₄) ₂	20 mg/L İndigo carmine çözeltisi (100 ml çözeltide 0.1g katalizör)	Görünür ışık altında 40 dk'da tamamen giderim	23
	XPS				
	DRS				
	IR				
	BET (75.8 -143.9 m ² /g)				
Sol-jel Yöntem %1.8 S-TiO₂ (400°C'de 8 saat kalsinasyon)	XRD(25nm. Anataz)	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ CS ₂	0.01g/l Metilen Mavisi çözeltisi (50 ml çözeltide 0.05 g katalizör)	Görünür ışık altında 3 saat ışınlanma sonucu %88.6 giderim	24
	TEM				
	DRS(2.6eV)				
	Raman Spektroskopisi				
	BET(104 m ² /g)				
Birlikte Çöktürme Yöntemi S-N TiO₂ (500°C'de 3 saat kalsinasyon)	XRD (5.2 nm. Anataz)	TiOSO ₄ · xH ₂ SO ₄ · xH ₂ O CS(NH ₄) ₂	50 mg/L metil oranj çözeltisi (50 ml çözeltide 50 mg katalizör) 10 ⁻⁴ M Fenol çözeltisi (40 ml çözeltide 100 mg katalizör)	Görünür ışık altında 2 saatte %89 giderim (Metil oranj çözeltisi için) Görünür ışık altında 4 saatte yüksek giderim (Fenol çözeltisi için)	25
	BET (143 m ² /g)				
	DRS (2.4eV)				
	TEM				
	FT-IR				

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1.Dirençli Organik Kirleticiler

Bilim adamları ikinci dünya savaşından sonra bazı organik kirliliklerin hava, toprak ve su tarafından taşınıp doğada uzun süre kalarak insan sağlığı ve çevreye zarar verebilecek seviyelerde olduğunun farkına vardılar. Bu kirlilikler, hayvan ve insanlarda kronik toksik etki gösteren ve çevreye karşı dirençli olan bir grup organik kimyasallardır. Bu kimyasallar, biraz da uçucu olduklarından çevreye çeşitli yollarla kolayca yayılmaktadır. Fotolitik, kimyasal ya da biyolojik parçalanmalara karşı oldukça direnç gösterdiklerinden bu kirliliklere, dirençli organik kirlilikler (POPs) denilmiştir [30-37]. İnsanlar POPs' e su ve toprak yoluyla çok az maruz kalırken, tükettikleri gıdalar yoluyla daha fazla maruz kalmaktadırlar [30]. POPs isteyerek ya da istemeyerek sürekli doğaya yayılmakta, insanların endokrin sistemini etkileyerek toksik etkiye sebep olmaktadır. POPs kullanıldıkları yerleri etkiledikleri gibi atmosfere yayılarak çok uzaklarda dahi etkilerini göstermektedirler [31].

İnsanların, POPs' den kaynaklı gelebilecek tehlikelere karşı ilk endişesi 1960'ların başlarında başladı. 1960-70 yılları boyunca gerek halk sağlığını korumak ve gerekse yetiştirilen ürünleri korumak için geniş şekilde çalışmalar başlatıldı. 1970-80'li yıllarda heksaklorobenzen (HCB), heksakloro siloksan (HCH) ve dikloro difeniltrikloroetan (DDT) gibi bileşikler çok yaygın olarak kullanılan pestisitler olmasına rağmen günümüzde bu pestisitlerin kullanımı yasaklandı veya ülkelerin çoğunda sınırlamaya gidildi [31].

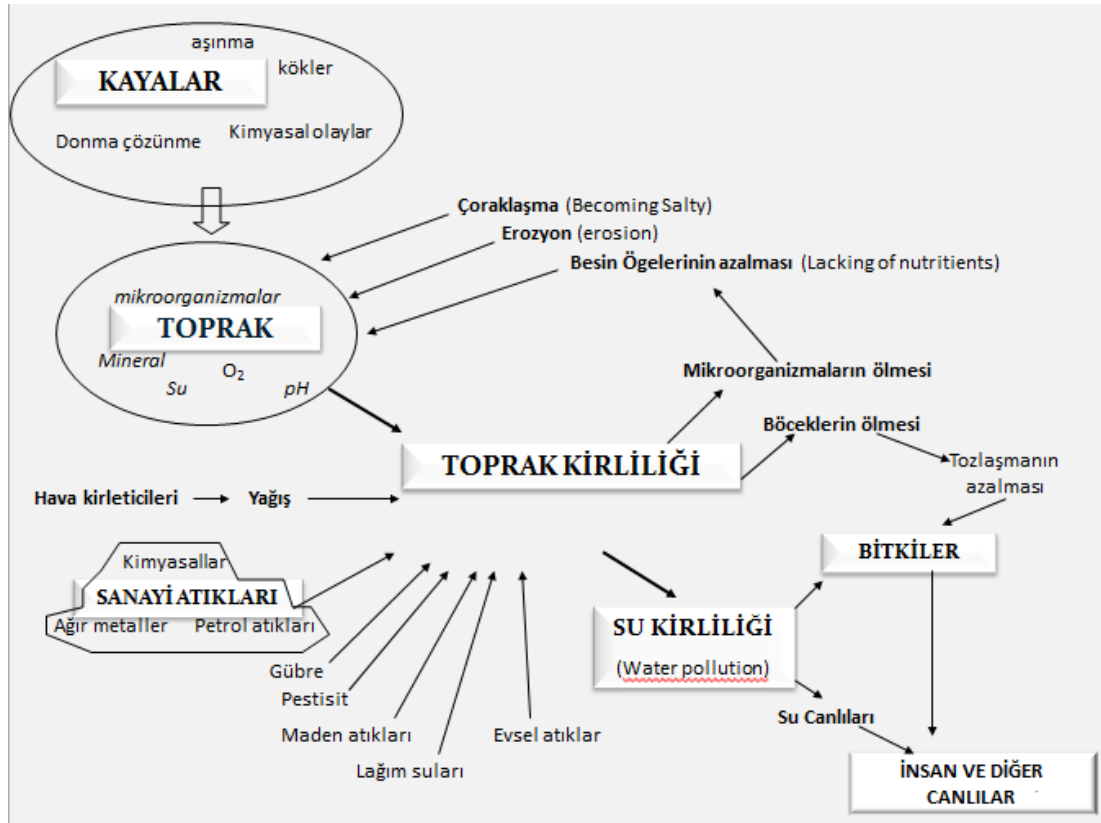
2001 yılında İsviçre'nin Stockholm şehrinde 92 ülkenin katılımıyla insan ve çevre sağlığını POPs'den korumayı amaçlayan Stockholm komisyonu kurulmuştur. Stockholm sözleşmesinde temel amaç; POPs'in kullanılmasına, üretimine, ithalat ve ihracatına yasaklama veya sınırlama getirmektedir. Sözleşme, POPs'in üretiminden giderimine kadar tüm süreçler ve yan ürün olarak üretilen POPs'le ilgili çeşitli düzenlemeler getirmektedir. Sözleşme aynı zamanda, yeni POPs'in geliştirilmesinin önlenmesi ve gelecekte diğer POPs'in de sözleşmeye dahil edilebilmesi hususlarını hükme bağlamaktadır. 2001 yılında "kirli düzine" ismiyle anılan 12 POPs belirlenerek bu kimyasalların etkisini yok etmek veya azaltmak için anlaşma imzalandı [32,33]. İnsan ve çevreyi korumak amacıyla Stockholm komisyonu, toplantılar yapmış ve katılımcı ülke sayısını 171'e çıkarmıştır.

2011 yılında 12 olarak belirlenen POPs bileşiklerini, 22 POPs olarak güncellemişlerdir. Bu kirlilikler; aldrin, klordan, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorinat bifeniller, dioksinler, furanlar, klordekon, heksabromobifenil (HBB), pentaklorobenzen (PeCB), linden (HCH), alfa heksaklorosikloheksan (α -HCH), beta heksaklorosikloheksan (β -HCH), tetrabromodifenileter ve pentabromodifenileter, heksabromobifenileter ve heptabromobifenileter, perflorooktan sülfonik asit (PFOA) ve tuzları ve perflorooktan sülfonil florit (PFOS), endosülfan'dır [32].

3.1.1. Dirençli Organik Kirliliklerin Kaynakları

Kırsal alanda çıkan yangınlar ve volkanların aktiviteleri dioksin ve dibenzo furanlar için doğal kaynaklardır. Enerji santralleri, ısıtma istasyonları, çöplükler, tarımda kullanılan pestisitler ve çöp yakma tesisleri gibi sayısız endüstriyel kaynaklardan atmosfere POPs yayılmaktadır. POPs içeren diğer kaynaklar; PCB'leri içeren atıklar, farklı kimyasallardan kaynaklanan yanmalar, orman yangınları ve yanma sonucu oluşabilen istenmeyen ürünler olabilmektedir. Organoklor pestisit birikintileri, kül birikintileri, plastik/tehlikeli atıklar, lağım atıkları, medikal atıkları, zehirli maddeler, yerel yakım yerleri, geri dönüşüm işlemleri, çöp dökülen yerler, kömür yanması ve ham petrol kullanımı gibi farklı aktivitelerden de POPs oluşmaktadır [31].

Çeşitli yollarla parçalanan atıklar atmosfere yayılırlar ve en büyük kirlilikler, nehirlerdeki atıklarla birleşerek deniz ve okyanuslarda oluşur. Bu bir döngü şeklinde devam eder. Şekil 3.1. dayanıklı organik kirleticilerin ekosisteme etkilerini göstermektedir.



Şekil 3.1. Dayanıklı organik kirleticilerin ekosisteme etkileri.

3.2. Pestisitler

Pestisitler, zararlı ya da istenmeyen türleri kontrol altına almak için tarım alanında kullanılan kimyasallardır. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabani otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroorganizmalar olabilir. Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insanlar ve diğer canlılar için potansiyel toksisitelerinden dolayı sorunlara neden olabilmektedir [38-40].

Pestisitler; kimyasal yapılarına, bileşimindeki etkili madde grubuna ve etkilemiş olduğu yapılara göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir [38]. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre pestisitler;

➤ *Böcekleri öldürenler (İnsektisidler)*

Organik fosfor bileşikleri, bakteriler, karbamatlar, sentetik piretroidler, benzoyl üreler ve klorlanmış hidrokarbonlulardır.

➤ **Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)**

Halojenliler, amin ve hidrazin türevleri, dinitrofenol ve esterler, kükürtlüler ve organik kalaylılardır.

➤ **Kış Mücadele İlaçları ve yazlık yağlar**

➤ **Fumigantlar, nematisitler ve toprak fumigantları**

➤ **Rodentisit ve mollusisitler**

➤ **Mantarları öldürenler (Fungusitler)**

Bakırlılar, dikarboksimidler, dithiokarbamatlar, kalaylılar, kükürtlüler, nitro bileşikler, amin ve amidler, benzimidazoller, morfolinler, pirimidinler, imidazoller ve triazoller bu gruba girerler.

➤ **Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)**

Phonoksi bileşikler, karbamatlar, üre bileşikleri, sülfoni üreler, anilinler, amidler, benzoik asitler, pikolinik asitler, organik halojen asitler, diazinler, triazinler, benzoitriller, siklohekzonlar, imidazolinonlar, triazoller, oxadiazoller ve aminofosfonatlardır.

Tarımla uğraşan insanlar, yabancı otları da içeren farklı zararlıları kontrol etmesini sağlayan kimyasalları kullanmaktadırlar. Farklı türden pestisitlerin, tarımsal alanda çok yaygın olarak kullanılması tarım gelirlerini artırmakta ve kaliteli üretim sağlamaktadır. Tarımsal ürünlerde meydana gelen çeşitli tipteki dayanıklılıklar sonucunda pestisitlerin etkinliğindeki azalmayı aşmak için daha yüksek dozlarda uygulama gerekmekte, bu da hem maliyetin artması ve ürün veriminde azalmalara yol açmakta, hem de üründe ve çevrede kalıntı miktarının ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır [39,41].

Herbisitler, tarım ürünlerindeki verimi düşüren yabancı otlarla mücadele için en çok kullanılan pestisit çeşididir. Pestisitler sadece tarım alanlarında değil; tarımsal üretim, bahçecilik, balık yetiştiriciliği, ormancılık, süs amaçlı bölgelerde (parklar, bahçeler, oyun alanları), tütsüleme ve kereste korumacılığı, endüstriyel böcek kontrolü, inşaat (duvar kağıdı yapıştırıcıları, boyalar, sıvacılık vb), ev ve bahçeler, deniz böcek kontrolü, sucül böcek kontrolü, gıda saklanması, hayvancılık, toplum hijyeni, böcek kontrolü ve beşeri ilaç olarak kullanılmaktadırlar [39].

3.2.1. Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkisi

Günümüzde pestisitler çok fazla kullanım alanı bulmaktadır. Ticari kar payı ve kaliteli ürün üretiminde çok fazla getirisi olsa da, kullanılan pestisitlerin kontrol edilmeden ve bilinçsizce kullanılması yaşanan çevreyi ve insanları olumsuz etkilemektedir. Pestisitlerin kullanım miktarı ile ilgili sorunlar hala devam etmektedir. Tartışmanın temel sebebi kabul edilebilir riskin ne kadar olduğudur. Bu sorunun cevabı bilim adamları tarafından tam olarak sağlanamamıştır. Bilimsel toplum tarafından yapılan “bu riski nasıl minimize ederiz” sorusuna cevap vermek olmuştur. Bilim insanları pestisitlerin üretiminden çok biyolojik etkileriyle ilgilenmişlerdir. Pestisitlere; sindirimle, solunumla, göz veya deri yoluyla maruz kalırız. Pestisitler genellikle yağda ve suda çözünürler ve insan derisiyle etkileştiğinde hemen absorbe olurlar. 5µm çapında çok küçük parçacıkların ciğerlere, buhar ve aerosol formunda oldukça etkili bir şekilde absorbe olduğu görülmüştür [42].

Kullanılan pestisitlere güvenli seviyenin üzerinde maruz kalındığında, insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Özellikle tarım işçileri, pestisitleri tarımsal alana uygularken doğrudan maruz kalmakta, ya da tüketiciler gibi gıdalarda eser düzeydeki kalıntılardan dolayı etkilenmektedirler [39].

Pestisitlerin akut toksik etkisi bilinmesine rağmen kronik ve uzun dönemdeki etkisi çok fazla dikkate alınmamaktadır. Bilim adamları bazı pestisitlerin mekanizmaları için endokrin bozucu olduğu ile ilgili hipotezler sunmuşlardır. Dahası bilim adamları, pestisit uygulanmış tarım ürünlerinin güneş ışığı etkisiyle ürünün genetik yapısını değişime uğratarak insan sağlığını etkilediğini öne sürmektedirler [38].

3.2.2. Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkisi

Tarımsal alanlar başta olmak üzere çeşitli alanlarda uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçerek dönüşüme uğrarlar. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, formülasyon tipi, uygulama şekli, fiziksel özellikleri, iklim ve tarımsal koşullar etkilemektedir [39].

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalır. Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınarak yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir. Toprağa geçen pestisitler, güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal yıkıma; bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik yıkıma uğrarlar. Toprak içine geçmiş pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınarak buradan havaya karışırlar [43].

3.3. İmidazolinon Ailesinden Bir Herbisit Olarak İmazamox

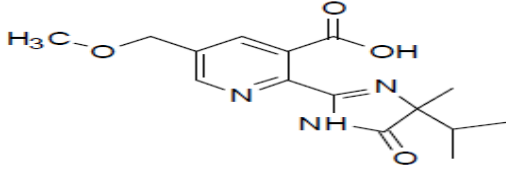
Amerika Birleşik Devletleri siyanamid komisyonu, ilk olarak 1995'te imazamox'u Avrupa'da tanıttı. İmazamox; soya fasulyesi, bezelye, yonca, fasulye, mısır ve yer fıstığı gibi besinlerin yetiştirilmesi sırasında, yabancı otlarla mücadele için yaygın olarak kullanılan herbisittir. İlk olarak fasulyelerde kullanılmasına rağmen, dünya genelinde 15 farklı tohumda kullanılmaktadır. 2004 yılında imazamox'un insan ve çevre üzerindeki etkileri araştırılmaya başlandı ve 2008 yılında kullanımına sınırlama getirildi [44].

İmazamox bir imidazolin herbisitidir. Üç zincirli izoleusin ve valin amino asitin sentezlenmesini önler. Bunu da asetolaktat sentez (ALS) enziminin inhibe edilmesiyle yapar. ALS eksikliği insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde toksik etki göstermesine neden olur [45].

3.3.1. İmazamox'un Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

İmazamox toprağa uygulandığında yavaşça toprağın yapısını bozar. Yapılan çalışmalar farklı bölgelerde toprağa karışma süresinin farklılık gösterdiği görülmüştür. Uzmanlar, suda çözülerek toprağa verilen imazamox'un toprak üzerine yıkıcı bir etkisi olmayacağını ancak toprak üzerine serpilerek uygulama yapıldığında yıkıcı etkisini gösterdiğini belirtmişlerdir [44].

Çizelge 3.1. İmazamox ile ilgili genel bilgiler

Yaygın İsmi	Imazamox
Kimyasal ismi (IUPAC)	(RS)-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methoxymethylnicotinic acid
Kimyasal ismi (CA)	2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-(methoxymethyl)- 3-pyridinecarboxylic acid
Katalog No	114311-32-9
Molekül formülü	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Molekül kütlesi	305.3
Erime noktası	165.5-167.2°C
Sudaki çözünürlüğü	4160 ppm (saf suda 20° C' de)
Farklı organik çözücülerde çözünürlüğü (g/100ml)	heksan 0.0007, metanol 6.75, asetonitril 1.90, toluen 0.22, aceton 3.09, diklormetan 21.8, etil asetat 1.05
Kimyasal Tipi	Herbisit
Kimyasal ailesi	Imidazolinon
Yapısal formülü	

Sedimentte imazamox'un yarı ömrü 15-130 gün olduğu bilinmektedir. Suda kolay çözünür ve organik maddelere bağlanmaz. Anaerobik koşullarda dayanıklıdır.

İmazamox'un 25°C' de buhar basıncı 1.33×10^{-5} Pa'dır. Imazamox'un sulu halinin uçucu olmayacağı buhar basıncından açıktır, ancak solunsa bile kısmen toksik değildir.

Sulu çevrede, fotokatalitik parçalanma ve seyrelme imazamox kaybının başlıca nedenidir. Ancak anahtar neden fotoliz (ışıkla bozunma) dir. Işık altında bozunur. Bozunma mikrobiyal etki ile arttırılır. Suyun derinliği, temizliği ve iklim koşulları gibi faktörler fotolitik parçalanmayı etkileyebilir.

Laboratuvar testleri ve saha araştırmaları suyun temizliğine göre imazamox yarı ömrünün 5-15 gün arasında değiştirdiğini göstermiştir. Işık olmaksızın imazamox anaerobik ortamda stabildir yarı ömrü 2 yıldan fazladır.

evre koruma ajansı (EPA) imazamox'un da içinde olduğu pestisit ailesinin potansiyel su kirleticisi olduğunu tanımlamıştır. Çünkü imazamox suda iyi çözünür, bu yönüyle suyun kirlenmesine sebep olur.

İmazamox geniş bir aralıkta bitkilerin kontrol edilmesini sağlar ama etkinliği bitkinin büyüme evresi ve kullanılan miktara bağlıdır. Bitkinin büyüme sezonunda herhangi bir zamanda kullanılabilir. En iyi sonuç için bitkinin aktif büyüme çağının başında kullanılmalıdır [44].

Çizelge 3.2. Türk gıda kodeksine göre imidazolinon ailesine ait pestisitlerin Türkiye' de, gıdalarda izin verilen maksimum kalıntı limitleri (MRL) (Resmi Gazete 03.01.2013)

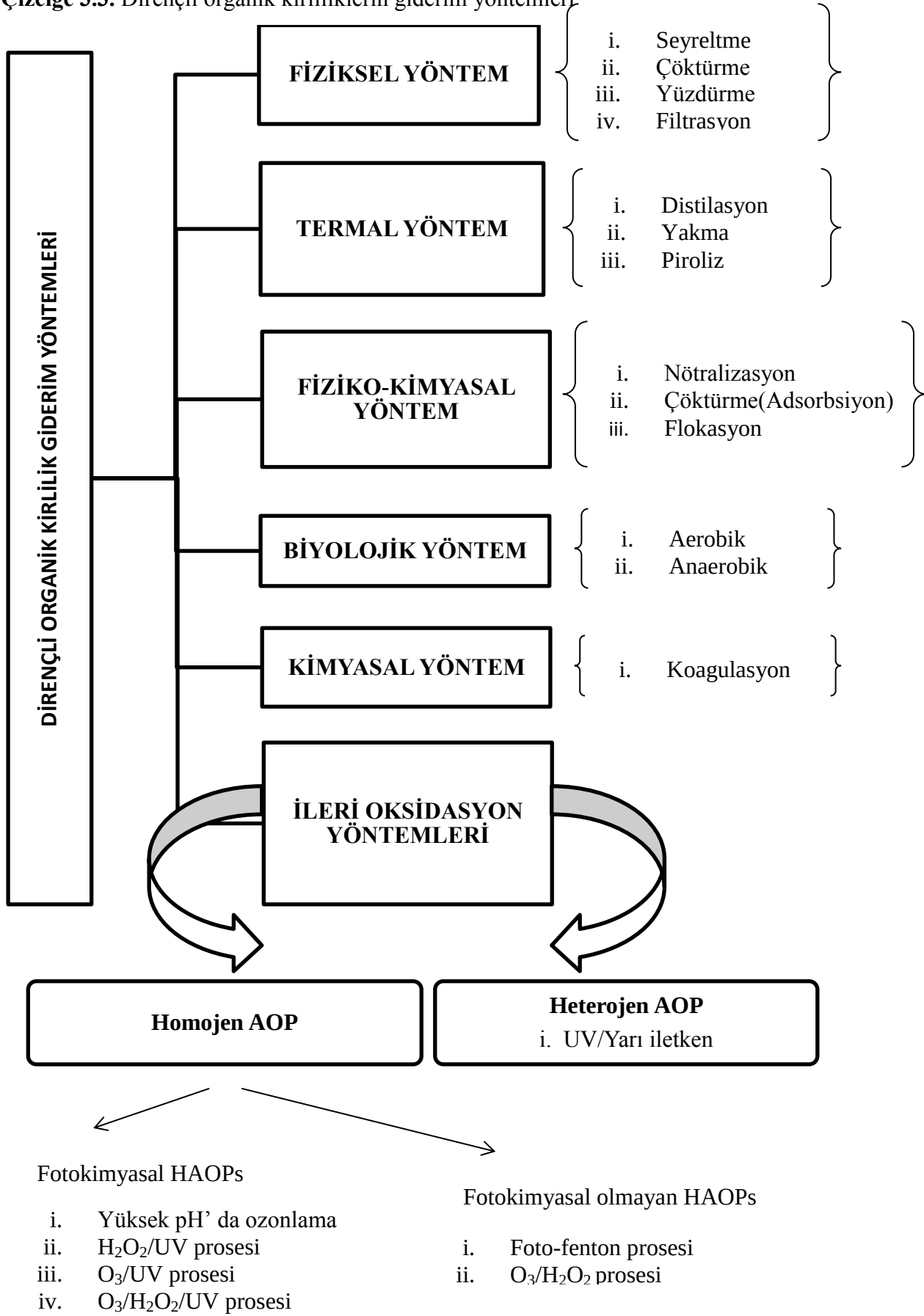
Herbisit İsmi	MRL' nin uygulanacağı ürün ve ürün grupları	Maksimum Kalıntı Limiti (mg/kg)
İmazamox	Fasülye (Kabuklu)	0,05*
	Bezelye (Kabuklu)	0,05*
	Yer Fıstığı (Kabuklu)	0,05*
	Ayiceği	0,05*
	Soya Fasülyesi	0,05*
İmazethapyr	Mercimek	0,01*
	Nohut	0,01*
İmazapic	Mercimek	0,01*
	Ayiceği	0,01*
İmazalil	Turunçgiller	5
	Sofralık ve şaraplık zm	0,05*
	Domates	0,5
	Biber	0,05*
	Patlıcan	0,05*
	Asma Yapağı	0,05*

* Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limit

3.4. Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri

Endüstri devriminden sonra hızla gelişen teknoloji insan yaşamını kolaylaştırırsa da insan sağlığı ve evre için önemli tehdit oluşturmuştur. Yüksek teknoloji endüstrisi ve endüstriyel yapıların çeşitliliğinden dolayı her yıl 300'den fazla yeni malzeme sentezlenmekte ve doğada 38000'den fazla kimyasal bulunmaktadır.

Çizelge 3.3. Dirençli organik kirliliklerin giderim yöntemleri



Bu dayanıklı organik kirleticilerin giderilmesi veya bozunması için çeşitli fiziksel, biyolojik veya kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Çizelge 3.3’de bu yöntemlere ait genel bir şema verilmiştir [46].

Sanayinin gelişmesi ve uluslararası boyutlarının genişlemesiyle her geçen gün daha fazla kirlenmektedir. Endüstrilerden yayılan organik bileşikler, toksik pestisitler ve gübre yayılımı, nehir ve içme sularının kirlenmesine yol açmaktadır. Bu da dünyanın her yerinde kirliliğin artmasına yol açmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan yada farklılaşan kimyasallardan kaynaklanan ve geniş alandaki su kirlilikleri doğal temizleme döngüsüyle çözümlenememektedir [46].

Suda bulunan biyolojik olmayan organik kirlilikleri, biyolojik tekniklerle tamamen parçalamak zordur. Ayrıca birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Askıda kalan kirlilikleri uzaklaştırmak için bir işlem daha gereklidir. Bu işlem bir polimer çökelti yada bir inorganik çökelti eklendikten sonra askıdaki katıların çöktürülerek toplanması olan topaklanma ve çöktürme tekniğidir [46].

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon tekniklerinde (AOP), amaç organik kirliliği CO_2 ve H_2O ’ya indirgemektir. AOP; verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. AOP, tipik kimyasal arıtma teknikleriyle karşılaştırıldığında yüksek yükseltgenme gücü sağlayan bir dizi teknoloji kullanıldığından kirliliklerin gideriminde daha etkin bir tekniktir. Ayrıca atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında uygulanan bir teknik olduğundan ekonomiktir. Sudaki zararlı organik kirlilikleri parçalamak ve yükseltgenme süresince güçlü bir yükseltgeyici olan $\text{OH}^\bullet$ radikali üretir. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyicidirler [47].

AOP' de kullanılan teknikler;

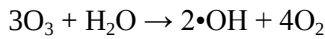
- 1) Ozonun kullanıldığı teknikler,
- 2) Elektrokimyasal aktivitede kullanılan fenton teknolojisi,
- 3) Elektromanyetik ışık, mikrodalga ve ultrasonik gibi dış enerji kullanılarak doğrudan suyu parçalamak,
- 4) Yarı iletken metal oksitlerinin katalitik aktifliğinde kullanılan fotokimyasal teknikler [46].

3.5. Homojen İleri Oksidasyon Teknikleri

3.5.1. Ozonlama

AOP'de, ozon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte ozon gazı doğrudan kirlilik içeren suya eklenir. Bu yöntemde ozonun parçalanmasıyla oluşan OH[•] radikalleri ve ozon doğrudan organik kirliliklerle reaksiyona girmekte ve kirlilikleri yükseltgeyerek parçalamaktadır. Diğer taraftan ozonun parçalama mekanizması organik kirliliklerin özelliklerine de bağlıdır. Bu yüzden kirli sudaki organik kirlilikler ozonun parçalanmasını durdurabilir veya daha da hızlandırabilir [48].

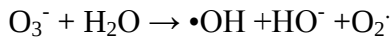
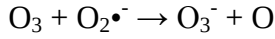
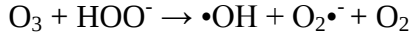
2,07 V yükseltgeme potansiyeliyle en güçlü yükseltgeyicilerden biri olarak ozon sadece renk ve koku gidermez aynı zamanda biyo parçalanabilir molekülleri, daha küçük parçalara dönüştürebilir. Ozonlanmış suyun diğer yükseltgeyici yöntemlerle karşılaştırıldığında çoğu organizma için zararsız ve kirlilikleri parçalamada etkilidir. Suyun pH'ı arttıkça ozonun parçalanma oranı artar. Ozonlama su içerisindeki organik bileşikler parçalamada, yosunları, kokuları ve bakterileri dezenfekte etmede içme sularında yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat yüksek enerji gerektiğinden dolayı atıksu arıtma uygulamaları için sınırlıdır. Yükseltgenme gücünün yüksek ve tehlikeli ürün içermemesinden dolayı ozon, geleneksel yöntemlerden önce bir ön arıtma tekniği olarak kullanılmaktadır [49].



3.5.2. H₂O₂/UV prosesi

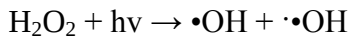
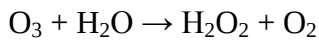
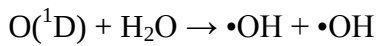
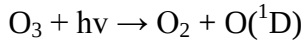
Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyicidir. UV ışık, H₂O₂ radikallerinin yıkımını kolaylaştırarak OH[•], HO₂[•] ve O₂[•] radikallerinin oluşumunu hızlandırır. Oluşan radikaller ortamda bulunan kompleks kirliliklere saldırarak kimyasal yapılarını yıkıma uğratar.

H₂O₂/UV prosesinin kirlilikleri parçalama mekanizması organik kirliliklerin özelliklerine de bağlıdır. Oksidantın optimum miktarı, sıcaklık, pH, çözeltinin ışık geçirgenliği (renkli yada bulanık olması), yüzey sularındaki mevcut organik maddeler, çözölmüş inorganik yapılar (karbonat, demir gibi) veya kirlilik derişimi ve tipini içeren değişkenler H₂O₂/UV prosesinin etkinliğini etkileyebilir [49].



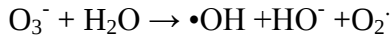
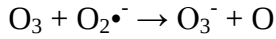
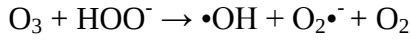
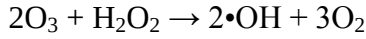
3.5.3. O₃/UV prosesi

Fotolitik ozonlama sudaki toksik ve dayanıklı organik kirlilikleri yıkmak ve yükseltgemek için etkili bir yöntemdir. Atık suları arıtmak içinde önemli bir potansiyeldir. Ozonun parçalama katsayısı 253.7 nm de 3300 M⁻¹cm⁻¹ dir. Ozonla etkileşen sulu sisteme UV ışık uygulandığında ozonun yıkım oranı hidrojen peroksitin yıkım oranından 1000 kat daha yüksek olmaktadır. O₃/UV prosesi, sadece ozonlama yada UV fotoliziyle organik kirlilikleri parçalamada çok daha etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir [48].



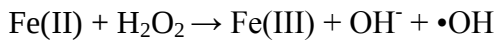
3.5.4. O₃/ H₂O₂ ve O₃/ H₂O₂/UV prosesi

Sudaki kirliliklerin gideriminde ozonlama işlemine ek olarak ortama H₂O₂ eklendiğinde ortamda oluşan OH⁻ radikallerinin sayısı artar. Ortamdaki radikallerin artması su içerisindeki kirlilikleri yıkımı arttıracaktır. Ortama UV ışık uygulandığında hidroksil radikallerinin daha hızlı oluşması sudaki kirliliğin daha hızlı giderilmesini sağlayacaktır [50].



3.5.5. Foto-Fenton prosesi

Fenton reaksiyonlarının kullanıldığı Fenton yükseltgenme teknikleri Fe^{2+} ve H_2O_2 karışımından $\text{OH}^\bullet$ radikali üretilen bir yöntemdir. Işınlama olmaksızın sıvı fazda Fe^{2+} tarafından H_2O_2 parçalanabilir. Bu durumda ışık uygulandığında H_2O_2 'in parçalanmasını hızlandırır. Demir ve demir iyonlarından dolayı hızlı $\text{OH}^\bullet$ üretilir. Bu reaksiyon UV ve görünür ışık altında gerçekleşebilir. Başlangıçta eklenen Fe^{2+} tamamen tükendiğinde $\text{OH}^\bullet$ üretim oranı düşer. Ek olarak Fenton yükseltgenme reaksiyonları sadece asidik şartlarda ($\text{pH} < 4$) uygulanabilir. pH ayarlamak için asit/baz eklemek maliyeti arttırdığından bu tekniğin dezavantajıdır [46].



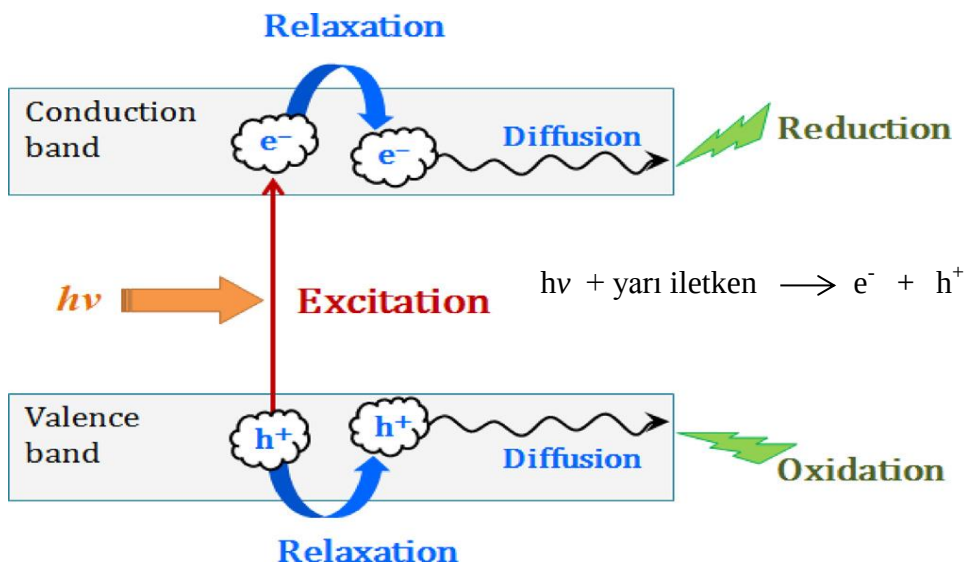
3.6. Heterojen İleri Oksidasyon Teknikleri

Heterojen fotokatalitik yıkım, suda bulunan organik kirleticilerin yıkımı için yarı iletkenlerin ve UV yada görünür ışığın bir arada kullanıldığı bir işlemdir. Heterojen fotokatalitik yıkım, organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Heterojen ileri oksidasyon tekniğinin avantajları;

- ✓ Reaksiyon için gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılanır,
- ✓ Katalizörün ışıkla uyarılması için gereken enerji güneşten karşılanabilir,
- ✓ Fotokatalitik yıkım ortam sıcaklığında ve herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleşir,
- ✓ Oksidasyon tam olarak gerçekleştiğinde, ortamda CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik türler oluşur,
- ✓ Katalizörler nispeten ucuzdur, aralarında toksik olmayanlar ve yeniden kullanılabilenler vardır [51].

3.6.1. Heterojen katalizörlerin genel özellikleri

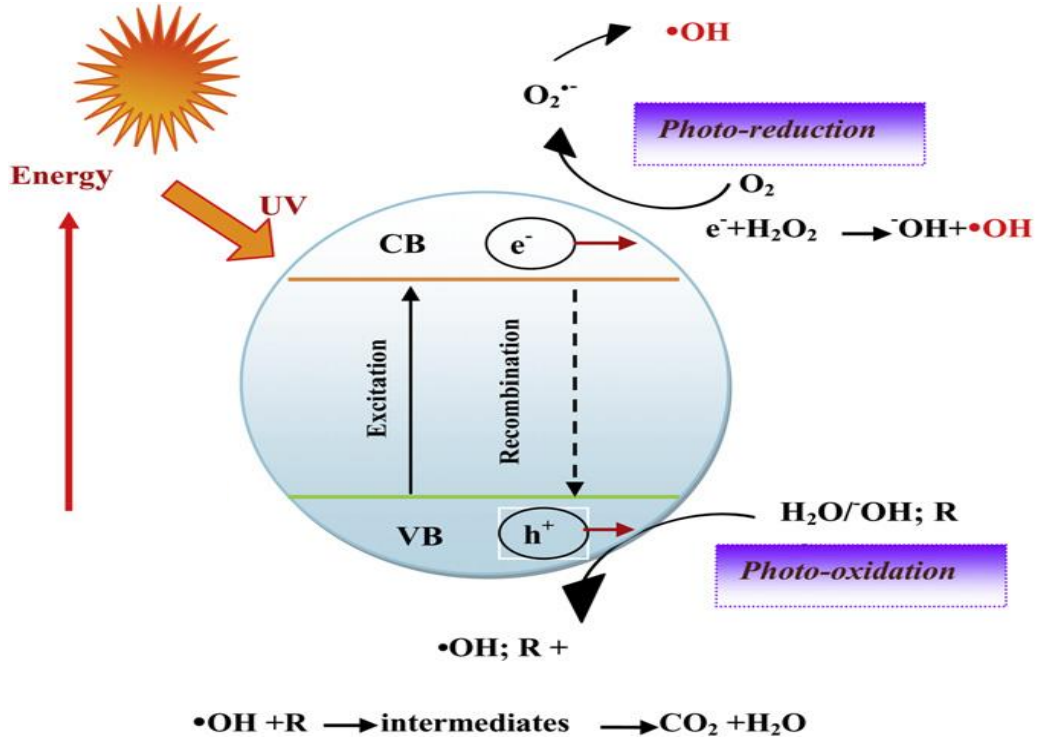
TiO₂, ZnO, Bi₂WO₆, Bi₂₀Ti₂₀, Fe₂O₃, Nb₂O₅, BiTiO₃, SrTiO₃, ZnWO₄, CuS/ZnS, WO₃, Ag₂CO₃, ZnS vb gibi metal oksitler, yarı iletkenlerin katalitik aktifliğinde kullanılırlar. Bu yarı iletkenler boş bir iletkenlik bandı ve dolu bir valens bandına sahiptir ve fotonları absorblarlar. Yarı iletkenin bant boşluğuna eşit veya daha fazla foton enerjisi olduğunda bir elektron valens bandından iletkenlik bandına uyarılır. Valens bantta boşluk (h⁺) olarak isimlendirilen pozitif yük bir elektron boşluğunda eş zamanlı olarak üretilir [46,52].



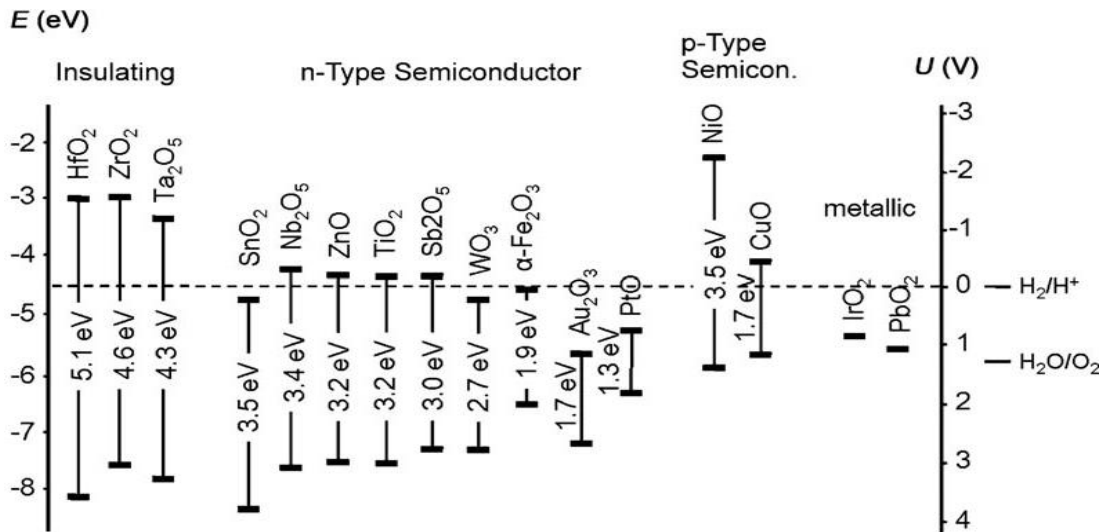
Şekil 3.2. Elektronların valens bandından iletkenlik bandına taşınması [46].

Yarı iletkenin elektronu bir adsorban bileşiğe transfer edilir. Basit bir şekilde yerleşir, yarı iletken yükseltgenir ve adsorban indirgenir. Bir elektron-boşluk çiftinin (e⁻/h⁺) yaşam ömrü birkaç nano saniyedir, fakat yarı iletkenin gazla etkileşimi veya çözeltideki redoks reaksiyonu üretmek için yeterince uzundur. e⁻/h⁺ çiftlerinin göçlerinin olduğu diğer reaksiyonlar oluşmasına rağmen, genellikle boşluk hidroksil radikalleriyle suda yükseltgenir yada bir alıcı türün elektronuyla birleşir ve elektron bir molekülü kendi kendine verir. Su yükseltgendiğinde, sonraki reaksiyon organik bileşiğin yükseltgenmesi olabilir. Bir oksijen molekülüyle bir elektron birleşirse bu form süperoksit radikalidir. Bir metal iyonu ile birleştiğinde iyon düşük valens yapısına indirgenebilir ve kataliz yüzeyi üzerine çökebilir. Bu elektron transfer süreci, türler yüzey üzerine önceden adsorbe edilirse daha da etkilidir [46].

Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi; adsorplanan maddenin redoks potansiyeline ve yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine bağlıdır. Aşağıda şekil 3.3. heterojen fotokatalizörlerin kirlilikler üzerindeki yıkım mekanizması ve şekil 3.4. bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjilerini göstermektedir [53].



Şekil 3.3. Heterojen fotokatalizörlerin kirlilikler üzerindeki yıkım mekanizması [53].



Şekil 3.4. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri [54].

3.6.2. Heterojen katalizörlerden en çok kullanılan yarı iletken TiO_2 'in tarihsel gelişimi

Dünyada sanayinin gelişmesiyle birlikte atık maddelerin üretilmesi ve birikmesi insanların karşı karşıya kaldığı en büyük sorun olarak düşünülmektedir. Genelde, faydalı ürünlerin üretimine odaklanıldığından yan ürünlerin çevreye verdiği zarar göz ardı edilmektedir. Bu da ağır çevresel problemlerle sonuçlanmaktadır. Dünya genelindeki araştırmacılar bu konuya dikkat çekmek amacıyla çeşitli yaklaşımlarda bulunmaktadır. Fotokatalitik işlemler çalışılmakta ve çeşitli uygulamalar geliştirilmektedir. Endüstriyel atıkların giderilmesine ilişkin önemli bir teknik ışık enerjisinin kullanılması ve bu enerjiye duyarlı partiküllerin kullanımıyla bu kirliliklerin giderilmesidir. TiO_2 bu partiküller içinde yüksek kararlılık, düşük maliyeti, insan ve çevreye zararsız olduğu için en ideal yarı iletken fotokatalizör olarak düşünülmektedir [52].

1964'te Kato ve ark., [55] tetralin üzerinde fotokatalitik oksidasyon çalışmalarını yayınladılar fakat en önemli keşif 1972'de Honda ve Fujishima'dan geldi. Bu keşif suyun elektrolizini içeriyordu. Rutil TiO_2 'in ışıkla etkileşmesi sonucu suyun elektrolizi gerçekleşip radikalleri oluşturmaktaydı.

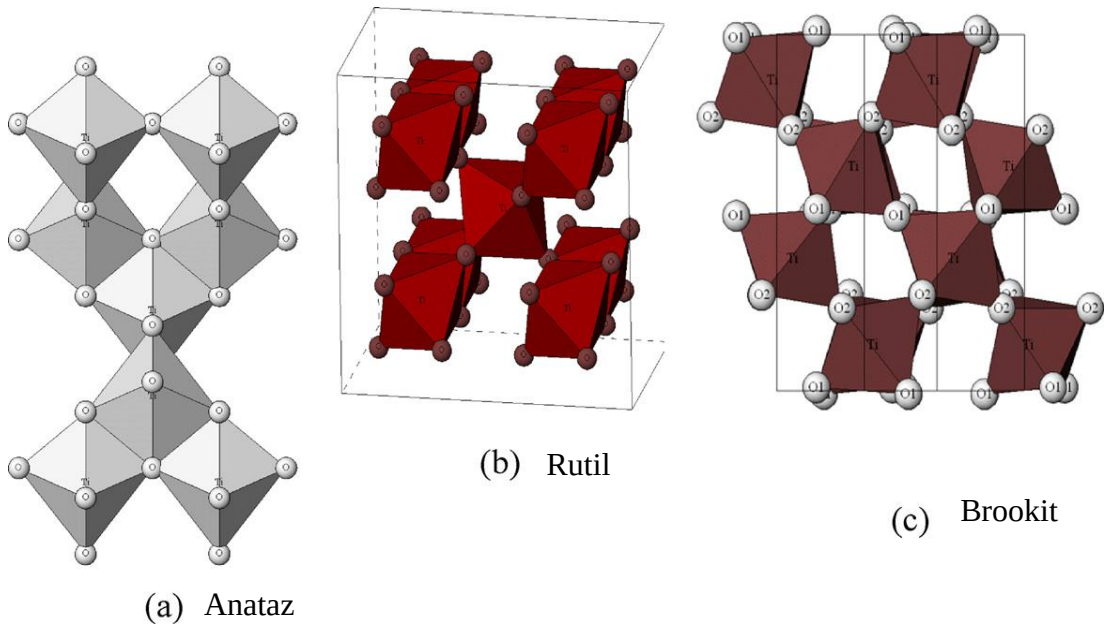
1985'de Matsunogan ve ark., [56] TiO_2 'in bakteriler üzerindeki etkisini rapor etmişlerdir. 1986'da Fujishima ve ark., [57] tümör hücrelerinin öldürülmesinde TiO_2 'yi kullandı. 1991'de O'Regan ve ark., [58] organik kromofor gruplarla kaplı nano TiO_2 partikülleri sentezledi. 1995'te Fujishima [59] UV ışıktaki aktif nano TiO_2 taneciklerini sentezledi. 1998'de Wang ve ark., [60] oldukça hidrofilik kendi kendini temizleyen TiO_2 taneciklerini sentezlediler. 2002'de Watson ve ark., [61] sol-jel tekniğini kullanarak TiO_2 tozlarını sentezlediler.

Mizukoshi ve ark., [62] sülfür katkılı TiO_2 sentezlemişlerdir. Sülfür, TiO_2 'in bant boşluk enerjisini (band gap) düşürerek katalizörün sulu çözeltisinde fotokatalitik olarak görünür ışıktaki aktif olmasında önemli rol oynamaktadır. Kaeugan ve ark., [63] sol-jel yöntemiyle sentezledikleri TiO_2 partiküllerinin ticari TiO_2 'den 3.3 kat daha aktif olduğunu göstermiştir.

TiO_2 üzerine yapılmış olan çalışmaların büyük çoğunluğu son on yılda yapılmıştır ve çok sayıda review ve makale yayınlanmıştır ve bu alandaki oldukça büyük ilerlemeler gözlenmiştir [52].

3.7. TiO₂'nin kimyasal yapısı

TiO₂, geçiş metal oksitleri ailesine üyedir. Bilinen 3 adet morfolojik şekli vardır ve bunlar; doğada bulunan anataz, brokit, rutil'dir. Rutil tetragonal yapıdadır ve yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklıdır. Fotokatalitik aktivitesi genellikle zayıftır ancak aktivitesi hazırlanma koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Anataz tetragonal yapıdadır ve yüksek elektron taşıma özelliğine, düşük dielektrik sabiti ve yoğunluğa sahiptir. Yüksek fermi seviyesinden dolayı yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. OH⁻ radikali oluşturma yüzdesi yüksek, adsorpsiyon kapasitesi zayıftır. Brokit ortorombik yapıya sahiptir. Bilim adamları makalelerin çoğunda anatazın diğer fazlardan daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir [52].



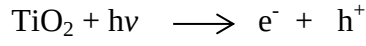
Şekil 3.5. TiO₂'nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit [64]

TiO₂ geniş bantlı bir yarı iletkenidir. Anataz (3,2 eV), rutil (3,02 eV), brokit (2,96 eV). TiO₂ valens bandı, hibrit oksijenin 2p orbitalleri ve titanyumun 3d orbitallerinden oluşur. TiO₂, UV ışığa maruz kaldığında valens banttaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılır ve geride pozitif boşluklar bırakır. Uyarılmış elektronlar iletkenlik bandında 3d orbital bölgesindedir [52].

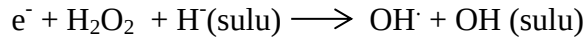
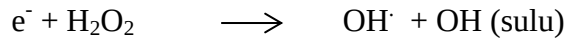
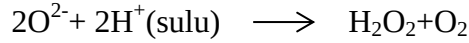
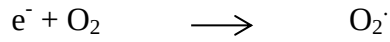
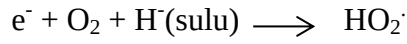
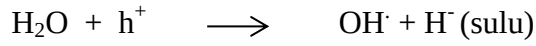
3.7.1. TiO₂'in Fotokatalitik Yıkım Mekanizması

Organik kirliliklerin ve TiO₂'in bulunduğu çözelti ortamına UV ışık gönderilerek gerçekleşen fotokatalitik yıkım süreci 4 aşamada gerçekleşmektedir.

- ✓ İlk aşamada, yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron boşluk (e⁻/h⁺) çiftleri oluşturulur.

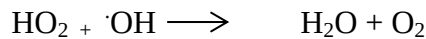
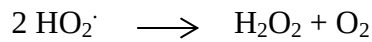
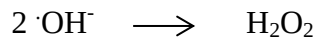


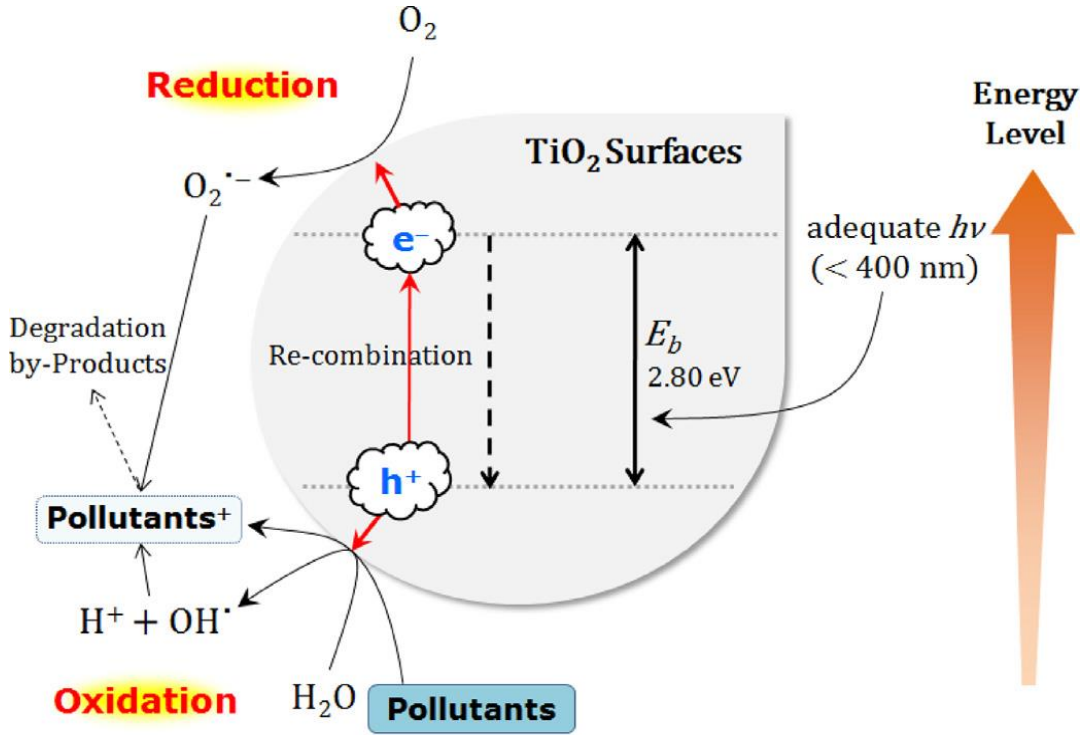
- ✓ İkinci aşamada, yarı iletken yüzeyinde oluşan aktif (e⁻/h⁺) çiftleri H₂O, OH⁻ iyonları ve ortamda bulunan O₂ molekülleriyle reaksiyona girerek OH[•], O₂^{•-} ve HO₂[•] anyon radikalleri oluşur.



- ✓ Üçüncü aşamada, oluşan radikaller ortamda bulunan organik kirliliklere atak yaparak CO₂ ve H₂O'ya kadar oksitlenmesini sağlar.

- ✓ Son aşamada ise ortamda oluşan radikallerin birbirleriyle etkileşerek ortamda radikal türlerinin azalmasına sebep olan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların oluşması istenmemektedir [46,52,53,49,65].





Şekil 3.6. TiO_2 yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyon mekanizması [46].

3.8. Yarı İletken Fotokatalizör Sentez Yöntemleri

Degussa P25 ve Hombikat UV-100 gibi ticari isimlerle satılan TiO_2 , etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat yıkım sonrasında gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için bu fotokatalizörün ortamdan uzaklaştırılması gerektiğinden filtrasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca TiO_2 içeren ince filmler kirliliklerin giderimi için kullanılmaktadır. İnce filmlerin oluşturulmasında; nano boyuta sahip TiO_2 partikülleri uygun bir çözgen içerisinde şeffaf sol oluşturması temel şarttır. Fakat ticari TiO_2 partikül yapılarından dolayı şeffaf yani ışığı geçiren filmlerin yapımında kullanmak için uygun değildir TiO_2 güneş ışığının yalnızca bir kısmı ile aktive olmaktadır. Geçiş grubu elementlerin ve bazı anyonların sentez ortamında TiO_2 ' in kristal yapısında yer almasıyla; sadece UV bölgede değil görünür bölgede aktif olan katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Bu sentezlenecek katalizörün ekonomik değerini arttıracaktır [66].

Nano boyuta sahip, TiO_2 partiküllerinin sentezi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar çok kısa olarak aşağıda özetlenmiştir.

Reflux yöntem; Reflux metotta, reaksiyon bir yağ banyosu içinde geri soğutuculu bir sistemde gerçekleşir. Hazırlanan çözelti, çözücünün kaynama noktasına yakın, nispeten düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve kaba monte edilen geri soğutucu sistem yardımıyla açık atmosferde, çözücü tekrar reaksiyon ortamına alınır. Bu işlem reaksiyon süresini arttırmaktadır.

Düşük sıcaklık, düşük maliyet, her laboratuvarında bulunan bir düzenek olması ve kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano kristal yapıya sahip taneciklerin elde edilmesi bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlükleri arasında sayılabilir [67].

Hidrotermal yöntem; Heterojen kimyasal bir reaksiyonun çözücü ortamında sabit basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilmesi işlemidir. Yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin yüksek basınçta 150-250 °C gibi nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar aglomere olmayan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmekte, nano partikül büyüklüğüne sahip tanecikler amaca uygun ince filmler için gereken özelliklere sahip olmaktadır. Sentez kapalı ortamda yapıldığından sentez için kullanılan çözücülerde kayıplar olmamaktadır. Ayrıca sentez tepkimesi basınç altında 150-250 °C de gerçekleştiğinden elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar ile nano tanecikler amaca göre polar veya apolar çözgen sistemlerinde kolayca şeffaf soler oluşturmaktadır. Bu nano tanecikler sadece fotokatalizör olarak değil, “antibakteriyel” özellik taşıyan ince filmlerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Tepkimede elde edilen son ürün yüzeyinde bulunan alkoksit (OR-) gruplarının yapısına ve hidroksil gruplarına bağlı olarak; polar, apolar veya her iki grubun da bulunduğu ortamlarda şeffaf soler oluşturabilirler. Hidrotermal ünitenin en büyük dezavantajı; sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır [68].

Sol-jel yöntemi; Sol-jel teknolojisi neredeyse 1800’ lerin başlarından bu yana varlığını sürdürmektedir. Sol-jel işlemi yüksek saflıkta nano boyutlu materyaller hazırlamak için kullanılan pek çok metottan biridir. Başlangıç maddesi olarak metal alkoksitler kullanılır ve oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır.

Alkoksit çözeltisine belli oranlarda asit eklenmesiyle sol; sole su eklenmesiyle ise jel oluşmaktadır. 500 °C'den büyük sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında 30-100 nm boyutunda TiO₂ partikülleri hazırlanabilir. Bu yöntem; hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleşmesinde düşük sıcaklık kullanılması, organik çözücülerin kullanılabilmesi, moleküler seviyede homojenlik sağlanması, deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda ve basit cam malzemelerle gerçekleşmesi gibi pek çok avantaja sahiptir. Ancak hidroliz-kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşan jel, metal alkoksit, oksit hidroksit yapısına sahiptir. Bu ürünün, anataz formuna dönüştürülmesi için, oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine uğratılması gerekmektedir. Ancak bu durumda da partikül yüzeyinde herhangi bir polar veya apolar grup bulunmaz ve sadece toz şeklinde saf TiO₂ elde edilir. Bu tozun foto katalitik işlem sonrasında, gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir ki, bu da ortamdan ayrılan katalizörün yüzey özellikleri ve başlangıç miktarında değişiklikler meydana getirebilir [69].

Sülfat yöntemi: TiO₂'nin ticari olarak sentezlenip piyasaya sürüldüğü bir sentez yöntemi olup, öncelikle hidrat titanyum oksitin sentezlenmesini içermektedir. İlmenit (FeTiO₃), sülfürik asit içerisinde çözülür ve ardından bir baz ile nötrleştirme yapılarak hidratlı TiO₂ oluşturulur. Süzme işleminden sonra elde edilen TiO₂.nH₂O kalsinasyon işlemine tabii tutularak kullanım amacına uygun kristal formundaki TiO₂ elde edilir. Kalsinasyon basamağı içeren bu yöntemde ara ürün olarak çıkan sülfat ortamdan uzaklaştırılamamaktadır. Sentezlenen TiO₂ tanecikleri büyük yüzey alanına sahip olmalarına rağmen kristal yapılarında çok fazla bozukluk olmasından dolayı (h_{DB}⁺) ve (e_{IB}⁻)'nin tekrar birleşmesinden dolayı yüksek fotokatalitik etki gösterememektedir [68].

Ultrasonik yöntem: Nano boyutta tek fazlı saf anataz elde edebilmek için sol-jel yöntemi ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Diğer karıştırma tekniklerine alternatif olarak ultrasonik karıştırma ile yapılmaktadır. Ancak sadece saf anataz formu değil rutil fazı da oluştuğundan istenen etki görülememektedir. Ultrasound, yüksek yüzey alanına sahip geçiş metalleri, alaşım, karpit, oksit ve kolloid nanomateryallerin sentezinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Ultrasound' un kimyasal etkisi moleküler türler ile direkt etkileşmesinden gelmez. Aksine, sonokimya akustik boşlukların oluşumuna dayanır.

Akustik boşluk, bir sıvıda baloncukların oluşturulması, bu baloncukların büyümesi ve patlamasından sonra oluşan yüksek sıcaklık ve basınca dayanır. Yöntem, yüksek fotoaktiviteye sahip nano materyaller oluşturmak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [70].

Mikro-Plazma Oksidasyon yöntemi: Bu yöntem ince filmlerin hazırlanmasında uygulanmaya başlayan yeni bir yöntemdir. Anodik yükseltgenmenin gerçekleştiği bir yöntem olup, yükseltgenme anot yüzeyinde oluşan oksit filmlerinin bozunmasına neden olan voltajın üstündeki potansiyellerde oluşmaktadır [70].

Solvothermal metot; Solvothermal metot neredeyse hidrotermal metodun aynısıdır. Kullanılan yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücüler nedeniyle çalışılan sıcaklıklar hidrotermal yöntemle göre daha yüksektir. Bu metot istenilen şekil, büyüklük ve dağılıma sahip TiO_2 nanomateryal üretimine imkan sağlaması sebebi ile hidrotermal metoda göre daha avantajlıdır. Yüzey aktif maddelere gerek duyulmaksızın istenilen fiziksel özelliklere sahip nanopartikül ve nanorod sentezi için oldukça elverişli ve çok yönlü bir metottur [70].

3.9. TiO_2 'in Fotokatalitik Aktivitesinin İyileştirilmesi

Yarı iletken TiO_2 diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen fotokatalitik etkinliğini sınırlandıran etkenler vardır. Bunlar;

- Yarı iletken TiO_2 bant boşluğu 3-3,2 eV'tur. Yüksek enerjili UV ışıkla uyarılırlar ve TiO_2 , güneş ışığının sadece %4,5-5' ini absorplarlar. Bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır [46].
- TiO_2 partiküllerinin elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizörün etkinliğini düşürmektedir.
- TiO_2 yüzey alanının düşük olması, kirliliklerin fotokatalizör yüzeyinde düşük miktarda tutunması fotokatalitik verimin düşük olmasına neden olmaktadır.

Yukarıda belirtilen sınırlamanın aşılması amacıyla TiO_2 band boşluğunu ayarlamak, elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşme süresini uzatmak ve katalizörün yüzey alanını arttırarak daha fazla kirliliğin yıkımını sağlamak için çok fazla araştırma yapılmış ve halen yapılmaktadır.

TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğini artırarak sadece UV ışıktaki değil görünür ışıktaki da etkin olması için uygulanan en etkili yöntem; katalizörün metal, ametal ya da geçiş grubu elementleriyle katkılanmasıdır [46]. Son yıllarda TiO₂ üzerine yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu bu konu üzerine odaklanmıştır.

Katkılama

Bir yarı iletken olarak TiO₂'in optik ışığa yanıtı vermesi için katkılama yapılması çok önemli bir yaklaşımdır. Katkılamanın temel amacı batokromik kaymayı tetikleyerek bant boşluk enerjisini düşürmek veya görünür ışığı daha çok absorplanmasını sağlamaktır. Katkılama fotokatalitik etkinliğin artmasına neden olabilir. Katkılama ile katalizörün kristal şeklinin korunarak elektronik yapısının değişmesi istenir [71].

Metal katkılama

Metal katkılı TiO₂'in görünür ışık altında çeşitli organik kirliliklerin yıkımı üzerinde, fotokatalitik aktifliğini iyileştirmek için çok fazla çalışma yapılmıştır. TiO₂'e metal katkılanarak yarı iletken band boşluk daraltılarak ek enerji seviyeleri oluşturulmaktadır. Böylece elektronlar valens bandından iletkenlik bandına daha az enerjiyle geçebilmektedir. Fakat metal katkılanarak bant boşluğundaki daralma fazla olursa yeniden h⁺/e⁻ birleşerek rekombinasyon gerçekleşmektedir. Bu istenmeyen bir durumdur çünkü rekombinasyon gerçekleşirse yüksek enerjili radikaller oluşmayacak ve foto yıkım gerçekleşmeyecektir. Metal katkılama olarak en çok geçiş elementleri kullanılmaktadır [53].

Ametal katkılama

Görünür ışıktaki daha iyi bir fotokatalitik aktivite sağlanması için çeşitli anyonlar TiO₂ kafesine eklenmiştir. N, S, C gibi anyonlar TiO₂ kafesine eklenmesiyle oksijenin 2p bölgesiyle, katkılanan anyonun d bölgeleri arasında elektron aktarımı olarak gereken enerjinin azaltılıp görünür ışıktaki daha fazla aktivitesi sağlanır. Metal katyonlarının aksine anyon katkılандığında rekombinasyon oluşma olasılığı daha düşüktür ve dolayısıyla TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi daha etkin bir şekilde artırılır. Özellikle güneş ışığı uygulanarak organik kirliliklerin daha fazla yıkıma uğratılabileceği görülmüştür [53].

3.9.1. Fotokatalitik yıkıma etki eden parametreler

Yarı iletkenler üzerinde gerçekleşen dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkım reaksiyonlarının maksimum aktiflik göstermesi için yıkım parametrelerin optimize edilmesi önemlidir. Yıkım etkinliği etkileyen pek çok faktör vardır.

Bunlar; katalizör cinsi, katalizör miktarı, kirliliğin yapısı ve başlangıç derişimi, ışık yoğunluğu, ortam pH'ı, ortamdaki organik bileşiklerin ve ortamda bulunan inorganik bileşiklerin etkisidir [64,72].

Katalizör cinsi

Yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitesi, yarı iletkenin; kristal yapısı, yüzey alanı, bant boşluğu, parçacık boyutu ve dağılımı gibi yapısal özelliklere bağlıdır. Bu yapısal özelliklerin optimum yapılarak kirlilikler üzerinde maximum yıkım sağlanması için çok fazla çalışma yapılmaktadır [72].

Katalizör miktarı

Fotokatalitik yıkım üzerine katalizör miktarının etkisi incelendiğinde belli bir değere kadar katalizörün artması, yüzeye adsorbe olan kirlilik miktarını arttıracaktır. Fakat katalizör miktarı optimum miktarın üzerine çıkıldığında gölge etkisi ve çözeltinin bulanıklığı yüzünden ışığın katalizör ile etkileşmemesi, aşırı bulanık çözeltilerde ışığın saçılması nedeniyle fotokatalitik aktivite düşer. Katalizör miktarının hem fotokatalitik aktifliği düşürmesi hemde maliyeti arttırmasından dolayı optimum değerin belirlenmesi gereklidir [64].

Kirliliğin yapısı ve başlangıç derişimi

Kirliliğin yapısı, fotokatalitik yıkım hızını etkilemektedir. Katalizör yüzeyine kolay adsorplanan veya yüzeye tutunan organik kirlilikler daha kolay yükseltgenecektir.

Işıkla uyarılan katalizör ortamda belli miktarlarda radikaller oluşturur. Oluşan radikaller, kirliliklere saldırarak yıkıma uğratırlar. Fakat ortamda kirlilik derişimi yüksek olduğunda ortamdaki radikaller kirliliklerin tamamını yıkıma uğratamazlar. Ek olarak kirlilik derişimi arttıkça katalizör yüzeyi tamamen kirlilikle kaplanacağından hidroksil radikal üretimi engellenir. Yani düşük kirlilik derişimde herhangi bir sorun olmazken, optimum derişimin üzerinde kirlilik derişimi arttıkça yıkım hızı azalır [73].

Işık yoğunluğu

Fotokatalitik yıkımı etkileyen parametrelerden biri de ışık yoğunluğudur. Reaksiyonda kullanılan ışığın cinsi ya da özellikleri reaksiyon mekanizmasında değişimi etkilemezken, uygulanan ışık yoğunluğundaki artış oluşan hidroksil radikali oluşum hızını arttırarak reaksiyon hızının artmasını sağlar [64].

pH etkisi

Bazı bileşikler sulu çözeltide negatif yüklü olabildiği gibi nötr yada pozitif yüklü de olabilir. Bu farklılıklar fotokatalitik yıkım sürecini önemli ölçüde etkileyebilir. Bir sulu ortamın pH'ı organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı üzerinde önemli rol oynar. Fotokatalizörün yüzey yükü oluşacak topakların boyutunu da belirlediğinden pH reaksiyon hızına doğrudan etki eder. Organik kirliliğin iyonizasyonu ve fotokatalizörün yüzey yükü, çözeltideki pH'dan önemli derecede etkilenebilir. Yarı iletken yüzey arasındaki elektrostatik etkileşim fotokatalitik yükseltgenme boyunca oluşan solvent molekülleri, substrat ve yüklü radikaller çözeltinin pH'ı üzerinde oldukça önemlidir. Ek olarak organik kirliliklerin protonlama ve proton giderme, çözelti pH'ına bağlı olarak gerçekleşebilir. Bazen kirliliğin UV ışık altında protonlanmış şekli kendi temel yapısından daha kararlı olabilir. Bundan dolayı çözeltinin pH'ı kirliliklerin fotokatalitik yükseltgenmesi ve adsorpsiyonu önemli rol oynayabilir. Optimum pH, yıkıma uğrayan kirliliklerin doğasını bilmek için belirlenmelidir [73].

Organik matriks ve inorganik matriks etkisi

Doğal kaynak suları ve atık sular gibi gerçek sulu sistemler karmaşık sistemlerdir ve ortamda organik ve inorganik maddeleri içerirler. Ortamda bulunan bu organik ve inorganik maddeler fotokatalitik yıkım oranını önemli ölçüde etkileyen bileşiklerdir.

Fotokatalitik yıkım sürecinde oluşan radikaller, kirliliklere saldırırken ortamda organik moleküller olduğunda, radikaller bu bileşiklere saldıracağından ortamda bulunan aktif radikaller azalacak ve hedef kirlilikler üzerindeki aktifliği azalacaktır.

Ortama eklenen inorganik anyonlar çözeltinin iyonik şiddetini değiştirdiklerinden katalitik aktivite ve yıkım hızı üzerinde etki gösterirler.

Cl^- , PO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} gibi inorganik anyonlar, organik bileşiklerin yükseltgenme oranları üzerine radikallerle yarışma veya TiO_2 katalizörünün yüzeyinde adsorplanarak aktif bölgeleri etkisizleştirmektedir. Bu anyonlardan özellikle bikarbonat, hidroksil radikaliyle etkileşerek yıkım etkinliğini azaltır[74,75].

Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ gibi inorganik katyonlar fotokatalitik yıkım üzerinde, metal iyonlarının yükseltgeme ya da indirgeme reaksiyonlarıyla, elektronları ya da boşlukları tutmasıdır[74].

3.10. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-Işını Difraksiyon (XRD) spektrokopisi isminden de anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışıktan daha kuvvetli olarak bilinen fakat gama ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. XRD optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Çalışma prensibi öğütülmüş numuneye, X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verileri toplaması esasına dayanır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde ve çok kısa sürede izlenebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır. Kristal büyüklüğü Scherrer eşitliğin'den hesaplanmaktadır [76].

Spesifik Yüzey Alanı Analizi (BET) Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi; Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Bu model gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan m^2/g olarak ifade edilir. Yüzey alanını belirlemede genellikle azot (N_2) gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. Kullanılan diğer bir yöntem, oda sıcaklığında ($10\text{--}25^\circ\text{C}$) karbondioksit adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde CO_2 'in tüm yüzeylere ulaşabilmesinden dolayı daha yüksek yüzey alanları saptanmaktadır [77].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır.

Numune boyutu en fazla 0,5 cm çapında ve 1,5 cm yüksekliğinde ve vakuma dayanıklı olmalıdır. İletken olmayan numunelerin kaplanması gereklidir. Numune tutucu ile numune arasında iyi bir elektrik iletkenlik olmalıdır. Sem' in uygulanma prensibi elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır [78].

X-Işınları Flüoresans (XRF)

X-ışınları flüoresans tekniği, genel olarak foton madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir. XRF tekniği ile hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde malzemeye zarar vermeden düşük maliyetle kısa sürede ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. XRF sistemleri ile farklı formlardaki numunelerde sodyum-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri numune matrisine bağlı olarak, ppm - % konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız, hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmaktadır. Portatif μ -XRF cihazı ile 70 μ m çaplı alanlarda tarama ve haritalandırma yapılabilmekte, element analizleri herhangi bir numune hazırlama işlemi gerekmeden gerçekleştirilebilmektedir [79].

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS analizleri)

X-ray fotoelektron spektroskopisi, katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metod, katı örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar.

Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır. XPS'nin uygulama alanları;

- ✓ Elektronik yük yoğunluğu hesaplamaları,
- ✓ Yüzey üzerindeki bir ya da daha fazla tabakanın kalınlıklarının (1-10 nm) belirlenmesi,
- ✓ Bir ya da daha fazla elektron durumlarının bağlanma enerjilerinin hesaplanması,
- ✓ Numunedeki elementlerin bir ya da bir kaçının kimyasal durumunun belirlenmesi,
- ✓ Numune yüzeyinin 1-12 nm yüksekindeki elementlerin miktarlarının belirlenmesi,
- ✓ Numune yüzeyinde ya da numune bakiındaki kirlilik oranının belirlenmesi gibi uygulama alanı bulmaktadır [80].

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM analizleri)

Geçirimli elektron mikroskopu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelede malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Elektron mikroskopta incelenecek numune kesinlikle katı malzeme olmak zorundadır ve 3mm çapında, 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip (bir kaç mm) bir disk olarak hazırlanma zorunluluğu sorun yaratabilir. Dolayısıyla elektron geçirgenliğine uygun olarak hazırlanamamış bir numuneden bir görüntü kontrastı elde etmek mümkün olamamaktadır. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınım uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınım uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır.

Sırasıyla sadece geçen ışın demetini ve kırınımına uğramış ışıklardan birini kullanılarak yapılan görüntüleme teknikleri olan Aydınlık Alan ve Karanlık Alan görüntüleri numunelerdeki mikron altı boyutlardaki oluşumların incelenmesinde, varolan ikinci fazların ayırt edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir[81].

3.11. Organik Kirliliğin Parçalanmasının İzlenmesinde Kullanılan Tayin Metotları

Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-VIS) Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometri

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin veya absorbansının ölçümüne dayanır. UV-VIS moleküler absorbans spektroskopisinde örnekten ultraviyole veya görünür ışık geçirilir. Işın demetinin bir kısmı olduğu gibi geçerken bir kısmı ise örnek tarafından absorplanır. Geçirgenlik (T), P/P_0 ile; absorbans ise $-\log T$ ile belirtilir. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analit derişimi ile doğrusal olarak değişir. Bunun sonucu Beer yasası aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \epsilon bC$$

C= Analit derişimi,

b= Işın yolu,

ϵ = Absorplayıcı türün molar absorptivitesi

P_0 = Örnek hücreğine gelen ışık şiddeti,

P= Örnek hücreğinden geçen ışık şiddeti

Molekül tarafından ışığın tüm dalga boyları eşit oranda absorplanmaz. Bir absorpsiyon spektrumu da ışığın hangi dalga boylarının absorplandığını gösterir. UV (Ultraviyole) veya görünür alanda absorpsiyon genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; bunun sonucu olarak absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türdeki bağların tipleri ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için yararlıdır; ancak daha önemlisi UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinin ışık absorplayan gruplar taşıyan bileşiklerin kantitatif tayinine uygulanmasıdır[82].

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Sıvı kromatografi son yıllarda yüksek basınç üreten pompaların üretilmesi ile oldukça gelişti ve nerdeyse gaz kromatografiye rakip olacak boyutlara ulaştı ve hatta onun yerini alacağı düşünülüyordu ama zamanla bu iki yöntemin rakip değil birbirini tamamlayıcı nitelikte olduğu anlaşıldı. Bir yüksek basınç pompası ile rezervuardan alınan hareketli faz filtrelerden ve basınç düzenleyiciden geçtikten sonra enjeksiyon sistemine girer. Enjeksiyon sisteminden sonra ön kolon ve analitik kolondan geçen hareketli faz dedektöre ulaşarak sistemi terk eder. Enjeksiyon bölgesinden sisteme verilen çözelti halindeki örnek analitik kolonda ayrımı yapıldıktan sonra dedektöre ulaşır. Dedektör örnek içinden art arda gelen elektronik bir sinyal oluşturur. Bu sinyal bir potansiyometrik yazıcıda veya bilgisayarda kaydedilir. Sinyallerin şekil haline dönüştürülmesi ile kromatogram adı verilen grafik meydana gelir. Apsis zaman veya yürütücü faz hacmi olabilir. Ancak bunlar doğrudan doğruya dedektöre gelen madde miktarı veya derişimi ile orantılıdır. Kromatogramda görülen pik adı verilen yükseltilerin tepe noktalarının apsisteki değerleri bunların kalitatif belirlenmesinde kullanılır [83].

Sıvı kromatografisinde kolon veriminin dolguda kullanılan taneciklerin boyutunun küçültülmesi (normalde 100–250 μm ' den 1–15 μm ' ye) ile önemli derecede artmaktadır.

Ancak tanecik çapı 3–10 μm ye kadar küçük olan dolgu maddeleri 1960' lı yılların son dönemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Tanecik çapının, kolon çapının küçüldüğü ve yüksek basıncın uygulandığı sıvı kromatografisine yüksek performanslı sıvı kromatografisi denir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi günümüzde en çok kullanım alanı bulan kromatografik metotlardandır. Bunun nedenleri arasında:

- ✓ Duyarlılığının yüksek olması,
- ✓ Kantitatif tayinlerde kullanılabilmesi,
- ✓ Uçucu olmayan türlerin ve sıcaklıkla kolayca bozulabilen türlerin ayrılmasına uygun olması,
- ✓ Sanayinin, birçok bilim dalının ve halkın birinci derecede ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliği sayılabilir.

Bu maddelere örnek olarak; Amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar ve antibiyotikler sayılabilir [84].

Bir HPLC cihazı her biri 200–1000 ml çözücü içerebilen camdan veya çelikten yapılmış hazne içermektedir. Bazı cihazlarda bu hazneler kolonda ve dedektör sisteminde gaz oluşturarak bozucu etkilere sebep olan çözünmüş gazların (genellikle oksijen ve azot) giderilmesi için bir cihazla donatılmıştır. Bu gaz kabarcıkları bant genişlemesine ve çoğu zaman da dedektörün performansında bozucu etkilere sahip olabilir. Cihazda bulunan on kolon çözücü içinde bulunabilecek toz ve partikül halindeki maddelerin pompaya veya enjeksiyon sistemine zarar vermemesi veya kolonu tıkamaması için toz ve partikül halindeki maddeleri tutar. Böylece çözücü kaybı en aza indirilmiş olur. Sabit bileşimdeki tek bir çözücü kullanılarak yapılan ayırma izokratik elüsyon olarak adlandırılır. Genellikle ayırma etkililiği gradient elüsyonu ile artırılır. Bunun için polariteleri birbirinden çok farklı, iki ya da üç çözücü sistemi kullanılır. Elüsyon başladıktan sonra, belli bir programa göre bazen sürekli olarak, bazen de seri basamaklar halinde, çözücülerin oranı değiştirilir. Genellikle HPLC cihazları, çözücülerin hacimleri oranı zamanla doğrusal olarak veya üstel olarak değiştirilebilecek nitelikte, iki veya daha fazla hazneden aldığı çözücülerini bir karıştırma odasında sürekli olarak değişen hızlarda bir araya getiren sistemlerle donatılmıştır [85].

HPLC dedektörleri

HPLC’de örneğe bağlı olarak çeşitli dedektörler kullanılabilir. En çok kullanılan dedektörler ultraviyole ışın absorpsiyonuna dayanan dedektörlerdir. Bunlar fotometrik ve spektrofotometrik olabilir. Fotometrelerde bir civa kaynağın alınan 254 ve 280 nm bandları kullanılır; bu dalga boylarında pek çok organik fonksiyonel grup absorpsiyon yapar. Spektrofotometrik dedektörler fotometrelerden daha elverişlidir, çünkü örnekteki maddelerin absorpsiyon yapacağı dalga boylarını seçme olanağı vardır. Fotometrik dedektörlerde cihazın dalga boyu aralığında, örnekteki maddelerin ışığı absorblaması, fakat çözgenin herhangi bir absorpsiyona neden olmaması gerekir. HPLC sistemleri için çok çeşitli dedektörler geliştirilmiş olmasına rağmen burada kullanımı yaygın olan birkaç tip dedektör üzerinde durulmuştur [86].

➤ *UV dedektörleri*

UV dedektörler, sıvı ve iyon değiştirici kromatografide de kullanılan çok önemli dedektörlerdir; 180-350 nm aralığında ışık absorblayabilen maddeler için uygundur.

Tüm olefinler, aromatikler, $>\text{CO}$, $>\text{CS}$, $-\text{N}=\text{O}$ ve $-\text{N} \equiv \text{N}-$ grupları içeren moleküller gibi pek çok bileşik UV bölgede (200-350 Å) absorpsiyon yapar; tek veya çift bağları vardır ve bağlanmamış elektronları bulunur. Ultraviyole dedektörler bir örneğin ışığı absorblama yeteneğini ölçer; işlem, örneğin özelliğine göre, bir veya birkaç dalga boyunda ölçüm yapılmasını gerektirebilir. Dört tip UV dedektör vardır; sabit dalga boylu, değişken (veya çoklu) dalga boylu, değişken (veya çoklu) dalga boylu dispersiv, diod dizili (diod array).

➤ *Kütle Spektrometre (MS) Dedektörleri*

Kütle spektrometre dedektörler, LC/MS sisteminde ayırma boyunca, kütle spektrometresi sürekli olarak kütleleri tarar. Örnek kromatografi kolonundan çıktığında bir transfer hattından geçerek kütle spektrometrenin girişine gelir; burada bir elektron-darbe (impact) iyon kaynağı tarafından iyonlaştırılır ve fragmanlara ayrılır. Bu işlem sırasında örnek enerjili elektronlarla bombardıman edilir ve elektrostatik kuvvetler molekülün elektron kaybederek iyonlaşmasını sağlar. Bombardımanın ilerletilmesi iyonların fragmanlara dönüşmesine neden olur. Kütle analizörüne giren iyonlar burada m/z (kütle-yük oranı) değerlerine göre sıralanırlar. İyonların çoğu tek değerlidir. Sistemde, kromatogram alıkonma zamanlarını belirler, kütle analizörü de piklerden, karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar.

➤ *Refraktif indeks dedektörleri*

Refraktif indeks bir bulk özelliğidir, dolayısıyla refraktif indeks dedektörünün algılaması hareketli fazdaki tüm komponentlerin toplam refraktif indeksine dayanır. Refraktif indeks dedektörü en az hassas sıvı kromatografisi dedektörüdür; çevre sıcaklığı, basınç, akış hızı değiştiğinde dedektörün algılaması da değişir. Çeşitli dezavantajlarına rağmen, refraktif indeks dedektörleri, noniyonikler, UV bölgede absorpsiyon yapamayan maddeler ve flüoresans olmayan bileşikler için çok uygun dedektörlerdir.

➤ *Fluoresans Dedektörü*

Fluoresans dedektör en hassas sıvı kromatografisi dedektörüdür; bu nedenle eser miktarlardaki maddelerin analizlerinde kullanılır. Çok hassas olmasına karşın, responsu ancak sınırlı bir konsantrasyon aralığında doğrusaldır. Doğal olarak flüoresans olmayan maddelere karşı hassas olmayışı da bu tip dedektörün diğer bir dezavantajıdır. Bu tür bileşiklerin saptanması maddelerin flüoresans türevleri üzerinden yapılabilir.

➤ **Elektrik iletkenlik dedektörü**

Elektriksel iletkenlik dedektörü hareketli fazın iletkenliğini ölçer. Ortamın kendi iletkenliğinden ileri gelebilecek iletkenlikler uygun elektronik düzenlemelerle giderilmelidir. Hareketli fazda tampon olması halinde dedektörde bir taban sinyali meydana gelir; bu durumda ölçme başarısız olur. Elektrikli kondüktivite dedektörü bir bulk dedektör tipidir; dolayısıyla çözelti ve solventteki tüm iyonları algılar.

➤ **Elektrokimyasal dedektör**

Dedektör, uygun elektrotların bulunduğu bir hücrede analitin oksitlenme/indirgenme reaksiyonları sonucunda oluşan akımın ölçülmesi esasına göre çalışır. Doğan akımın seviyesi doğrudan analit konsantrasyonu ile orantılı olduğundan bu tip dedektörler kantitatif tayine olanak verir.

➤ **Transport Dedektörler**

Transport dedektör metal zincir, tel veya disk gibi bir taşıyıcıdır. Sürekli olarak kolon akımından geçer, örneğin bulunduğu hareketli fazdan örneği ekstrakt eder ve yüzeyinde ince bir film tabakası halinde biriktirir; film üzerinde kalan hareketli faz buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Bu işlemden sonra taşıyıcı, üzerinde biriken maddenin saptanması için uygun bir algılama sistemiyle taranır. Bu amaçla, örneğin, piroliz ürünlerinin saptanması istendiğinde alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanılır; bunun için taşıyıcı ısıtılır, örnekteki piroliz ürünleri açığa çıkar ve ürünler çoğunlukla karbon içerdiğinden FID ile algılanır.

Hareketli fazda uçucu olmayan maddeler bulunması halinde doğru sonuç vermez, ayrıca kullanılan solventin uçucu ve çok saf olması gerekir [87].

➤ **HPLC tekniğinde sistem türleri:**

İzokratik sistem: Bu sistemde tek pompa ve tek çözgen kullanılır. Kullanılan çözgen bir karışım olabilir. Bu sistemdeki ayırım yetersizdir.

Düşük basınçlı gradient sistem: Bu sistemde tek pompa, polariteleri önemli derecede birbirinden farklı maksimum dört farklı mobil faz vardır. Ayırım, izokratik sistemden daha iyidir.

Yüksek basınçlı gradient sistem: Bu sistemde iki yada üç pompa ve polariteleri önemli derecede birbirinden farklı iki yada üç mobil faz vardır. Karışma pompadan sonra meydana gelir.

➤ **HPLC’de ayırma teknikleri:**

Normal faz HPLC: İlk geliştirilen teknik olup kolon polar, mobil faz apolardır. Kullanılan kolonlar silica jel, cyano, amino, diol veya nitro kolonlardır.

Ters faz HPLC: En sık kullanılan teknik, olup kolon apolar, mobil faz polardır. Kullanılan kolonlar C18, C8, C4, phenyl, TMS, siyanodur.

Ters faz iyon çifti kromatografisi: İyonik türlerin ayrılması için kullanılan bir tür ters faz dağılma kromatografisidir. Hareketli faz, metanol ve asetonitril gibi bir organik çözügen içeren sulu bir tampon ve tayin edilecek analit ile zıt yüklü “karşıt iyon” içeren bir iyonik bileşikten meydana gelmiştir. Karşıt iyon, analit ile birleşerek ters faz dolgu maddesi ile alıkonulabilen nötral iyon çifti oluşturan bir iyondur.

İyon değişim kromatografisi: İyon kromatografisi olarak da bilinmektedir. Yüklü bir maddenin ters yükle yüklenmiş katı bir sabit fazla tutulması prensibine dayanır. İyonların ayrılması ve tayini için modern bir yöntemdir.

Boyut eleme kromatografisi (GPC/GFC): Analizlenecek maddelere ait moleküller boyutlarına göre ayrılmaktadır. Bu işlem için çok değişik por çapları içeren dolgu maddesiyle doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır. Böylece değişik çaplardaki porlar birer elek gibi davranarak maddeleri boyut çaplarına göre alıkoymaktadır.

Kiral ayırım kromatografisi: Optikçe aktif izomerleri ayırmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu teknik, gaz kromatografide uygulansa da, kolon ve düzlemsel yüksek performanslı sıvı kromatografisine daha uygundur[88].

Toplam organik karbon analizörü (TOC ölçümleri)

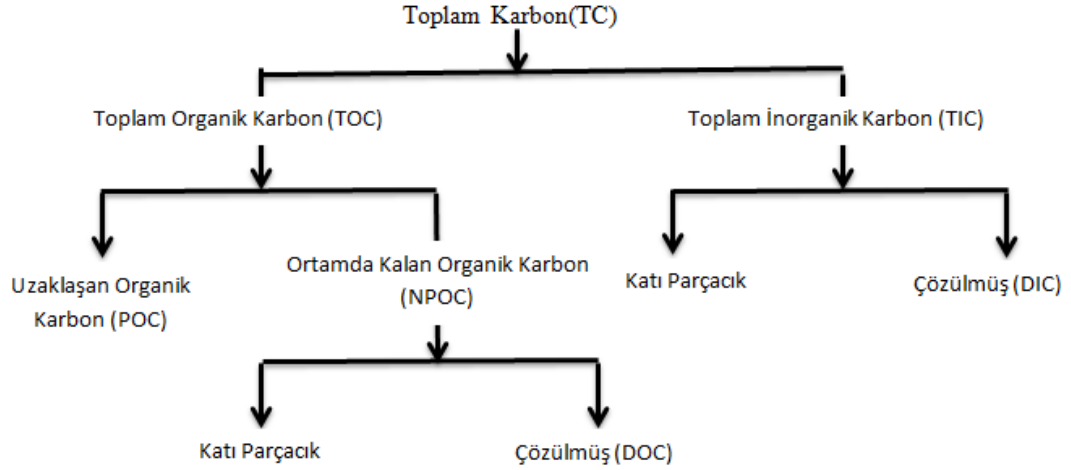
TOC tekniği, sulandırılmış ve homojenize edilmiş örneğin asit yardımıyla inorganik karbonlarının ayrılıp, yüksek sıcaklıkta (750°C) katalitik yakma sonucu oluşan CO₂ gazının ölçülmesi prensibine dayanır. Yüksek sıcaklıkta yakmanın amacı örneğin yapısında bulunabilecek inorganik karbonatların uzaklaştırılmasıdır.

TOC aleti, belirli organik kirleticileri tespit etmez. Fakat ortamda bulunan karbonların tamamını algılar, böylece ürünün molekül yapısına bakılmaksızın her türlü organik kirleticinin varlığını belirler. TOC analizörleri, proses suları, arıtma suları, yarı mamul numuneleri, atık numuneleri, ilaç numuneleri ve benzeri numunelerin içerisindeki karbon türlerinin miktarlarının hesaplanması için kullanılmaktadır [89].

Tüm ülkelerde, toplam organik karbon (TOC) analizi, evsel ve endüstriyel atıkların kontrolü için en uygun bilgi veren ölçüm olarak kabul edilmektedir. TOC, organik maddenin yapısı ve niteliği hakkında hiçbir bilgi olmaksızın sularda organik karbon atomlarının dolaylı olarak ölçülmesi esasına dayanır. Kirli sularda TOC; gübre, pestisit, yüzey aktif maddeler ve yetersiz kanalizasyon arıtma tesisleri gibi insan kaynaklı nedenlerden dolayı oluşmaktadır. TOC değeri, üretilen CO₂' ile stokiyometrik ilişkili olarak enstrümental ölçümüdür ve araştırılan çözeltide bulunan organik maddenin kantitatif oksidasyonuna dayalıdır. Ne yazık ki çeşitli organik moleküller farklı kararlılıklarından dolayı farklı deneysel şartlarda tamamen oksitlenir. TOC ile ölçülen kompleks bileşiklerin ve tüm olası organik bileşiklerin tam bir oksidasyonunu (CO₂'e yıkım) sağlayan olası aletlere yönelik analitik teknoloji gelişmektedir. Su kirlilikleri içerisinde inorganik karbonlar da (çözülmüş CO₂, karbonat ve bikarbonat) bulunmaktadır. Bu yüzden tüm yöntemler organik moleküllerin oksidasyonu sonucunda; ortaya çıkan inorganik karbon ve CO₂ arasında bir ayırım gerekmektedir [89].

TOC ölçmek için 2 genel yaklaşım vardır;

1. İnorganik karbon ve organik karbon toplamı olan toplam karbon (TC) ölçülerek, toplam inorganik karbondan (TIC) çıkarılarak TOC belirlenir.
$$TOC = TC - TIC$$
2. Herhangi bir organik karbon ölçümü yapılmadan önce ilk örnekten TIC temizlenir. Fakat bu TIC temizleme adımında bazı organik moleküllerde temizlenir (benzen, toluen, sikloheksan, kloroform gibi temizlenen organik yapılar gibi) ve uzaklaşan organik karbon (POC) olarak ölçülür. Örnekte kalan organik madde CO₂'e yükseltgenir ve temizlenemeyen organik karbon olarak (NPOC) olarak ölçülür. Bu yaklaşımda TOC, POC ve NPOC' nin toplamıdır [90]. Şekil 3.7 yukarıda bahsedilen tanımları özetlemektedir.



Şekil 3.7. Sudaki karbonlar; tipik tanımları ve aralarındaki ilişkilerin özeti [89]

TOC ölçümü için iki kısımdan oluşan bir enstrümental alet gereklidir. Birincisi, sıvı örnekteki organik içeriğin mineralizasyonu sağlanmalıdır. Sulu örnekler oksijenle yükseltgenme reaksiyonlarını arttırdığı bir katalizörle dolu bir yıkım tüpü içinde sıvı dağıtılır. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları 680-1000 °C aralığında sıcaklıklarda yapılır. Örnekler seramik ya da cam tüpe yüklenir, sonra tüp fırının sıcak kısmına taşınır. Yakım analizlerinin ilk uygulamalarından biri deniz suyu örnekleridir. İlk yakım yöntemi kobalt oksit katalizörüyle yüksek sıcaklıklarda (950 °C) yapılmıştır. TOC analizörlerinin yıkımı için sabit akışta yüksek saflıkta O₂ gereklidir. Bir partikül filtresi üzerinden oksijen ısıtılmış katalizör üzerine akar, bu yüzden hidrokarbonlar tamamen yakılır. Karbon dioksit ve su, bir molekül elek' e benzeyen kısımlarla olduğu bir kurutucu yenileyici sistem ile kaldırılır.

İkinci olarak CO₂' i ölçmek için dedektöre ihtiyaç vardır. Dedektör, örnek matrisine bağlı olarak seçilmelidir. Bir çok analitik yöntem CO₂ tespiti için mevcuttur. Bunlar; IR dedektörleri, İletkenlik dedektörü, CO₂ elektrot dedektörü, alev iyonizasyondedektörü (FID) dir [91].

3.12. Analitik Yöntem Validasyon Parametreleri

Seçicilik

Seçicilik, ölçülmesi hedeflenen bileşiğin analiz edileceği matriste doğru olarak tespit edilmesidir. Aranılan analitle aynı özellikleri gösteren (aynı dalga boyu, aynı alıkonma zamanı vb.) bileşenlerin olmadığı kanıtlanmaya çalışılır. Bu amaçla analiti içermeyen kör örnekler hazırlanarak analiz edilir [92].

Kesinlik

Kesinlik ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ifadesidir. Bağımsız analiz sonuçları arasındaki tutarlılığı gösterir. Kesinlik doğruluğun gerçeklik dışındaki diğer bir bileşeni olup rastgele hataların dağılımını gösterir.

Kesinlik ölçümünü 4 faktör etkilemektedir. Bunlar zaman (kısa ve uzun zaman aralığı), kalibrasyon (aynı ekipmanda dahi ölçümler arasında yeniden kalibrasyon yapıp yapılmadığı) operatör (aynı veya değişik operatörler) ve ekipman (ölçümlerde aynı veya farklı ekipmanların kullanılıp kullanılmadığı) olup bunların değişkenliğine göre kesinlik değişmektedir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik olarak iki genel kesinlik ölçümü bulunmaktadır [92].

Doğruluk

Doğruluk bir ölçüm sonucunun gerçek değere ve birbirlerine yakınlığını ifade etmek için kullanılır. Doğruluğun kesinlik ve gerçeklik olmak üzere iki bileşeni vardır.

Hata çeşitleri sistematik ve rastgele hata olmak üzere ikiye ayrılır. Rastgele hata, miktarları etkileyen ve öngörülemeyen varyasyonlardan doğar. Bu rastgele etkiler, bir ölçülenin tekrarlanan gözlemlerinde varyasyonda artışa neden olur. Bir analitik sonucun rastgele hatası telafi edilemez, fakat gözlem sayısı arttırılarak azaltılabilir. Sistematik hata, bir ölçülenin bir seri analizinde sabit kalan veya tahmin edilebilir şekilde değişen hatadır [92].

Kalibrasyon Eğrisi

Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal (lineer) olması, yani cihaz cevabıyla hemen hemen orantılı olması istenir. Kalibrasyon eğrisi kullanabilmek için analitin konsantrasyon aralığı tahmin edilebilmeli, örneğin matriks koşulları değerlendirilmelidir.

Örneğin matriks koşullarına benzer koşullarda bir takım standart hazırlanır; standartlar, tahmin edilen konsantrasyon aralığını kapsayacak seviyelerde olmalıdır.

- i. Analit içermeyen bir şahit hazırlanır.
- ii. Standartlar ve şahit analiz cihazında ölçülür ve elde edilen değerlerle bir kalibrasyon grafiği çizilir.
- iii. Bir kalibrasyon eğrisinin çizilebilmesi için normal olarak, en az 3 standart ve bir şahit kullanılır.
- iv. Örneğin (analit konsantrasyonu bilinmiyor) ölçümü yapılır; alınan cevaplar kalibrasyon eğrisinin dinamik aralığı içindeyse, konsantrasyon hesaplanır [92].

Minimum Tayin Limiti (LOD)

Analitin ayırt edilebildiği en düşük konsantrasyondur. Örneğin kromatografik bir metotta analit sinyalinin gürültüden ayrılabilmesi için gereken minimum analit miktarıdır. LOD çalışması ile; validasyonu yapılan metot ve belirlenen matrikste ölçülebilen ancak miktarı kesin olarak tayin edilemeyen konsantrasyon bulunmaktadır.

$$XL = Xb1 + k \cdot sb1$$

Xb1 kör örnek ortalaması, sb1 kör örnek ölçümlerinin standart sapması, k ise çarpan faktörüdür ve genellikle 3 olarak alınır.

LOD hesaplaması için kullanılan farklı metotlar bulunmaktadır:

- i. Tayin limiti genellikle sinyal/gürültü oranının 3 katı olarak alınır.
- ii. Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 ölçme yapılır. Ölçüm değerlerinin standart sapması (s) hesaplanır. Tayin limiti $0 + 3s$ veya kör örneğe ilave edilen derişim $+ 3s$ olarak hesaplanır [84].

Minimum Ölçüm Limiti (LOQ)

Ölçüm limiti; analitin güvenilir bir şekilde ölçülebildiği, kabul edilebilir doğrulukta ve kesinlik değerlerindeki en düşük konsantrasyon seviyesidir. LOQ hesaplaması için kullanılan farklı metotlar bulunmaktadır:

- i. Kör örnek ölçüm değerlerinin standart sapmasının 5, 6 veya 10 katı alınarak hesaplanır.
- ii. Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 ölçme yapılır. Ölçüm değerlerinin standart sapması hesaplanır. Standart sapmanın 5, 6 veya 10 katı alınarak hesaplanır.
- iii. Sinyal/ gürültü oranının 10 katı alınarak da LOQ hesaplanabilir [84].

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, fotokatalizörün sentezi ve karakterizasyonu, fotokatalitik yıkım koşullarının belirlenmesi ve ortam ara ürünlerinin aydınlatılması olarak üç kısımdan oluşmaktadır.

a) Görünür bölgede aktif katalizörlerin sentezlenmesi;

- ✓ Bu amaçla reflux yöntemi kullanılarak saf TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 sentezlendi.

Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonu;

- ✓ XRD, BET, SEM, EDX, XRF, XPS, TEM, partikül boyut dağılımı, UV-Vis/DRS analizleri yapılarak belirlendi.

b) Farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinin imazamox üzerinde belirlenmesi;

- ✓ İmazamox'un sentezlenen S katkılanmış nano TiO_2 ile fotokatalitik yıkım koşullarının optimizasyonu (katalizör katkılama oranı, katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirlilik başlangıç derişimi, pH, organik ve inorganik matriks etkisi).
- ✓ Fotokatalitik yıkım sonucu ortamda kalan imazamox derişiminin UV-vis ve HPLC ile izlenmesi, ve ayrıca toplam organik karbon (TOC) ölçümleri ile karşılaştırılması.

c) Fotolitik yıkım sonrası ortamda oluşabilecek ara ürünlerin LC-MS ile izlenmesi ve yıkım mekanizmasının (pathway) belirlenmeye çalışılması.

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bütün bu deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışma sırasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formülü	Firma adı
Titanyum(IV) izopropoksit,%97	Ti(OPri) ₄	Alfa Aesar
Imazamox	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄	Sigma-Aldrich
2-Propanol, %99,5	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck
Potasyum klörür	KCl	Merck
Etanol, %96 (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	Lab-Kim
Potasyum Nitrat	KNO ₃	Merck
Magnezyum klörür	MgCl ₂ . 6H ₂ O	Merck
Sodyum fosfat	Na ₂ PO ₄ .6H ₂ O	Merck
Kalsiyum sülfat	Ca ₂ SO ₄	Merck
Hidrojen klörür	HCl	Merck
Potasyum Karbonat	K ₂ CO ₃	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Fosforik Asit, %85	H ₃ PO ₄	Merck
Patasyum Hidrojen Ftalat,	PHF	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihazın adı	Markası	Kullanım amacı
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen TiO_2 ’ lerin su içerisinde disperse edilmesinde kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Hettich Zentrifugen Universal 320R	Sentezlenen fotokatalizörlerin alkollü ortamdan uzaklaştırılması için kullanıldı.
pH metre	WTW Series Ph 720	pH ölçümü
Analitik terazi	Ohyo JL-180	Katalizör ve kimyasalların miktar olarak ölçülmesinde kullanıldı.
Vakum Etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen TiO_2 ’ lerin kurutulmasında kullanıldı.
Işınlandırma Ünitesi	Erichsen SolarBox 1500	Fotokatalitik aktivite testlerinde kullanıldı.
UV/VIS Spektrofotometresi	Varian Carry 50	Fotokatalitik parçalanma sırasında imazamox derişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
Partikül Boyut Analiz Cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen TiO_2 ’ lerin sulu ortamda parçacık boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Dijital LEO-EVO 40	TiO_2 ’ lerin tanecik yapısının ve element dağılımının belirlenmesinde kullanıldı
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Asap 2000	TiO_2 ’ lerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanıldı.
X-Ray Difraktometre	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Sentezlenen TiO_2 ’ lerin kristal yapılarının belirlenmesi kristal boyutlarının hesaplanmasında kullanıldı.
XRF	PANalytical Axios XRF Spectrometer	Sentezlenen fotokatalizörlerdeki Ti, O ve katkılanan S oranlarını belirlemek için kullanıldı.
TOC	Teledyne Tekmar TOC Torch	Fotokatalitik parçalanma sonrasında kalan C derişimini belirlemede kullanıldı
HPLC	Agilent 1100 Series	Imazamox’un fotokatalitik yıkım sonrası sulu ortamdaki derişiminin izlenmesinde kullanıldı.
LC-MS	Agilent 1100 Series	Fotokatalitik yıkım süresince ortam ürünlerinin m/z oranlarını belirlemek için.

Bu cihazların dışında UV-Vis, HPLC ve TOC analizlerinden önce çözeltileri süzmek amacıyla Agilent marka 0.45 µm gözenek çaplı mikrofiltreler kullanıldı.

Fotokatalitik yıkım için kullanılan reaktör sistemi

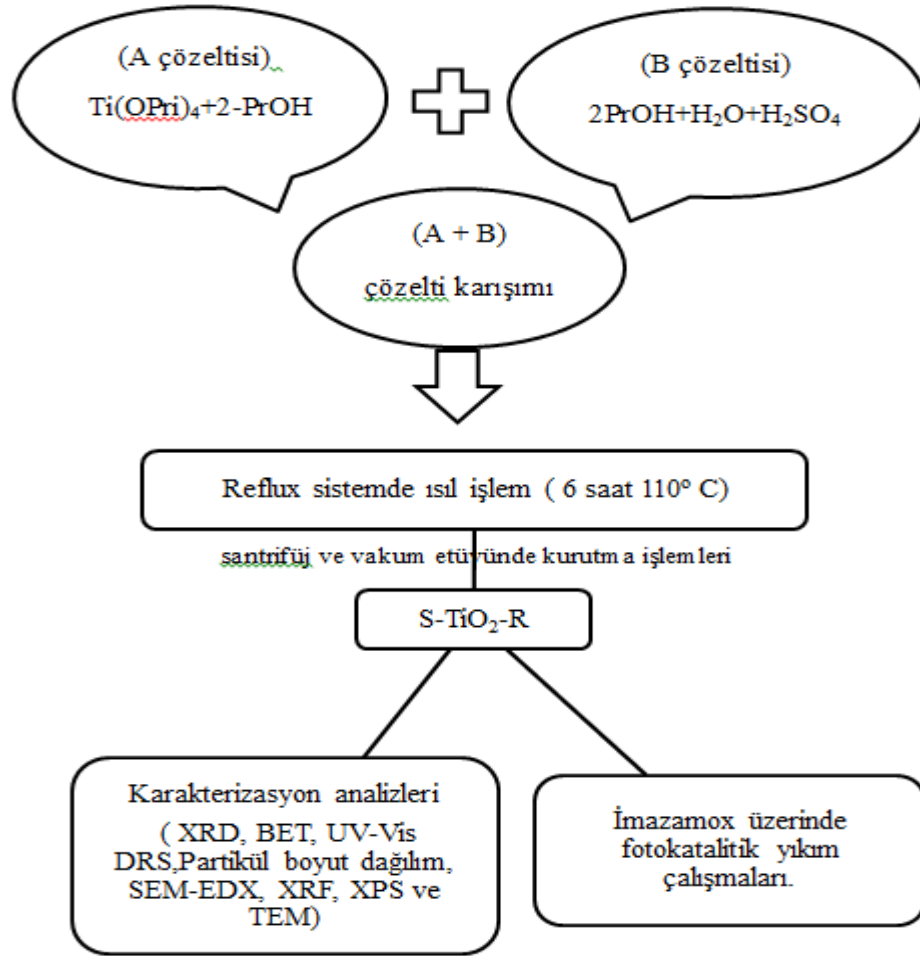
Fotoreaktör sistem olarak Şekil 4.1’ de gösterilen Erichsen Solar Box 1500 marka ışınlama ünitesi kullanılmıştır. Fotoreaktör, ışın şiddeti ayarlama özelliğine sahiptir. Işınlama işlemi UV ışık altında ve ayrıca görünür ışık altında yapıldı. Görünür bölgede ışınlama için; UV ışığı tutup, görünür ışığı geçiren şeffaf filtreler, kaplar üzerine konularak ışınlama yapıldı. Işınlama esnasında fotoreaktör içinde, işlem gören çözeltinin buharlaşmasını engellemek için fotoreaktörün alt kısmından su geçirilmektedir. Ayrıca solar box ünitesi içerisinde sıcaklık artışını önlemek için fan sistemi bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Fotoreaktör sistem ve kullanılan şeffaf kaplar

4.2. Yöntem' in Uygulanması

4.2.1. Reflux yöntemiyle S katkılanmış ve katkılanmamış nano TiO_2 katalizörlerinin sentezi



Şekil 4.2. Reflux yöntemiyle S katkılanmış TiO_2 ' in sentez şeması ve reflux sistem

A çözeltisi; beher içerisinde 46 ml 2-propanol ve 14 gr $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ karıştırılıp 500 rpm’de manyetik karıştırıcı üzerinde 15 dk bekletildi.

B çözeltisi; 500 ml’lik balon içerisinde 322,10 ml 2-Propanol, 86.08 g. distile su ve 0,478 g. H_2SO_4 katılarak hazırlanan karışım yine manyetik tabla üzerinde, karıştırıcıda 15 dk 500 rpm’de karıştırıldı.

A çözeltisi damla damla B çözeltisine eklendi. Damlatma işlemi bittikten sonra yine 500 rpm’de 15 dakika karıştırma işlemi uygulandı.

Homojen bir karışma sağlandıktan sonra reflux sistemde geri soğutuculu yağ banyosunda 6 saat 110°C ’ de ısıtım işlemi uygulandı. Isıtmadan sonra karışım oda sıcaklığında bırakılarak soğuması için bekletildi. Sonrasında ortamda bulunan alkolü uzaklaştırmak için 9000 rpm’de santrifüjlendi. Sentezlenen fotokatalizör 50°C ’ de en az iki gün vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu.

4.2.2. Sentezlenen fotokatalizörlerin karakterizasyonuna ilişkin araştırma bulguları

X-ışınları kırınım yöntemi (XRD)

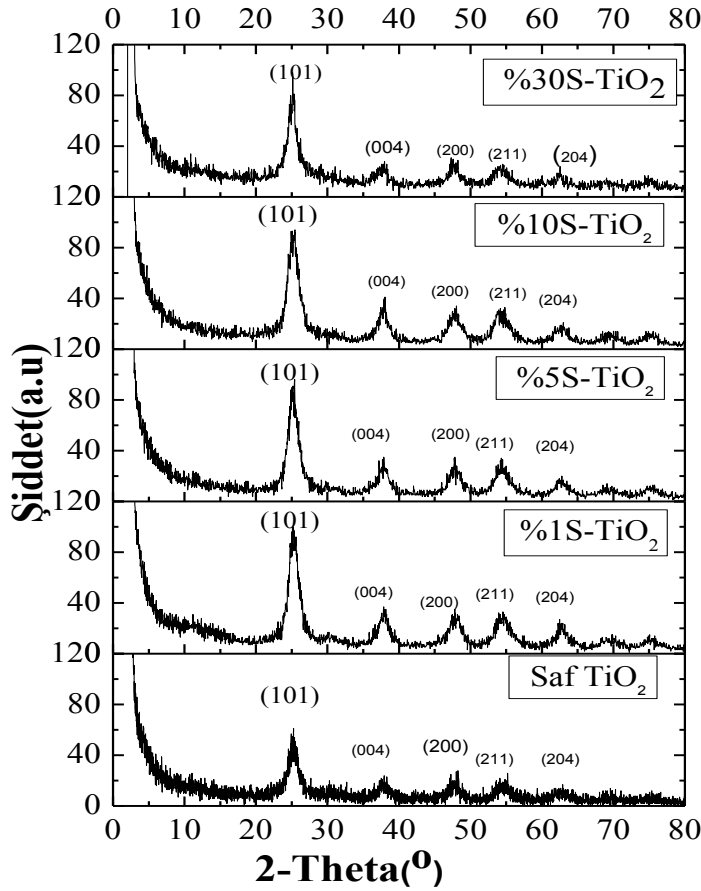
Saf TiO_2 ve farklı oranlarda S-katkılanmış TiO_2 katalizörlerin kristal yapısının incelenmesi için, saf TiO_2 ve farklı oranlarda kükürt katkılı fotokatalizörlerin XRD spektrumları, Rigaku RadB-DMAX II markalı bir toz spektrofotometrede $\text{Cu K}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ile çekilmiştir. Uyarıcı voltaj ve emisyon akımı sırası ile 45 kV ve 40 mA dir. XRD difraktogramları tarama aralığı $20 - 80^\circ (2\theta)$ ve tarama derecesi 3 min^{-1} olacak şekilde elde edilmiştir.

Saf TiO_2 ve S-katkılanmış TiO_2 örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 4.3’ de gösterilmiştir. Tüm örnekler için elde edilen spektrumlarda en şiddetli pikin yaklaşık $2\theta=25.28^\circ$ ’de olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca gözlemlenen diğer belirgin pikler ($\sim 37.86^\circ$, 47.82° ve 54.54°) de anataz yapıyı ifade etmektedirler. Ortamda sadece anataz fazına ait spektrumlar bulunup, rutil fazına ait spektrumlar bulunmadığı için saf TiO_2 ve kükürt katkılı katalizörlerin tamamen anataz yapıda olduğu görülmektedir.

Sentezlenen TiO_2 örneklerinin ortalama kristal boyutları, anataz yapının saçılma karakteristiğinin Scherrer eşitliğine uygulanması ile hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Eşitlikte D; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, K; kristal form faktörünü(0.94), λ ; X-Ray ışınının dalga boyunu (Cu K α radyasyonu için 0.1548 nm' dir), β ; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği, θ ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir Katalizörlerin Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları aşağıda verilmiştir.



Katalizör	Kristal boyutu(nm)
Saf TiO ₂	10.9
%1S TiO₂	9.6
%5S TiO ₂	10.2
%10S TiO ₂	11.6
%30S TiO ₂	13.1

Şekil 4.3. Farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO₂'e ait XRD spektrumları

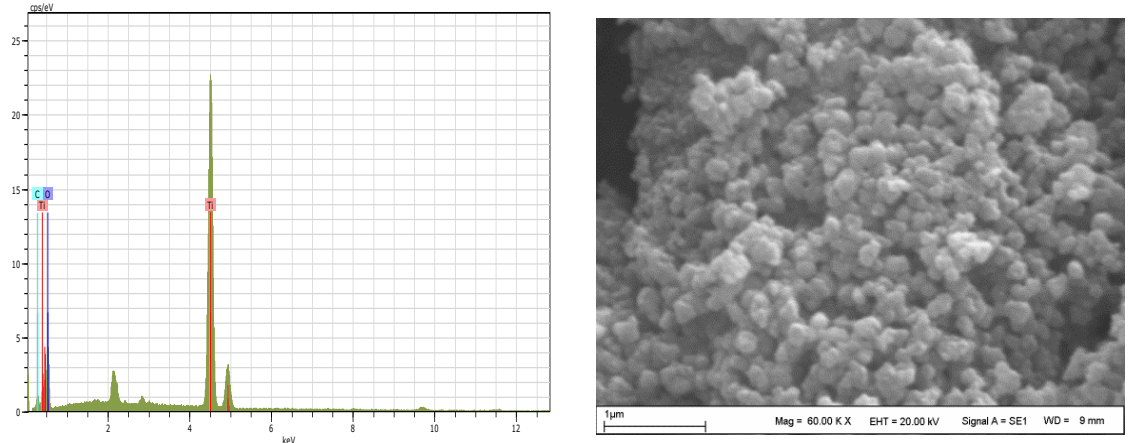
SEM analizleri (taramalı elektron mikroskopu)

Sentezlenen farklı oranlarda S katkılı ve katkısız TiO₂'in mikrokristal yapısı ve yüzey karakteristiklerini belirlemek için SEM analizleri yapıldı. Karalizörlerin iletkenliğini sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için, altın ile kaplama yapıldıktan sonra elektron mikroskopunda incelemeye alınmıştır.

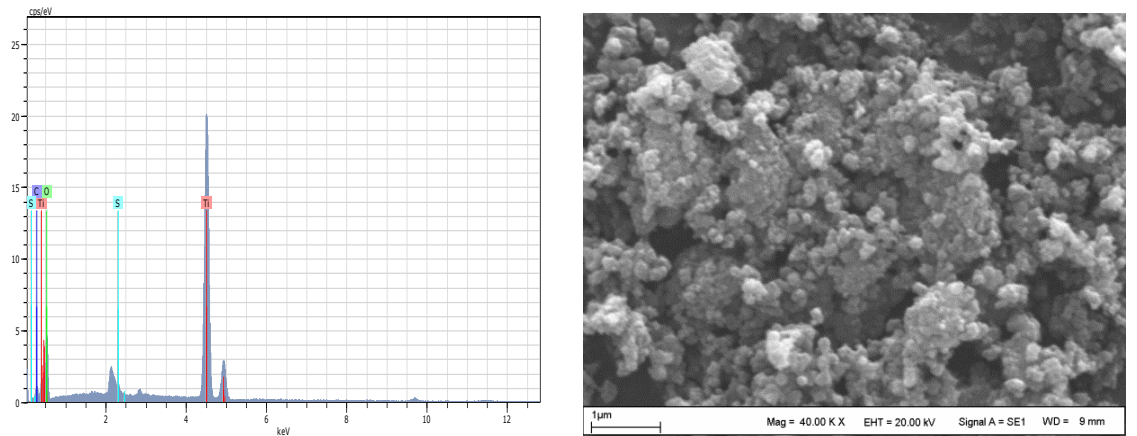
10^{-4} Pa vakum altında ve numunelerin yapısına göre değişen vakum sürelerinde yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanarak ortalama 30 dakika tarama işlemi yapıldı. Vakum tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alındı.

Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisini belirlemek için SEM ve yaklaşık % element içeriğini göstermek için EDX sonuçları aşağıda verilmiştir. Şekil 4.14, saf TiO_2 'nin SEM ve EDX görüntüsünü göstermektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde saf TiO_2 ve nominal %1 S katkılanmış nano TiO_2 yüzeyinin homojen ve hepsinin aynı büyüklükte küresel partiküllerden meydana geldiği görülmektedir.

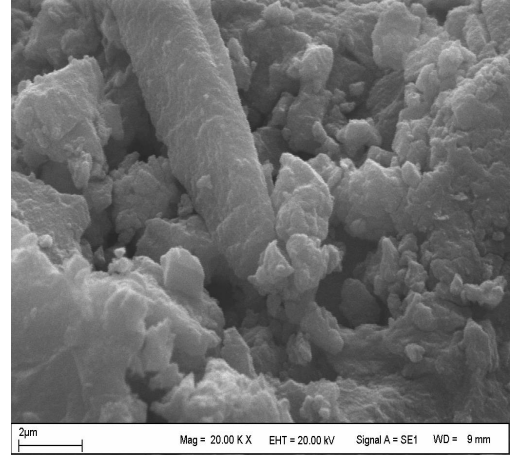
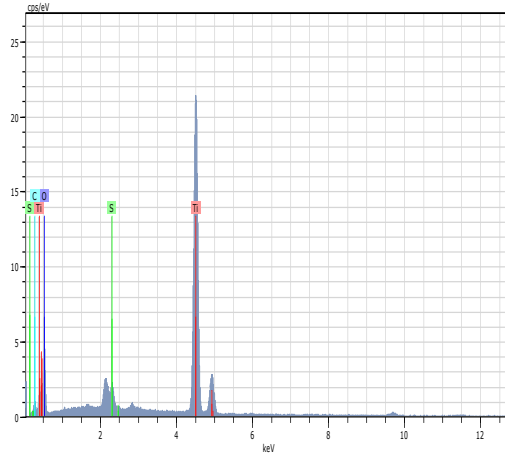
Fakat S katkı oranı arttıkça katalizörlerin yüzey morfolojisi yani şekil özellikleri değişmektedir. Küresel tanecikler yerine yığın halinde büyümüş tanecikler ve homojen olmayan görüntüler ortaya çıkmıştır.



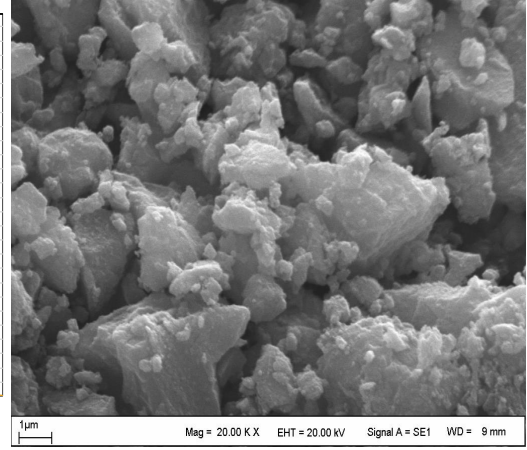
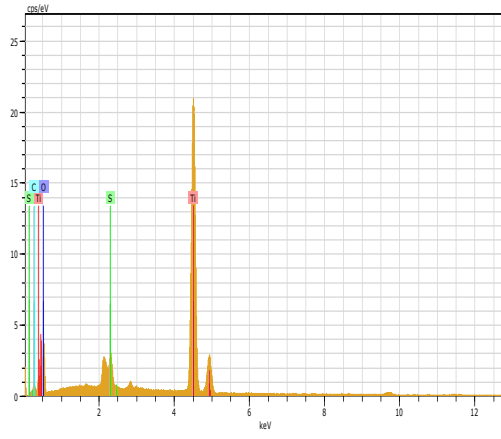
Şekil 4.4. Saf TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu



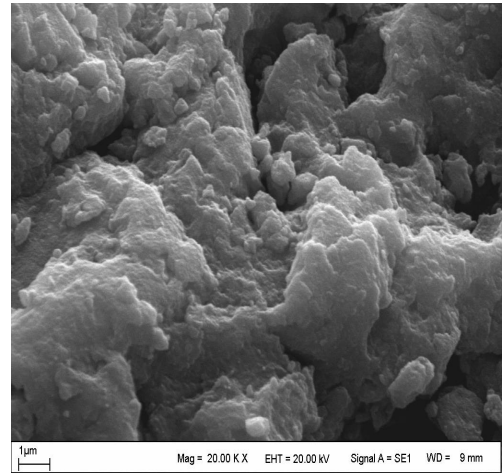
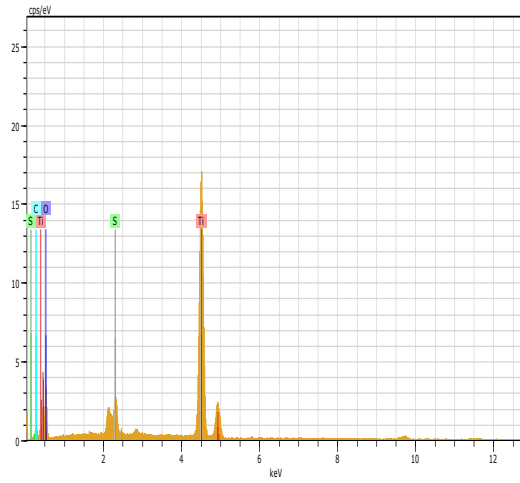
Şekil 4.5. Nominal %1 S katkılı TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu



Şekil 4.6. Nominal %5 S katkılı TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu



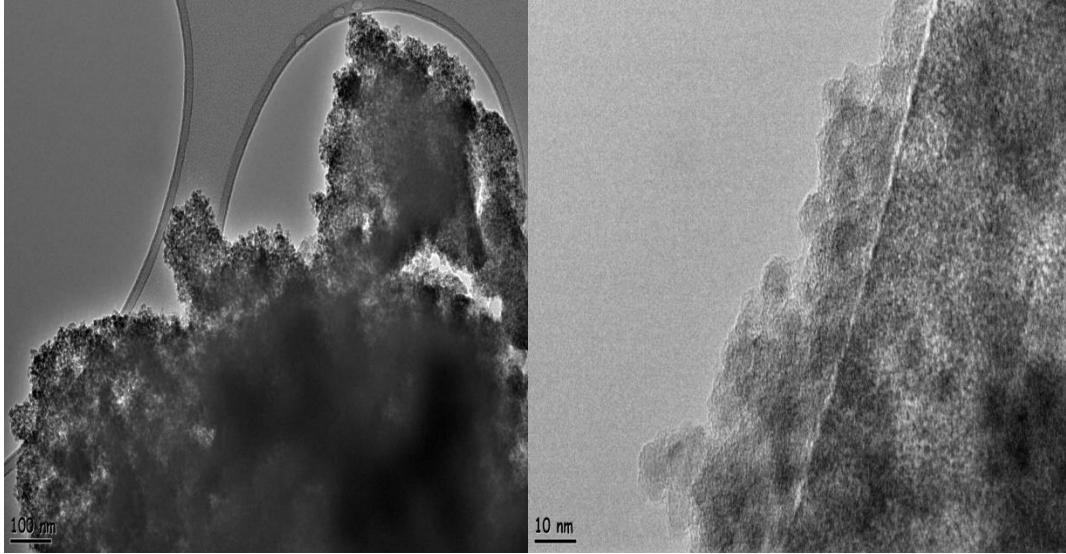
Şekil 4.7. Nominal %10 S katkılı TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu



Şekil 4.8. Nominal %30 S katkılı TiO_2 partikülüne ait yüzey görüntüsü ve EDX spektrumu

Geçirmeli Elektron Mikroskopu (TEM) Analizleri

Sentezlenen nominal %1 S katkılı TiO_2 'in mikrokristal yapısı ve kristalitesini belirlemek için TEM analizleri yapıldı. TEM analizinde kaynaktan çıkan elektronları condenser ve objective lenslerden geçirerek ışınları örnek üzerinde bir alana düşürür. Eğer örnek yeterince inceyse projektör lenslerden geçen ışın fosfor ekranda bir desen (görüntü) oluşturacaktır. TEM son derece yüksek çözünürlükler elde edilebilir. TEM için örnek hazırlanırken örnekler elmas pasta ile inceltilir. 1,2,3,4 diye farklı elmas pastalar bulunmaktadır. Sonra örnekler parlatılır ve iletken olması için altın veya karbon ile ince film ile kaplanır. Kaplama ya püskürtme yöntemi ile ya da iyon ışını yöntemi ile yapılmaktadır.



Şekil 4.9. Nominal %1 S katkılı TiO_2 taneciklerine ait TEM görüntüleri

X- ışınları floresans spektroskopisi (XRF analizleri)

Sentezlenen fotokatalizörlerdeki Ti, O ve katkılanan S oranlarını belirlemek için XRF analizi yapıldı. Sentezlenen katalizörleri analize hazır hale getirmek için; 5,000 g olarak tartılan tamamen toz haline getirilmiş katalizörlere 1,000 g bağlayıcı (toz parafin) eklenmiş ve tam homojen hale getirildikten sonra 10 ton basınç uygulanarak pelletler hazırlanmıştır. XRF ölçüm koşulları aşağıda çizelge 4.3' de, sonuçlar ise çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. XRF analizinin ölçüm koşulları

Analitik Koşullar	
Analysis Medium	Vacuum
Vacuum Level	12.60 Pa
Dedector Flow Gas	Ar-CH ₄ (Mix P-10)
Gas Flow Ratio	1.1 L/h
Gas Pressure	819.0 hPa
Medium Gas	He
X-Ray Tube	Rhodium
Collimator	300 µm
Mask Diameter	30
Cabinet Temperature	29.99°C

Çizelge 4.4. Farklı oranlarda % S katkılanmış fotokatalizörlere ait XRF sonuçları

	Saf TiO ₂ (%)	Nominal 1S- TiO ₂ (%)	Nominal 5S- TiO ₂ (%)
Ti	59.73	59.19	56.66
O	40.10	40.28	41.14
S	----	0.45	2.20

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi (BET)

Saf TiO₂ ve S-katkılanmış TiO₂ katalizörleri statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapılmıştır. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek, yüzey alanını hesaplamaktadır (m²/g veya cm²/g).

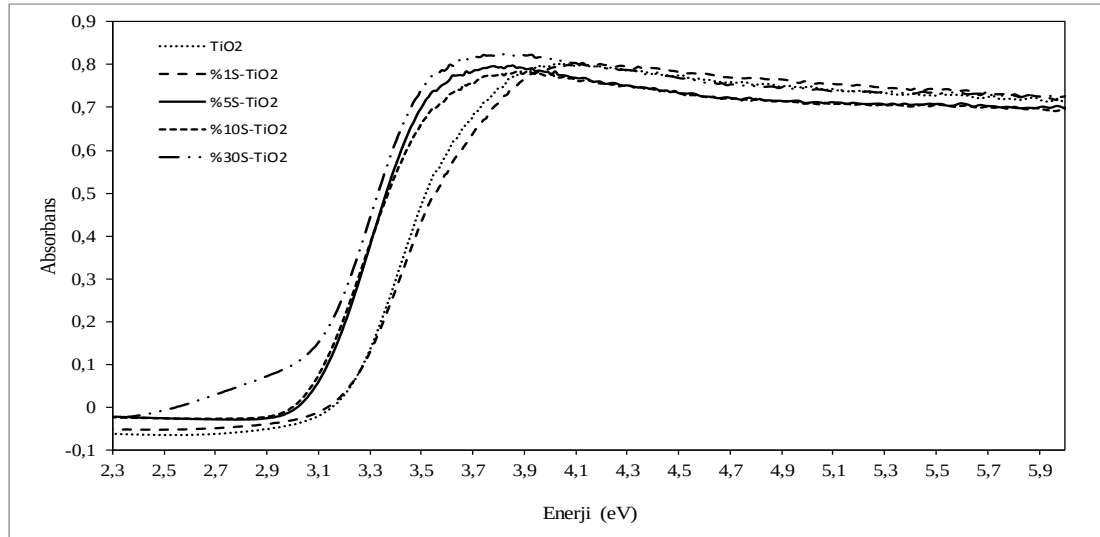
Bu amaçla 77K’ de N₂ gazı adsorbsiyonu Micrometrik ASAP 2000 model cihazda sağlanmış, daha sonra BET ölçümleri için örneklerden 130° C’ de 4 saat boyunca geri salınan N₂ gazı ölçülmüştür. Sonuçlar çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Nano TiO₂ ve farklı oranlarda S katkılanmış nano TiO₂ katalizörlerinin yüzey alanları

Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g)
Saf TiO ₂	217.73
%1S TiO₂	221.33
%5S TiO ₂	179.55
%10S TiO ₂	183.48
%30S TiO ₂	144.68

UV-Vis/DRS analizleri

Sentezlenen katalizörlerin bant boşluk (band-gap) enerjilerinin belirlenmesi için UV-Vis-DRS kullanıldı. Sentezlenen katalizörler, UV-Vis-DRS aparatının ilgili numune kabına, kalınlığı yaklaşık 1 mm çaplı olacak şekilde yayılır. Tamamlayıcı aparat ile toz sabitlendikten sonra, DRS örnek bölmesine yerleştirilir. BaSO₄ referans maddesine karşı 200-800 nm aralığında ölçüm yapılır. Ölçüm sonuçları absorbans-dalgaboyu, geçirgenlik-dalgaboyu veya refleksiyon-dalgaboyu şeklinde alınabilir. İlgili spektrumdaki sonuçlar absorbans-enerji grafiği formatına dönüştürüldükten sonra, sigmoidal eğrinin dönüm noktasından çizilen teğetin x eksenini kestiği noktadan band boşluğu enerjisi okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



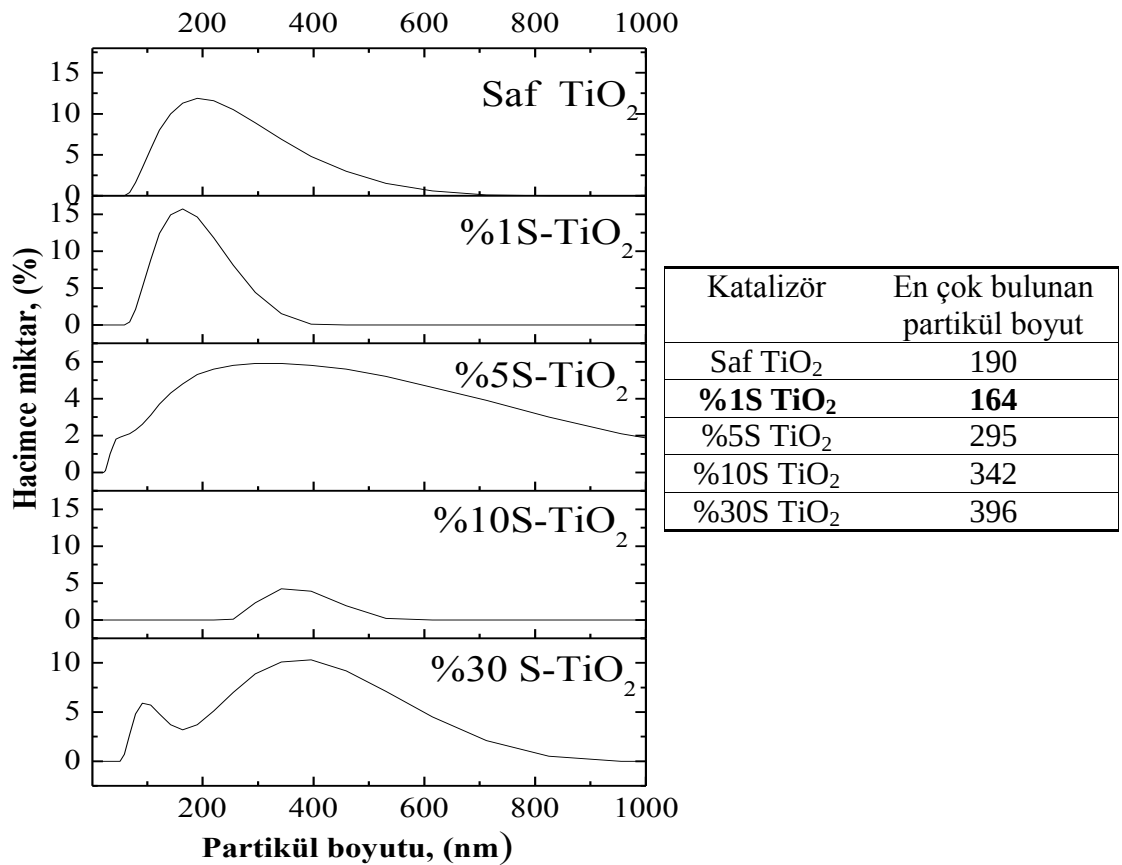
Şekil 4.10. Farklı oranlarda S katkılanmış TiO₂ fotokatalizörlerinin DRS grafiği

Çizelge 4.6. Farklı oranlarda % S katkılanmış TiO₂'in DRS sonuçlarına göre hesaplanmış band-gap enerjileri

Katalizör	E _g (eV)
Saf TiO ₂	3.16
%1S TiO₂	3.14
%5S TiO ₂	3.02
%10S TiO ₂	3.02
%30S TiO ₂	2.98

Partikül boyut dağılımının belirlenmesi

Saf TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 katalizörlerinin partikül boyut dağılımlarını belirlemek için dinamik ışık saçılma metodu (dynamic light scattering DLS) kullanıldı. Bu amaçla, 5 ml lik santrifüj tüpü içerisine %0.1-1 oranında sol oluşturacak şekilde katalizörler alındı ve katalizörler saf su+HCl çözeltisi içerisinde dağıtıldı. En iyi dağılma %0.1'lik sol içerisinde olduğundan partikül boyut dağılımının belirlenmesi %0.1 sol içerisinde yapıldı. 5 ml' lik santrifüj tüpü içerisine %0.1 sol şekilde katalizör eklendi. Ortama 4 ml distile su eklendi ve ultrasonik banyoda 10 dk tutuldu sonrasında sulu katalizörlü ortama 3-4 damla HCl eklenerek ultrasonik banyoda şeffaf sol oluşuncaya kadar tutuldu. Sonrasında saf su eklenerek hacim 5 ml'ye tamamlandı. Zeta Sizer cihazında, sentezlenen katalizörlerin hacimsel olarak en çok bulundukları partikül boyutları belirlendi ve sonuçlar şekil 4.11' de verildi.



Şekil 4.11. Saf TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 fotokatalizörlerine ait partikül boyut dağılımı grafiği

4.3. Imazamox'un S Katkılanmış TiO₂ ile Fotokatalitik Yıkımı Üzerine Etki Eden Parametrelerin Araştırılması

Farklı oranlarda % S katkılanarak sentezlenen fotokatalizörlerin imazamox üzerindeki fotokatalitik etkilerinin belirlenmesi;

- ✓ Öncelikle farklı oranlarda S katkılanmış TiO₂'lerin fotokatalitik aktivitesi araştırıldı. Böylece en etkin S katkı oranı belirlenmeye çalışıldı. Hangi S katkı oranının etkili olduğu belirlendi.
- ✓ Imazamox'un fotokatalitik yıkım koşullarının belirlenmesi amacıyla; farklı katalizör miktarı, ışınlama süresi, kirlilik derişimi, organik matriks etkisi, pH etkisi, ortama eklenen anyon ve katyonların etkisi gibi parametreler denendikten sonra imazamox için optimum fotokatalitik yıkım koşulları belirlendi. Ortamda yıkım sonrası kalan imazamox derişimi UV-Vis spektrofotometresi ile izlendi.
- ✓ Farklı ışınlama sürelerinden sonra ortamda kalan toplam organik karbon, TOC ölçümleri ile belirlendi.
- ✓ HPLC ve LC/MS kromatografisi kullanılarak fotokatalitik yıkım basamakları izlendi ve yıkım mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

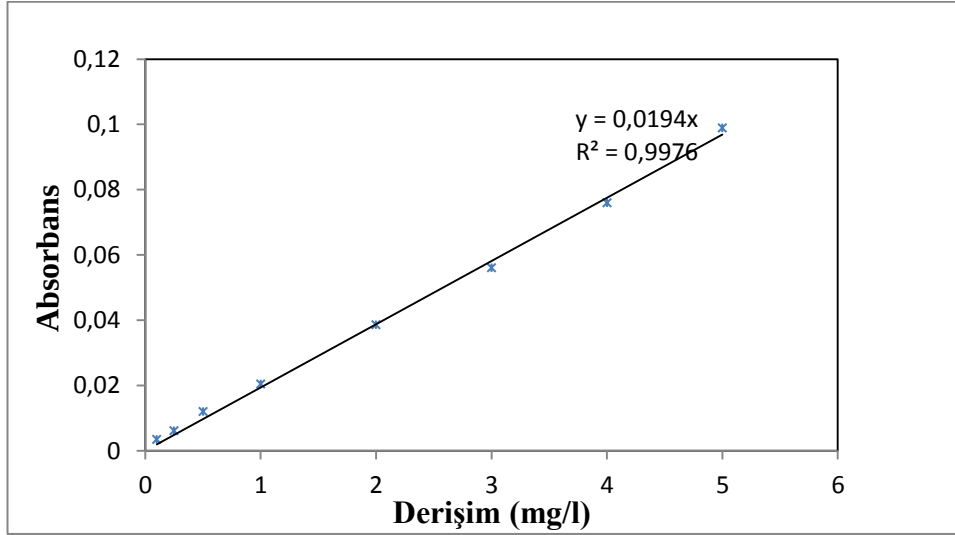
- Standart imazamox çözeltilerinin hazırlanışı

100 ppm imazamox çözeltisini hazırlamak için; 50°C de 1 saat süreyle kurutulmuş imazamoxdan 0.01 g alınarak, 100 ml'lik balon jodede saf suyla çözüldü. Bu çözeltiden saf suyla seyreltme yapılarak 20 ppm'lik ara stok hazırlandı.

UV-Vis spektrofotometresinde analizler için; 20 ppm'lik ara stoktan 0.1- 5.0 mg/L çalışma aralığında imazamox çözeltileri, kütlece %0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ (nominal %1S katkılanmış TiO₂) içeren 25 ml saf su içerisinde hazırlandı (çizelge 4.7). Bu standart çözeltiler 0.45 µm mikrofiltrelerde süzöldükten sonra UV-Vis spektrofotometre'de 270,8 nm'de absorbanları ölçöldü.

Çizelge 4.7. UV-Vis analizi için kullanılan standart çözeltiler (%0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ içeren sulu ortam).

Standart çözelti derişimi (mg/L)	Stok çözelti derişimi (mg/L)	Alınan hacim (ml)	Son hacim (ml)	Ölçülen Absorbans
0.10	20	0.125	25	0.0035
0.25	20	0.312	25	0.0061
0.50	20	0.625	25	0.0120
1.00	20	1.25	25	0.0205
2.00	20	2.50	25	0.0386
3.00	20	3.75	25	0.0561
4.00	20	5.00	25	0.0670
5.00	20	6.25	25	0.0989



Şekil 4.12. Farklı derişimlerde imazamox içeren çözeltilere ait UV-Vis kalibrasyon grafiği (%0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ içeren sulu ortam, $\lambda_{\max}$: 270.8 nm).

UV-vis spektrofotometrede imazamox için LOD ve LOQ değerleri kör çözeltinin standart sapmasının sırayla 3 ve 10 katını almak yerine; daha gerçekçi bir yaklaşımla ölçülebilen minimum imazamox derişiminin standart sapması dikkate alınarak bulunmuştur. Çünkü ölçümler esnasında katalizörün varlığından kaynaklanan zemin problemlerini gidermek için; katalizörle hazırlanan kör çözelti için okunan absorbans değeri sıfırlanmıştır.

Çizelge 4.8. UV-Vis spektrofotometrede imazamox için LOD ve LOQ değerleri (n=5)

	UV-vis spektrometresi (mg/l)
Okunan en küçük imazamox derişimi x	0,258
Standart sapma (s)	± 0,015
LOD (gözlenebilme limiti)	0,045
LOQ (tayin limiti)	0.15

HPLC analizleri için; 20 ppm lik ara stoktan 0.25- 5.0 mg/L çalışma aralığında imazamox çözeltileri, kütlece %0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ içeren 25 ml saf su içerisinde hazırlandı (Çizelge 4.9). Bu standart çözeltiler 0.45 µm mikrofiltrelerde süzildükten sonra HPLC ‘de pik alanları 270.8 nm ‘de ölçüldü.

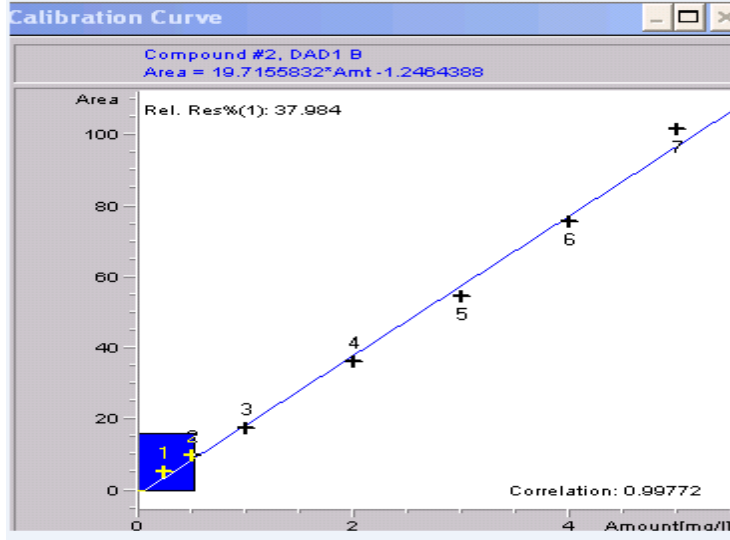
Çizelge 4.9. HPLC analizi için kullanılan standart çözeltiler (%0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ içeren sulu ortam).

Standart çözelti derişimi (mg/L)	Stok çözelti derişimi (mg/L)	Alınan hacim (ml)	Son hacim (ml)	Ölçülen Alan $\lambda_{\max}$: 270.8 nm
0.25	20	0.312	25	5.2
0.50	20	0.625	25	9.1
1.00	20	1.25	25	17.7
2.00	20	2.50	25	36.5
3.00	20	3.75	25	55.0
4.00	20	5.00	25	76.3
5.00	20	6.25	25	102.7

Çizelge 4.10. HPLC için kromatografik ayırma koşulları

Eluent	%35 metil alkol: %65 su (v/v)
Kolon	ACE 5 C ₁₈ S/N-A20810 (250×4.6 mm)
Program	İzokratik ayırım
Akış hızı	1 ml/dk
Dedektör	UV-Vis DAD (λ = 270.8 nm)

Çizelge 4.9’da verilen standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan imazamox’a ait kalibrasyon grafiği Şekil 4.12’ de verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı derişimlerde imazamox içeren çözeltilere ait HPLC kalibrasyon grafiği (%0.1 oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂ içeren sulu ortam, λ_{max} :270.8 nm).

Kromatoğrafi gibi sürekli kayıt alan teknikler için, genellikle S/N’ den, gürültü düzeyinin üç katı LOD, on katı ise LOD olarak kabul edilir. Ancak DAD dedektörlü HPLC’ de imazamox için LOD ve LOQ değerleri belirlenirken; sistemin gürültü sinyalinden güvenilir olarak farkedildiği en düşük derişime karşılık gelen sinyalin daha anlamlı olduğu gerçeğinden yola çıkılarak; okunabilen en düşük derişimin standart sapmasının üç katı LOD, 10 katı ise LOQ olarak alındı. Sonuçlar çizelge 4.11’ de verilmiştir.

Çizelge 4.11. HPLC’nin LOD ve LOQ değerleri (n=5)

	HPLC (mg/L)
Ortalama (x)	0.314
Standart sapma (s)	± 0.026
LOD (gözlenebilme limiti)	0.078
LOQ (tayin limiti)	0.26

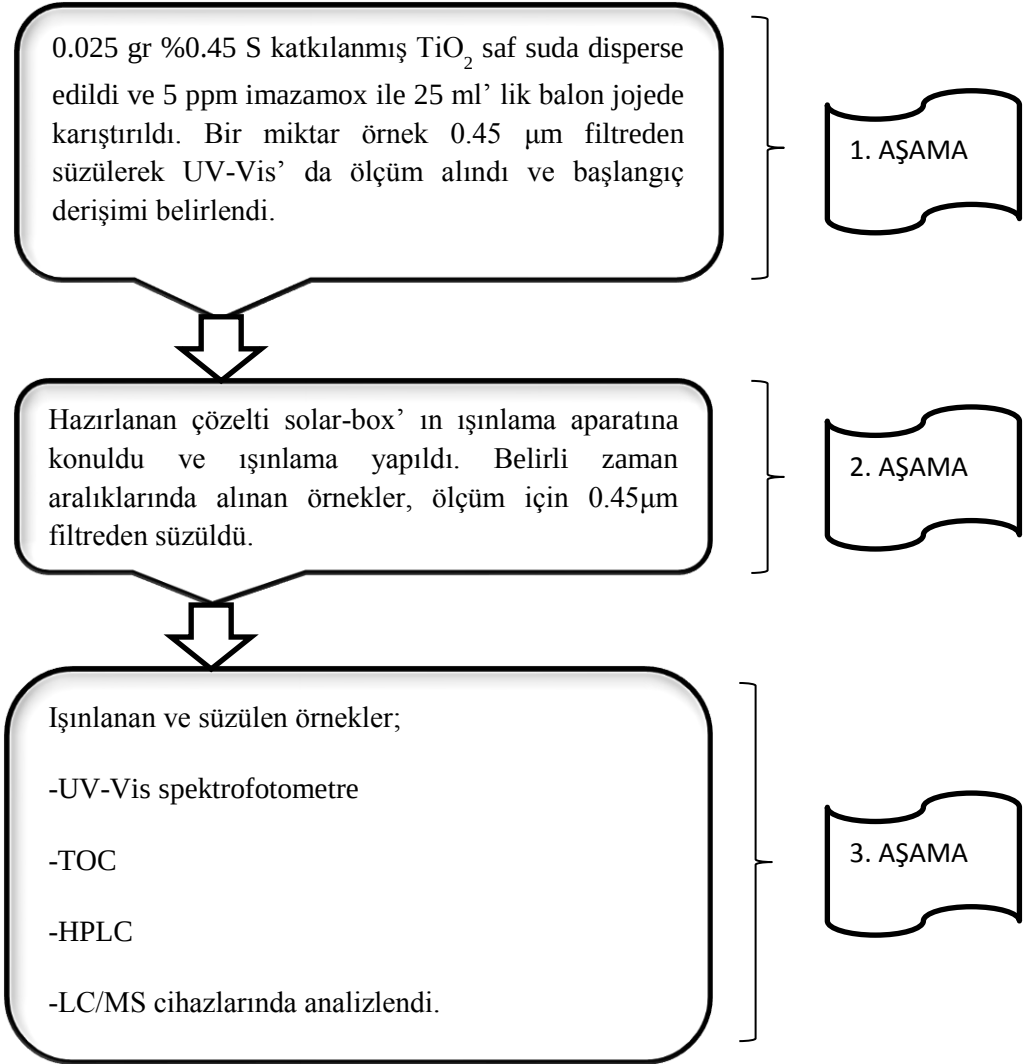
LC/MS için;

Çizelge 4.12. LC/MS ayırma koşulları

Eluent	%35 metil alkol:%65 su (v/v)
Kolon	ACE 5 C ₁₈ S/N-A20810 (250×4.6 mm)
Program	İzokratik ayırım
Akış hızı	1 ml/dk
İyonlaştırma ünitesi	ESI

4.3.1. Imazamox'un S katkılanmış TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonu üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi

Şekil 4.14'te fotokatalitik yıkım için uygulanan işlemler şematik olarak verilmektedir. Çizelge 4.13'te ise imazamox' un S katkılanmış nano TiO₂ ile en yüksek yıkım veriminin belirlenmesi için çalışılan parametreler verilmiştir. Amaç optimum yıkım koşullarının belirlenmesidir. Çizelge 4.13'de her bir parametre belirlenen sırayla çalışıldı. Bir parametre değiştirilirken diğerleri sabit tutuldu.



Şekil 4.14. Fotokatalitik parçalanma işleminin şematik gösterimi

Çizelge 4.13. Imazamox'un optimum yıkım parametrelerinin belirlenmesi

İşlem parametreleri	Değerler	Diğer koşullar	Amaç
(nominal) %S katkı miktarının etkisi (mol oranı)	%1 %5 %10 %30	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670W/m ² Imazamox: 5mg/L	Kükürt katkılanarak sentezlenen katalizlerden hangisinin daha aktif olduğunu belirlemek için yapıldı.
Fotoliz dengesi	360 dk ışınlama	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670 W /m ² pH: 4.70 Katalizör yok	Doğrudan imazamox ışınlanarak, fotoliz sonucu ne kadar parçalandığı gözlemlendi.
Katalizör miktarı (%)	0.05 0.075 0.1 0.25 0.5 1.0	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670 W /m ² pH: 4.15 Imazamox: 5mg/L	En etkin katalizör miktarını belirlemek için farklı katalizör miktarları suda disperse edilerek 180 dk ışınlama yapıldı.
Işınlama süresi (dk)	60 120 180 240 300 360	Işık gücü: 670W/m ² pH: 4.15 Imazamox: 5mg/L Katalizör oranı: %0.1	Farklı ışınlama sürelerinin etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Imazamox'un başlangıç derişiminin etkisi (mg/l)	5 10 20 30	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670W/m ² pH: 4.15 Katalizör oranı: %0.10	Farklı imazamox derişimlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
pH etkisi	2 4 6 8 10	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670W/m ² Imazamox: 5mg/L Kat. oranı: %0.10	Değişen pH değerlerinin yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.
Matriks etkisi (Gallik-Tannik asit) (mg/l)	10 20 30	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670W/m ² Imazamox: 5mg/L Kat. oranı: %0.10	Küçük ve büyük molekül büyüklüğüne sahip organik maddelerin parçalanma üzerine ayrı ayrı etkisini görmek için yapıldı.
Na ₂ PO ₄ .2H ₂ O MgCl ₂ .6H ₂ O KNO ₃ CaSO ₄	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ ,Na ⁺ ,K ⁺ (10-25mg/L) PO ₄ ²⁻ ,NO ₃ ⁻ ,Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ ,CO ₃ ²⁻ (11,46-29,20 mg/L)	Işınlama süresi: 360 dk Işık gücü: 670W/m ² Imazamox: 5mg/L Kat. oranı: %0.10	Çözelti ortamındaki anyon ve katyon iyonlarının yıkım üzerine etkisini görmek amacıyla yapıldı.

Çizelgede belirtilen parametreler çalışılırken; değiştirilen her bir parametreden sonra ortamda kalan imazamox derişimi UV-vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. UV-vis ölçümleri imazamox için belirlenen $\lambda_{\max} = 270.8 \text{ nm}$ 'de yapılmıştır. Sonuçlar her bir parametre için çizelge ve şekil olarak aşağıda verilmiştir.

% parçalanma = $(C_0 - C) / C_0 \times 100$ formülünden hesaplanmıştır.

Burada C_0 ; başlangıç imazamox derişimini, C ise süzüntüde kalan imazamox derişimini ifade etmektedir.

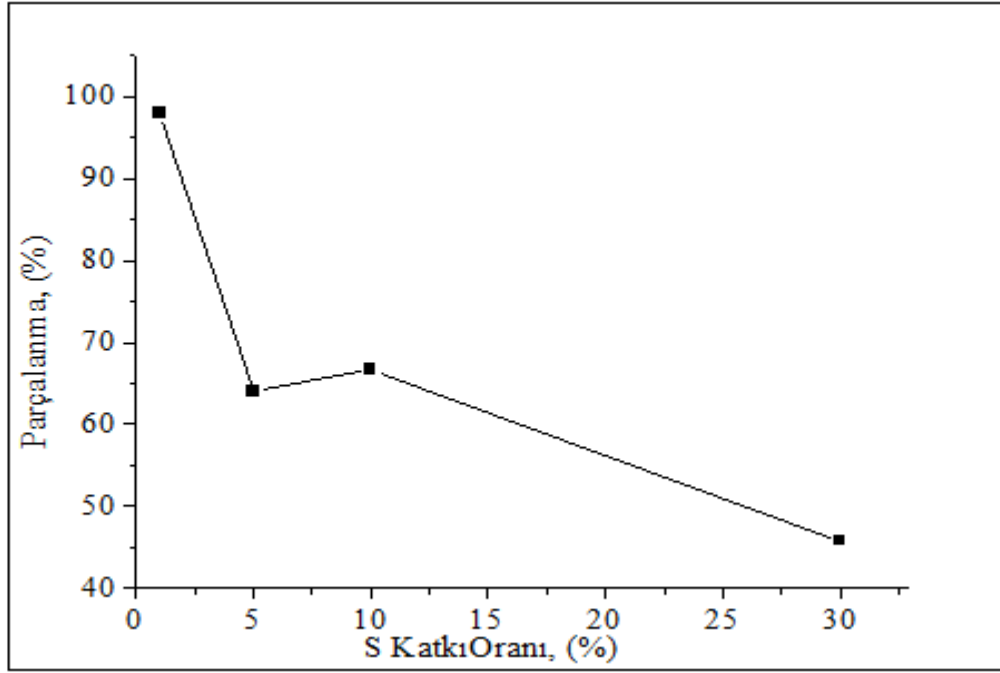
4.4. İmazamox'un S Katkılanmış Nano TiO_2 ile Fotokatalitik Yıkımına İlişkin Araştırma Bulguları

Farklı oranlarda S katkılanarak sentezlenen katalizörlerin 5 ppm imazamox üzerinde fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 'in, imazamox üzerindeki fotokatalitik etkisini incelemek için yapılan deney sonuçları Çizelge 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir. İmazamox çözeltisi üzerinde en iyi yıkım etkisini nominal %1S (gerçek değeri %0.45 S) katkılı TiO_2 katalizörünün gösterdiği bulundu. Bu nedenle en iyi yıkım koşullarının belirlenmesi ve diğer çalışmalar %0.45 S katkılanmış TiO_2 katalizörü kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.14. Farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 'in, imazamox üzerindeki fotokatalitik etkisi

Katalizör	Parçalanma (%)
%1S TiO_2	100.00
%5S TiO_2	64.04
%10S TiO_2	66.67
%30S TiO_2	45.88



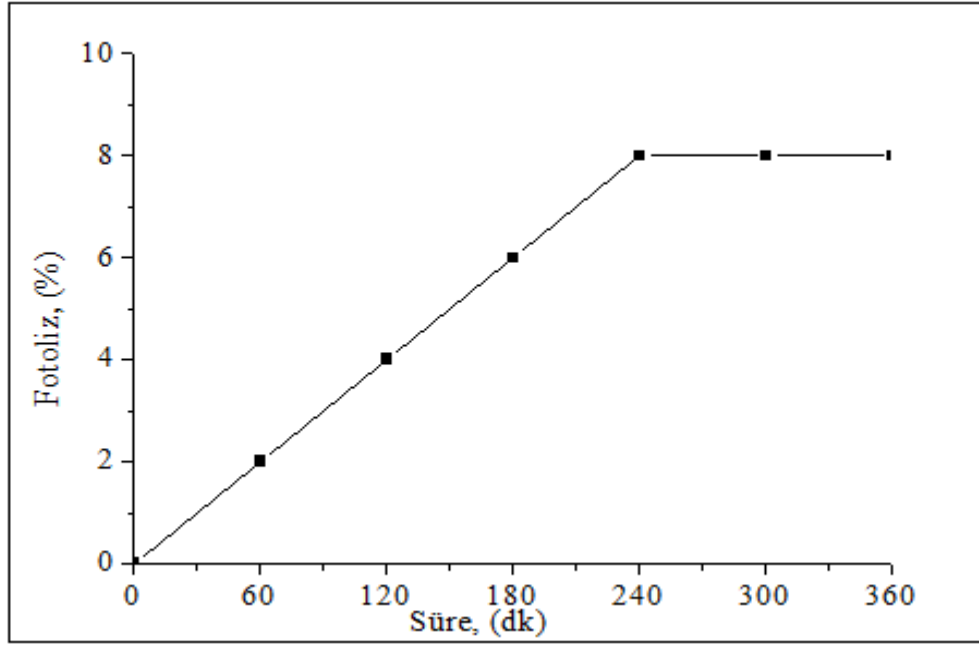
Şekil 4.15. Farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 'in imazamox üzerine fotokatalitik etkisi (%0.1 katalizör oranı, 360 dk ışınlama süresi, ışın şiddeti 670 W/m^2).

Fotoliz etkisi

Katalizör eklenmeksizin hazırlanan 5 ppm imzamox çözeltisinin, UV ışık altında 1 saat aralıklarla yapılan ışınlanma sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.16'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. 5 mg/L imazamox'un, katalizörsüz ortamda solarbox ünitesinde ışınlanmasına ait fotoliz sonuçları

Süre, dk	Işınlamadan sonra derişim, mg/L	Parçalanma, %
Başlangıç	5.0	-
60	4.9	2
120	4.8	4
180	4.7	6
240	4.6	8
300	4.6	8
360	4.6	8



Şekil 4.16. Katalizörsüz ortamda sulu imazamox çözeltisinin zamana bağlı olarak fotoliz grafiği (pH 4.80, ışın şiddeti 670 W/m²)

Adsorpsiyon

Sentezlenen %0.45 S katkılı TiO₂ katalizörün, 5 ppm imazamox çözeltisinde adsorbsiyon-desorbsiyon dengesini belirlemek için yapılan deney sonucu verileri Çizelge 4.16’da verilmiştir. Katalizörlü imazamox çözeltisinin karanlıkta bekletilmesiyle bir değişim görünmediğinden karanlıkta bekletme süresi 15 dk olarak belirlendi.

Çizelge 4.16. 5.0 mg/l imazamox çözeltisinin %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile adsorbsiyon-desorbsiyon dengesi

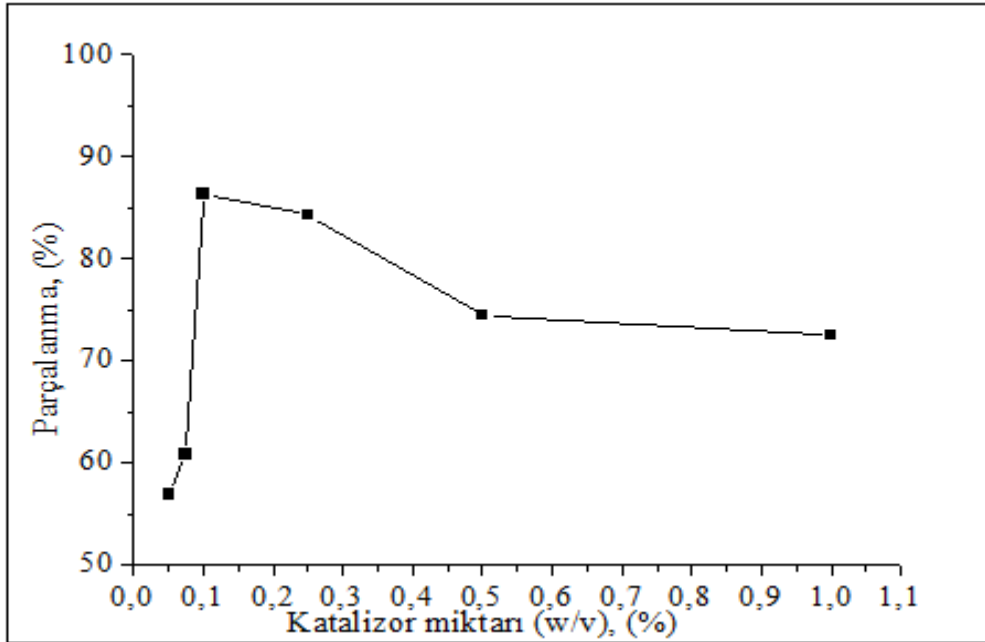
Süre (saat)	İmazamox derişimi (ppm)
Başlangıç	5.0
1	5.0
2	5.0
3	5.0
4	5.0
5	5.0
6	5.0

Katalizör miktarının etkisi

İmazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine katalizör oranının etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.17'da verilmiştir. İmazamox çözeltisinin en iyi yıkıma uğradığı sol oranının %0.1 olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.17. 5.1 mg/l imazamox çözeltisinin %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile yıkımına, farklı katalizör miktarlarının etkisi

Katalizör miktarı, % sol	3 saat ışınlamadan sonra kalan derişim, mg/L	Parçalanma, %
0.05	2.2	56.9
0.075	2.0	60.8
0.10	0.7	86.3
0.25	0.8	84.3
0.50	1.3	74.5
1.0	1.4	72.5



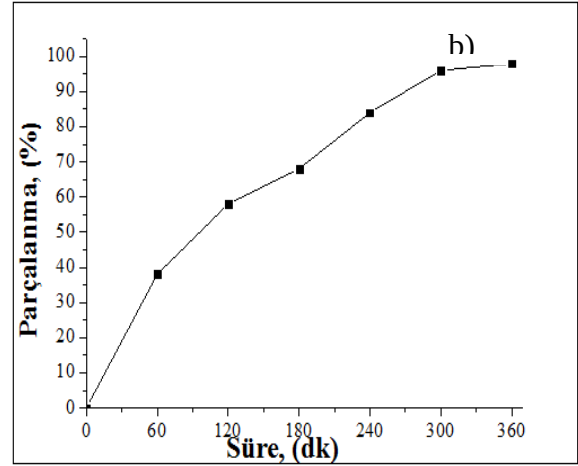
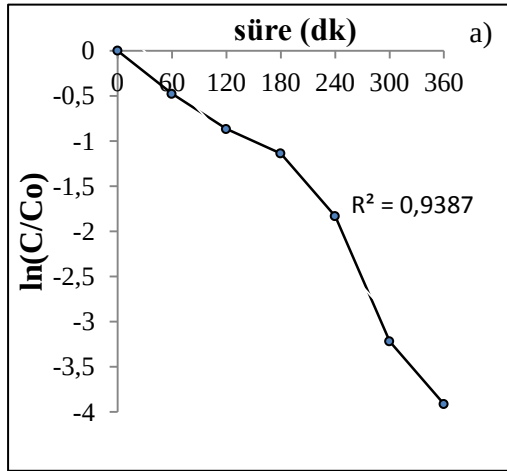
Şekil 4.17. Farklı katalizör miktarlarının, imazamox çözeltisinin fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi (5.1 ppm imazamox, ışınlama süresi 180 dk, ortam pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m² şiddeti).

Işınlama süresinin etkisi

Işınlama süresine karşı % yıkım oranı çizelge 4.18 ve Şekil 4.18b 'de görülmektedir. Bundan sonraki deneyler için ışınlanma süresi 360 dk olarak belirlendi. Ayrıca bu değerler kullanılarak Langmuir-Hinshelwood eşitliğinden $\ln(C/C_0)$ karşı zaman grafiğe geçirildi (Şekil 4.18a).

Çizelge 4.18. İmazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile yıkımına, farklı ışınlama sürelerinin etkisi

Katalizör oranı %	Işınlama süresi, dk	imazamox'un derişimi, mg/L	Parçalanma, %
0.1 sol	Başlangıç	5.0	-
	60	3.1	38
	120	2.1	58
	180	1.6	68
	240	0.8	84
	300	0.2	96
	360	ölçülemedi	100



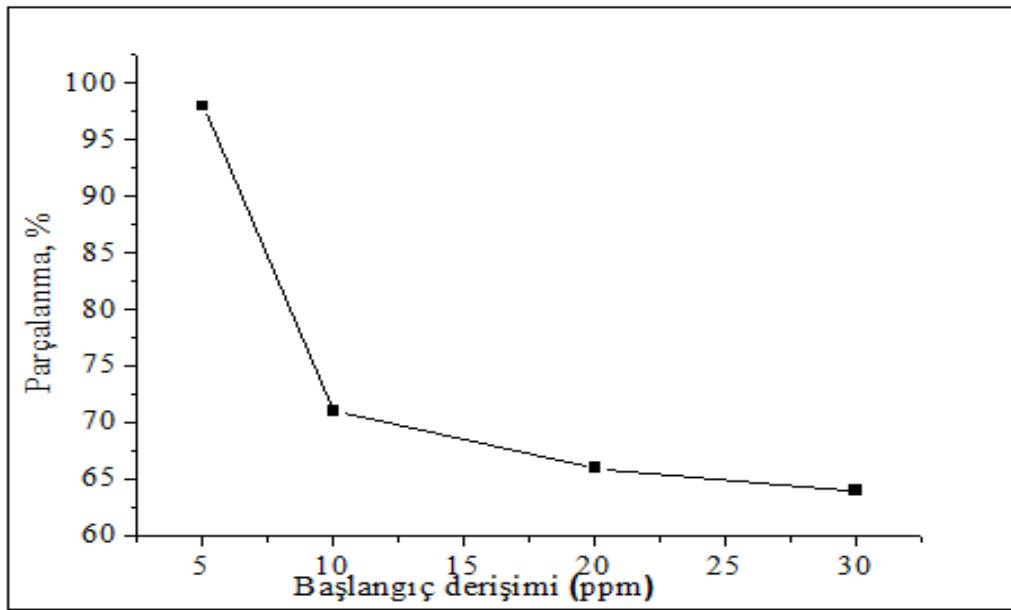
Şekil 4.18. a) İmazamox'un fotokatalitik yıkımının ışınlama süresi ile değişimi **b)** İmazamox'un foto yıkımı üzerine ışınlama süresinin etkisi (%0.1 sol fotokatalizör (w/v), 5ppm imazamox, ortam pH 4.15, ışınlama şiddeti 670 W/m²)

Imazamox derişiminin etkisi

Şekil 4.19 katalizörlü imazamox çözeltisinin başlangıç imazamox derişimlerine karşı % parçalanmasını göstermektedir. Sentezlenen katalizörün imazamox üzerinde en yüksek aktiflik gösterdiği derişimin, katalizörlü 5 ppm imazamox çözeltisi olduğu belirlenmiştir. İmazamox, dirençli bir organik kirlilik olduğundan, deneyler 5 ppm imazamox çözeltisiyle çalışılmıştır.

Çizelge 4.19. %0.45 S-TiO₂ katalizörlü ortamda, farklı derişimlerde imazamox çözeltisinin fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

Imazamox derişimi, mg/L	360 dk ışınlama sonrası derişim, mg/L	Parçalama, %
5	ölçülemedi	100
10	2.9	71
20	6.8	66
30	10.8	64



Şekil 4.19. Değişen kirlilik miktarlarının fotokatalitik yıkım üzerine etkisi (%0.1 sol oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂, ışın gücü 670 W/m², ışınlama süresi 360 dk, ortam pH 4.15)

Ortam pH'nın etkisi

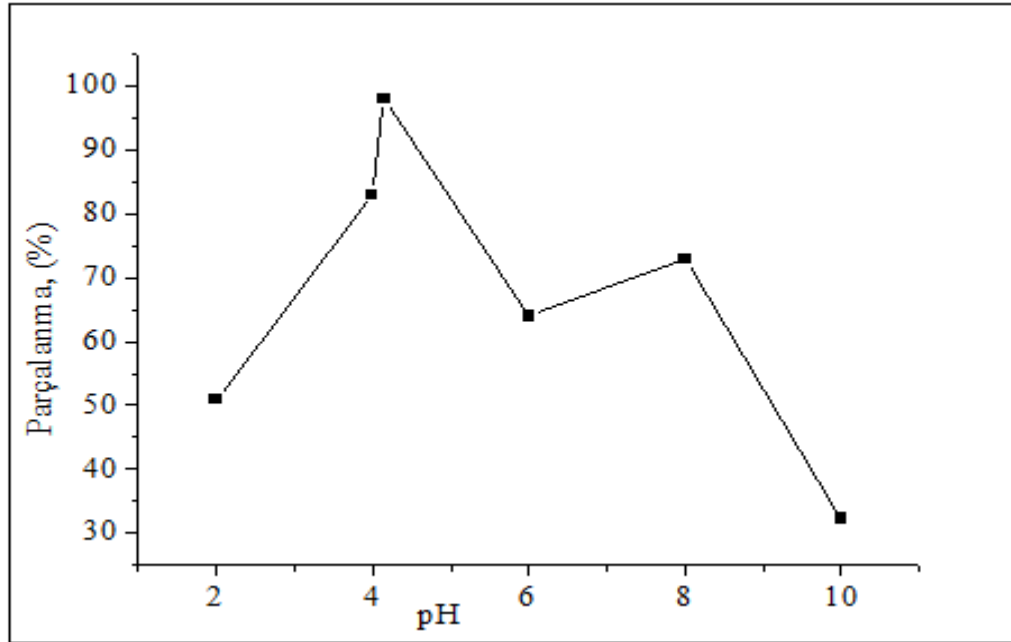
Maximum yıkım gösteren, uygun pH ortamını belirlemek için yapılan deneysel sonuçlar Çizelge 4.21 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. İmazamox çözeltisinin yıkımı için en uygun ortam, orjinal pH' ı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.20. Sulu imazamox çözeltisi, sadece katalizörün olduğu sulu çözelti ve imazamox ve katalizörün bulunduğu sulu çözeltilerin pH değerleri

Numune	Ölçülen pH
5ppm imazamox (saf su içerisinde)	4.70
%0.45 S- TiO ₂ (saf su içerisinde %0.1 sol)	4.10
5ppm imazamox + %0.45 S- TiO ₂ (saf su içerisinde %0.1 sol)	4.15

Çizelge 4.21. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile yıkımına, farklı pH'nın etkisi

pH	60 dk, adsorpsiyon sonrası derişim, mg/L	360 dk ışınlama sonrası derişim, mg/L	Parçalanma, %
2	5.7	3.4	51
4	4.7	0.8	83
Orjinal ortam (4.15)	5.0	ölçülemedi	100
6	4.5	1.6	64
8	4.8	1.3	73
10	5.9	4.0	32.2



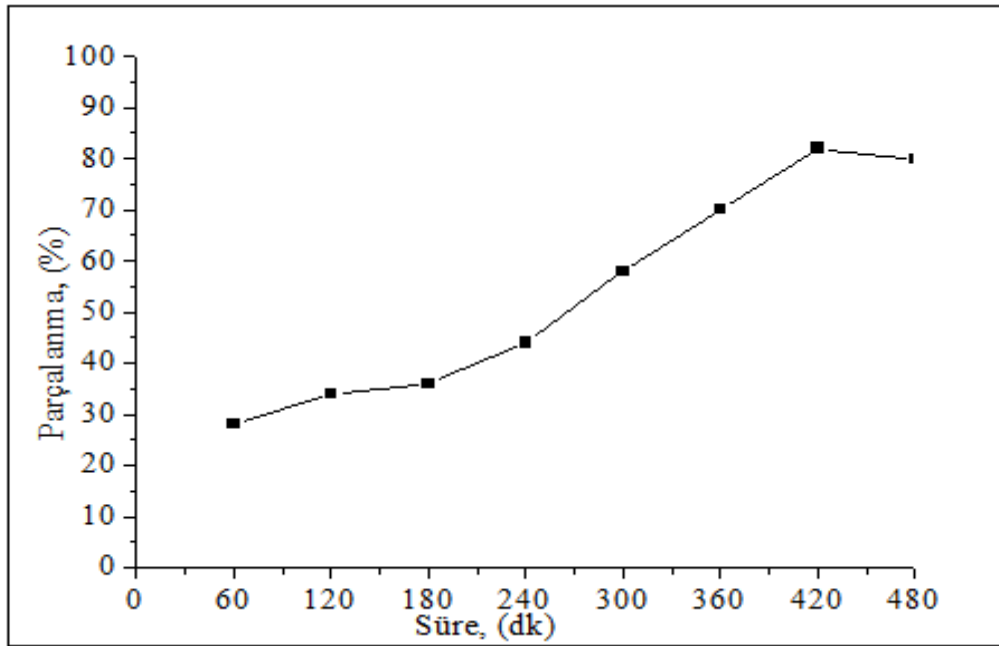
Şekil 4.20. Değişen pH'nın, imazamox'un fotokatalitik yıkım üzerine etkisi (%0.1 sol oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂, 5 ppm imazamox, ışın gücü 670 W/m², ışınlama süresi 360 dk).

Ortama eklenen matrik'in etkisi

Çizelge 4.23 ortama eklenen anyon ve katyon derişimlerini göstermektedir. Şekil 4.22 ve Çizelge 4.22, anyon ve katyon eklenmiş katalizörlü imazamox çözeltisinin, zamana karşı % parçalanma değişimini göstermektedir.

Çizelge 4.22. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile yıkımına matriks etkisi

Katalizör oranı %	Işınlama süresi, dk	Imazamox'un derişimi, mg/L	Parçalanma, %
0.10 sol	Başlangıç	5.0	-
	60	3.6	28
	120	3.3	34
	180	3.2	36
	240	2.8	44
	300	2.1	58
	360	1.5	70
	420	0.9	82
	480	1.0	80



Şekil 4.21. Ortama eklenen matriks'in, imazamox üzerine fotokatalitik etkisi (%0.1 katalizör oranı, ışın şiddeti 670 W/m² şiddeti).

Çizelge 4.23. Ortama eklenen anyon katyon miktarları

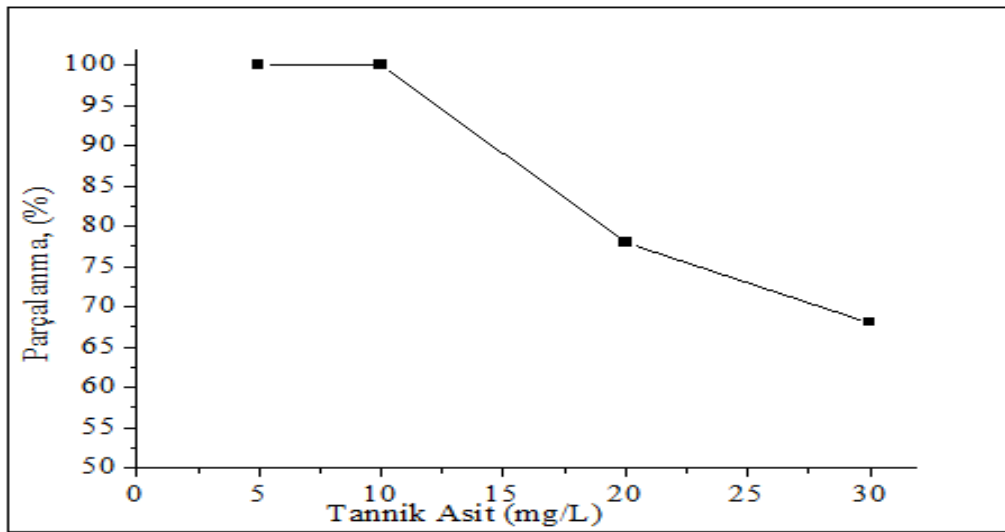
Anyon	Eklenen miktar(mg/L)	Katyon	Eklenen miktar(mg/L)
Cl ⁻	29.20	Mg ²⁺	10.00
PO ₄ ²⁻	20.87	K ⁺	25.00
NO ₃ ⁻	15.86	Ca ²⁺	10.00
SO ₄ ²⁻	11.98	Na ⁺	10.00
CO ₃ ²⁻	11.46		

Tannik Asit ve gallik asitin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.22 ve Çizelge 4.24, tannik asit derişiminin imazamox'un foto yıkımına etkisini göstermektedir. Şekil 4.23 ve Çizelge 4.25, gallik asit derişiminin imazamox'un foto yıkımına etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.24. 5 mg/L katalizörlü imazamox çözeltisi içerisindeki Tannik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik parçalanması üzerine etkisi

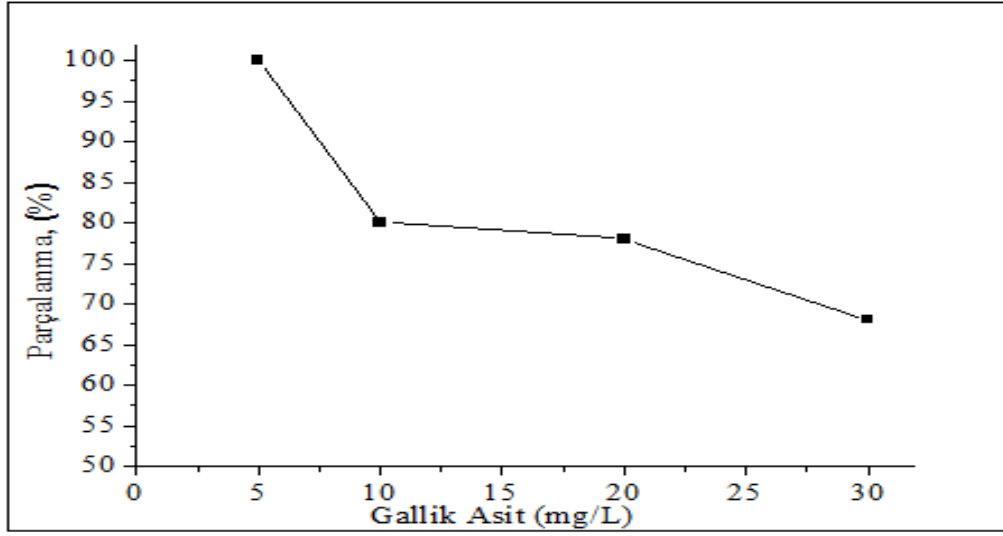
Tannik Asit (mg/L)	Kalan imazamox derişimi (mg/L)	Parçalanma (%)
5	ölçülemedi	100
10	ölçülemedi	100
20	1.1	78
30	1.8	64



Şekil 4.22. Tannik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi (5 ppm imazamox; 360 dk ışınlanma süresi ; %0.1 (w/v) katalizör oranı; ışınlanma şiddeti 670 W/m²)

Çizelge 4.25. 5 mg/l imazamox çözeltisi içerisindeki Gallik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi

Gallik Asit (mg/L)	Kalan imazamox derişimi (mg/L)	Parçalanma (%)
5	ölçülemedi	100
10	1	80
20	1.1	78
30	1.6	68



Şekil 4.23. Gallik asit derişiminin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi (5 ppm imazamox; 360 dk ışınlanma süresi ; %0.1 (w/v) sol katalizör oranı; ışınlanma şiddeti 670 w/m²)

Imazamox'un, sentezlenen katalizörlerle ve ticari Degussa P-25 fotokatalizörü ile yıkımının karşılaştırılması

Sentezlenen katalizörlerin, UV ve görünür bölgede fotokatalitik aktivitesinin ticari TiO₂ (Degussa P-25) ile karşılaştırılması amacıyla yapılan deneysel sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.26. %0.10 katalizör içeren sulu ortamda 5 ppm imazamox'un 670 W/m² ışık şiddeti altında UV bölgede 360 dk ışınlama sonrasında parçalanma oranları

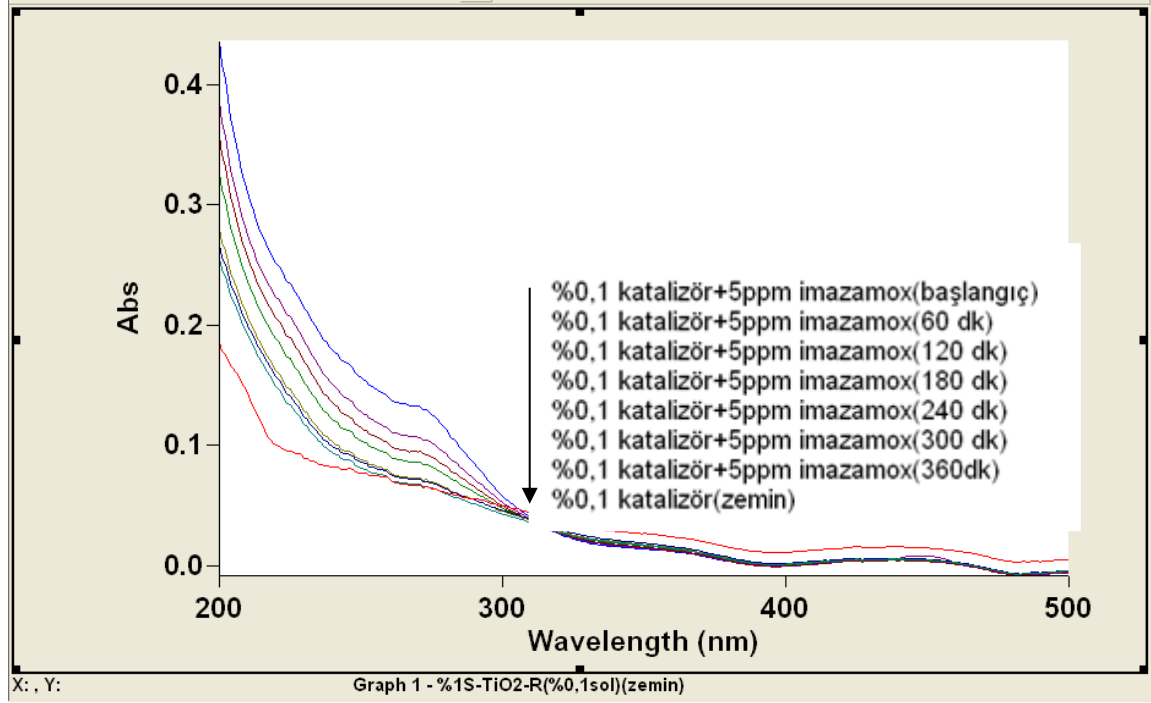
Işınlama süresi (dk)	Degussa P-25 içerisinde % parçalanma	Saf TiO ₂ içerisinde % parçalanma	%0.45 S katkılanmış TiO ₂ içerisinde % parçalanma
Başlangıç			
360.	100	75.6	100

Çizelge 4.27. %0.10 katalizör içeren sulu ortamda 5 ppm imazamox'un 670 W/m² ışın şiddeti altında görünür bölgede 360 dk ışınlama sonrasında parçalanma oranları

Işınlama süresi (dk)	Degussa P-25 içerisinde % parçalanma	Saf TiO ₂ içerisinde % parçalanma	%0.45 S katkılanmış TiO ₂ içerisinde % parçalanma
Başlangıç			
360.	17.0	23.0	80

Imazamox'un Farklı Işınlama Sürelerinde Fotokatalitik Yıkımına Ait UV-Vis Spektrumları

UV ışık altında süreye bağlı olarak katalizörlü imazamox çözeltisindeki azalış Şekil 4.24'te gösterilmektedir.



Şekil 4.24. Farklı ışınlama sürelerinin imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi (%0.1 sol oranında %0.45 S katkılanmış TiO₂, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m²).

4.5. İmazamox' un Fotokatalitik Yıkım Sonrası TOC Ölçümlerine İlişkin Araştırma Bulguları

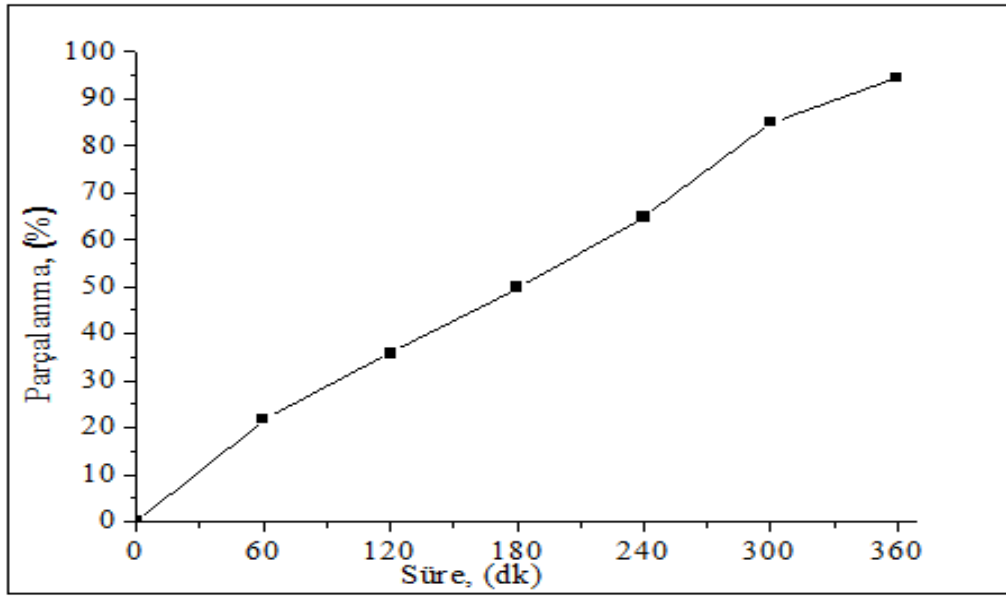
UV bölge parçalanma sonuçları

Optimum parçalanma koşullarında başlangıçta ve imazamox'un farklı sürelerde ışınlanmasından sonra ortamda kalan toplam organik karbon içeriği TOC analizörü ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar UV-Vis spektrofotometrik ölçüm ve HPLC sonuçlarıyla ile karşılaştırıldı. Deneysel sonuçlar Çizelge 4.28 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

Ayrıca imazamox'un %0.45 S katkılanmış nano TiO₂ ile görünür bölgede ışık altında fotokatalitik yıkımı izlenmiştir. Beklenildiği gibi UV ışık altındaki parçalanma süresinden daha uzun bir süre gerekmektedir.

Çizelge 4.28. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları (% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m²).

Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası TOC derişimi, mg/L(±s)	Parçalanma, %
Başlangıç	11.20±0.35	-
60	9.16±0.27	21.77
120	7.83±0.34	35.82
180	6.53±0.10	49.76
240	5.12±0.11	64.75
300	3.22±0.08	84.88
360	2.33±0.06	94.44
zemin	1.80±0.28	



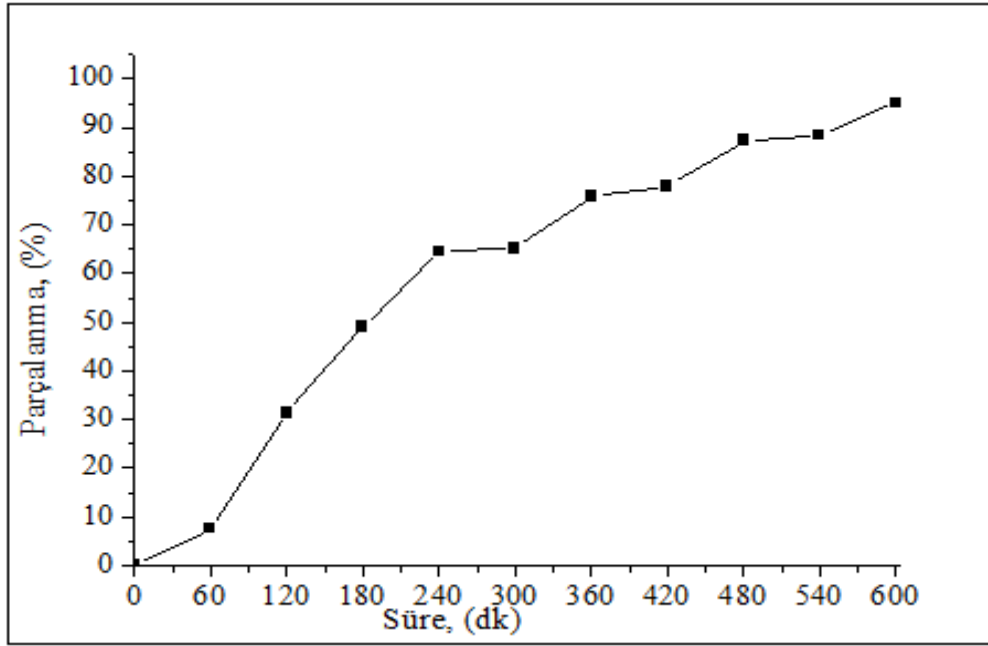
Şekil 4.25. Farklı ışınlama sürelerinde TOC ölçüm sonuçları (% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m²).

İmazamox'un %0.45 S katkılanmış nano TiO₂ ile görünür bölgede ışınlanmasına ilişkin araştırma bulguları

Katalizörlü imazamox çözeltisinin, farklı sürelerde görünür ışık altında yıkımını belirlemek amacıyla TOC ölçümleri yapıldı. Deneysel sonuçlar Çizelge 4.29 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra TOC ölçüm sonuçları (% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m²).

Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L) (±s)	Parçalanma (%),
Başlangıç	11.20±0.35	
60.	10.48±0.13	7.70
120.	8.25±0.08	31.42
180.	6.59±0.20	49.07
240.	5.13±0.05	64.61
300.	5.07±0.09	65.21
360.	4.07±0.14	75.89
420.	3.88±0.97	77.92
480.	3.00±0.96	87.28
540.	2.88±0.17	88.53
600.	2.28±0.04	94.94
zemin	1.80±0.28	



Şekil 4.26. Görünür bölgede imazamox'un TOC sonuçları (% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti pH 4.15, ışın şiddeti 670 W/m²).

4.6. Imazamox'un % 0.45 S Katkılı Nano TiO₂ ile Fotokatalitik Yıkım Sürecinin Kromatografik Metotlarla İzlenmesine İlişkin Araştırma Bulguları

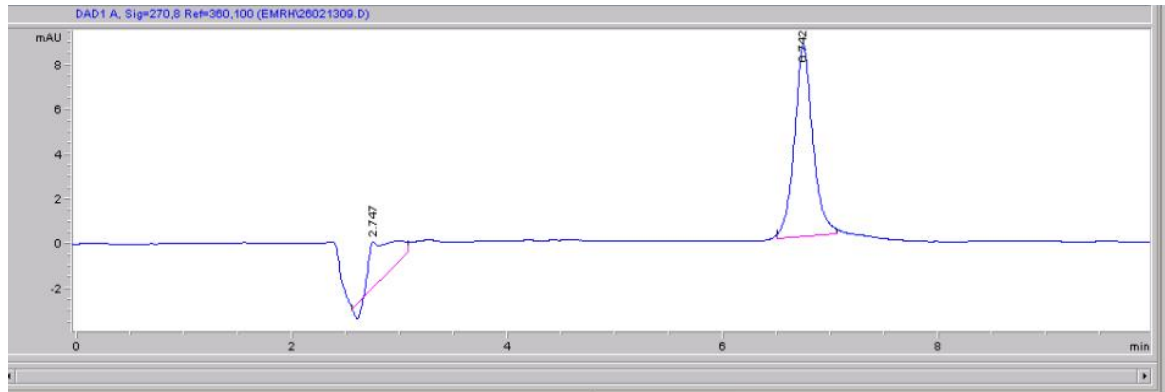
Fotokatalitik olarak parçalanan imazamox'un yıkım yolunun izlenmesi ve ışınlama sırasında meydana gelen ara ürünlerin tespit edilmesi amacıyla kromatografik ölçümler yapıldı. İlk olarak imazamox ve parçalanma ürünlerinin kolondan ayırma koşullarının belirlenmesi için HPLC ölçümleri yapıldı. Optimum parçalanma şartlarında ışınlamadan önce ve sonra belirli zaman aralıklarında alınan örnekler HPLC' ye verildi ve ortamda kalan imazamox derişimi tayin edildi. Bu ayırma koşullarında LC/MS analizleri yapılarak parçalanma süresince ortamda oluşan ara ürünlerin m/z oranına bakılarak neler olabileceği tespit edilmeye çalışıldı. Bu şekilde tam olarak parçalanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edildi.

UV bölgede imazamox'un yıkımına ait HPLC sonuçları

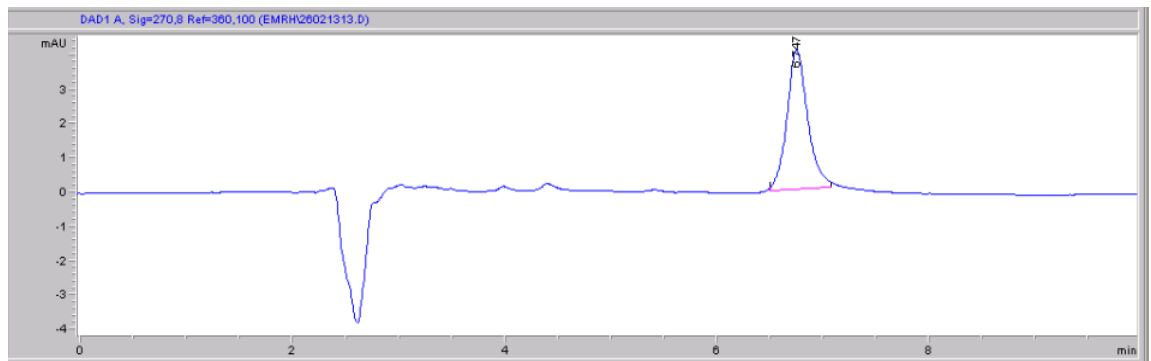
Katalizörlü imazamox çözeltisinin, farklı sürelerde UV ışık altında yıkımını belirlemek amacıyla HPLC ölçümleri yapıldı. Deneysel sonuçlar Çizelge 4.30 ve Şekil 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.30. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları (% 0.1 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti 670 W/m², ortam pH 4.15, n=3 ölçüm).

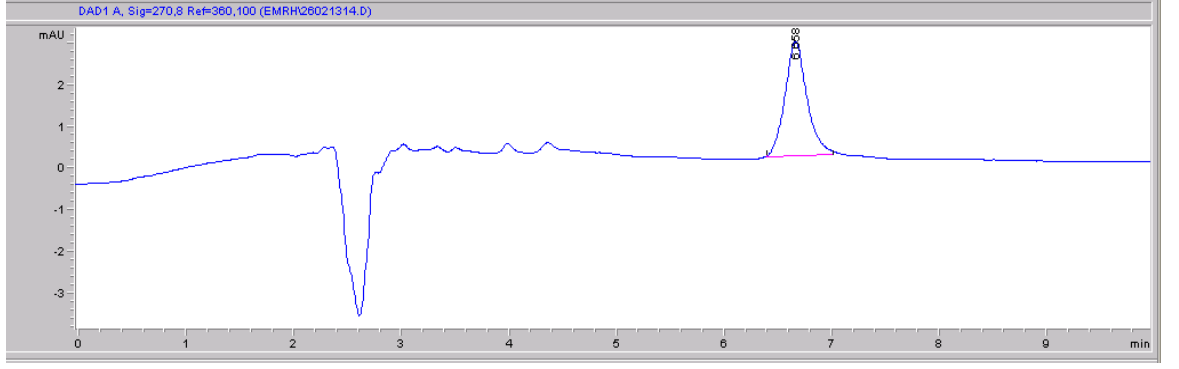
UV ışık ile Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası imazamox'un derişimi, mg/L(±s)	Parçalanma, %
60	2.88±0.24	45.4
120	2.07±0.30	60.7
240	1.00±0.12	81.0
360	Tayin edilmedi	100.0



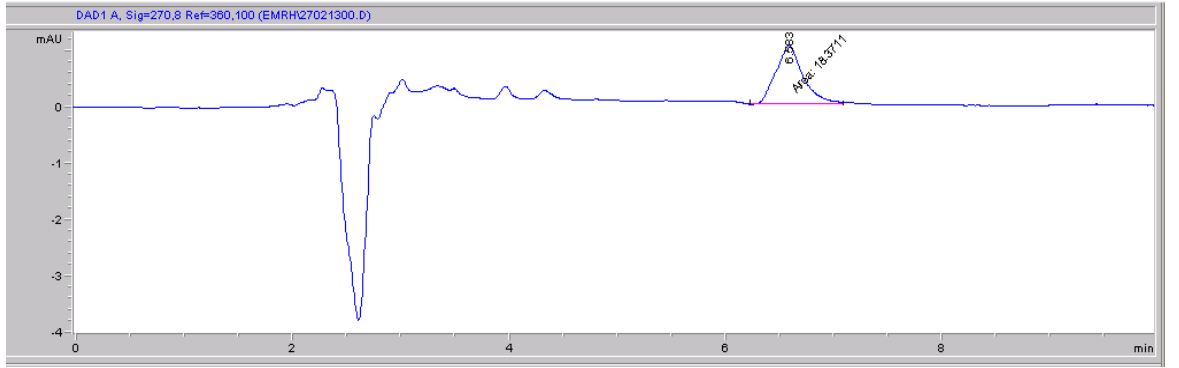
Şekil 4.27. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile ışınlanmadan önce elde edilen HPLC kromatogramı (% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, dalga boyu 270.8 nm, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı).



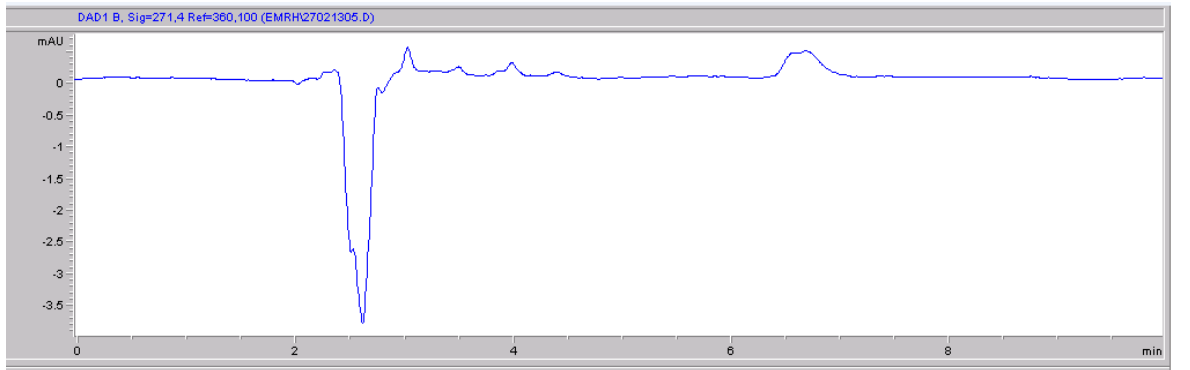
Şekil 4.28. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile 60 dk ışındandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



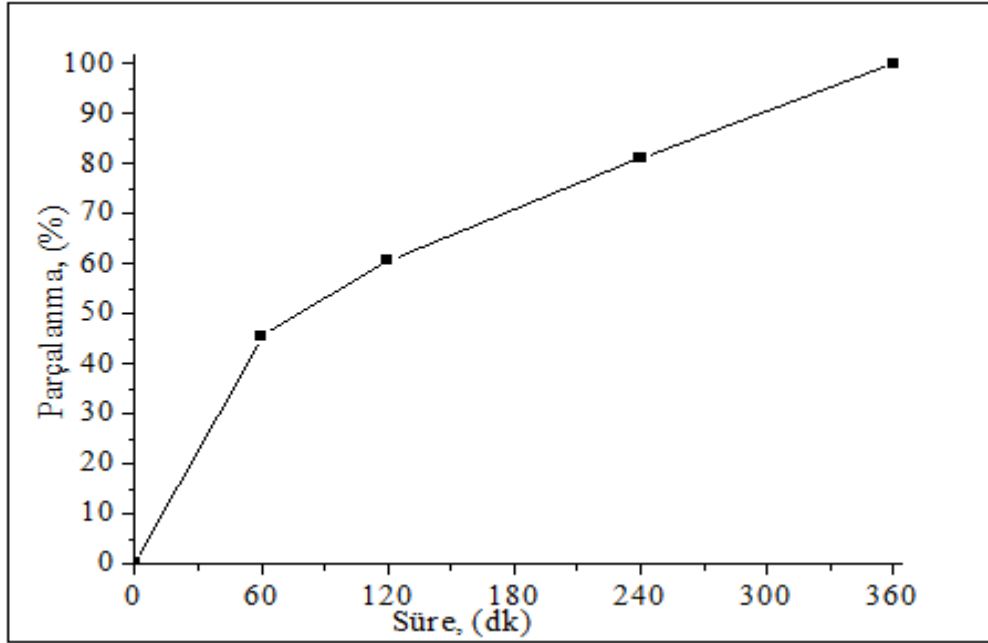
Şekil 4.29. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 120 dk ışınıldıktan sonraki HPLC kromatogramı.



Şekil 4.30. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 240 dk ışınıldıktan sonraki HPLC kromatogramı.



Şekil 4.31. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışınıldıktan sonraki HPLC kromatogramı.



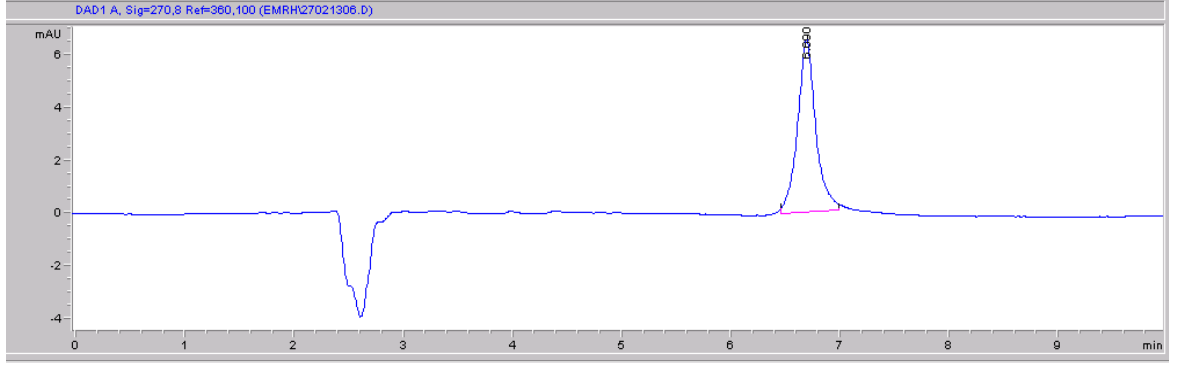
Şekil 4.32. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile 360 dk ışılandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.

Görünür bölgede imazamox'un yıkımına ait HPLC sonuçları

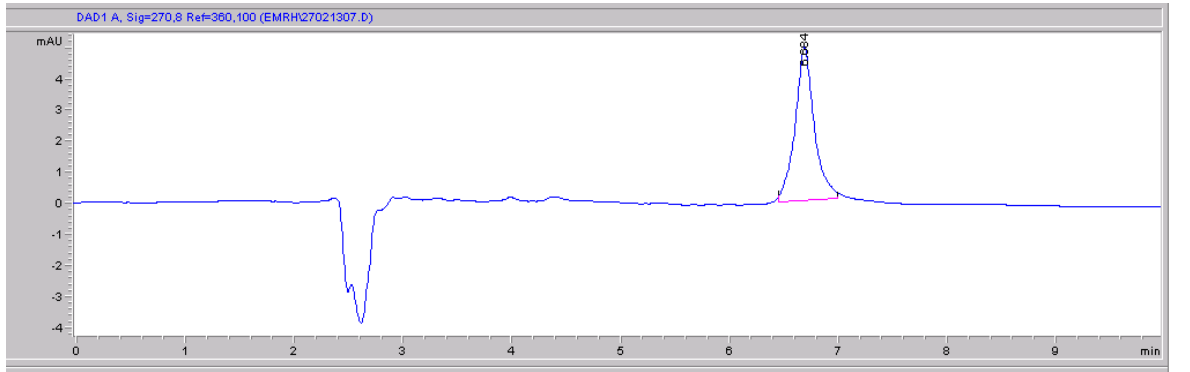
Katalizörlü imazamox çözeltisinin, farklı sürelerde görünür ışık altında yıkımını belirlemek amacıyla HPLC ölçümleri yapıldı. Deneysel sonuçlar Çizelge 4.31 ve Şekil 4.39'de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile farklı ışınlama sürelerinden sonra HPLC ile ölçüm sonuçları (% 0.1 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ışın şiddeti 670 W/m², ortam pH 4.15, n=3 ölçüm).

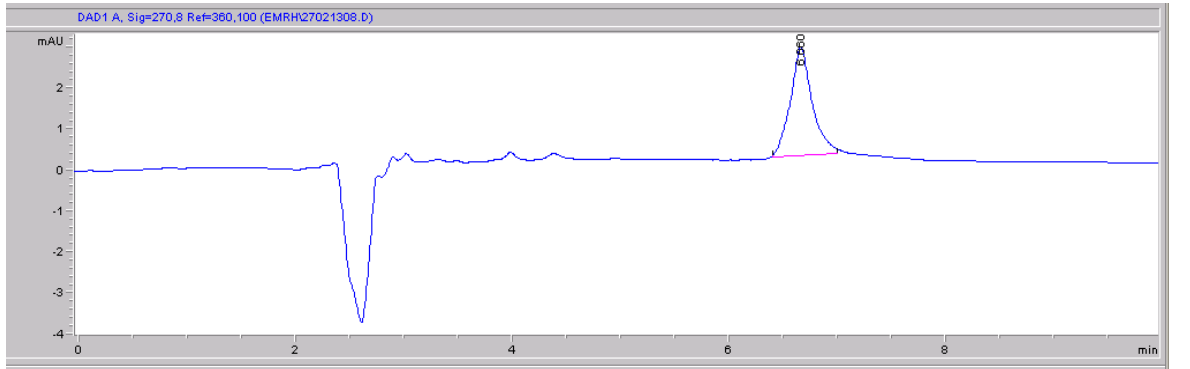
Görünür ışık ile Işınlama süresi, dk	Işınlama sonrası imazamox derişimi, mg/L(±s)	Parçalanma %
60	3.92±0.26	25.6
120	3.16±0.28	40.0
240	1.98±0.18	61.8
360	1.11±0.12	78.9
480	0.58±0.11	89.0
600	tayin edilemedi	100.0



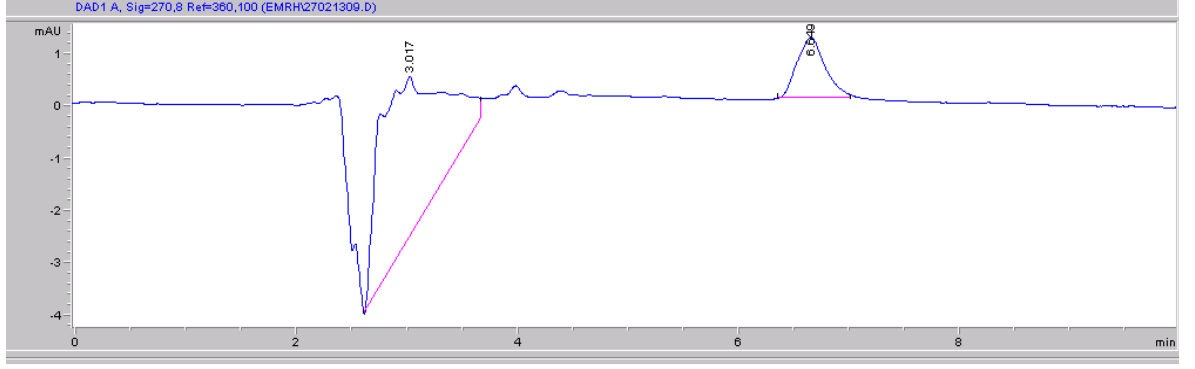
Şekil 4.33. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 60 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



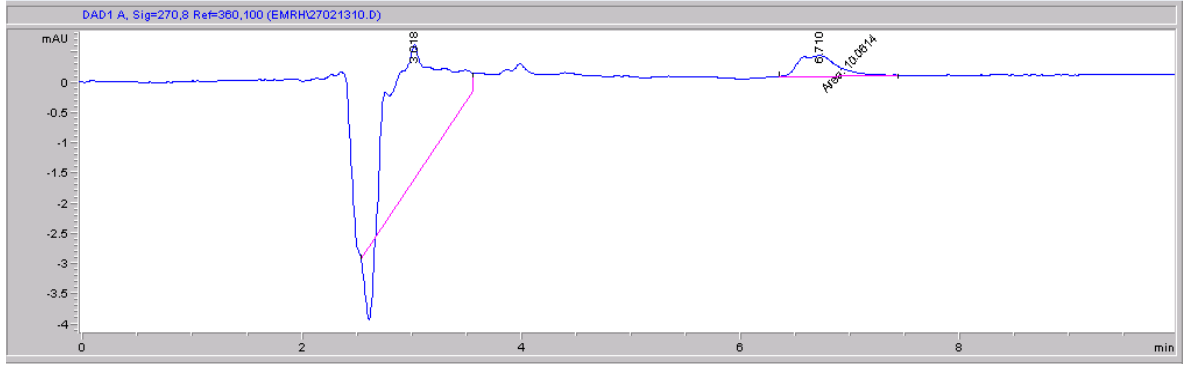
Şekil 4.34. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 120 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



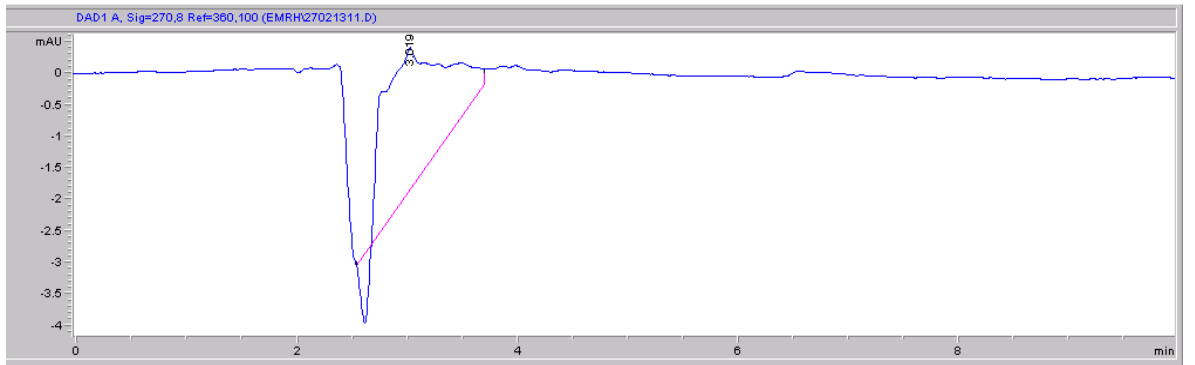
Şekil 4.35. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 240 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



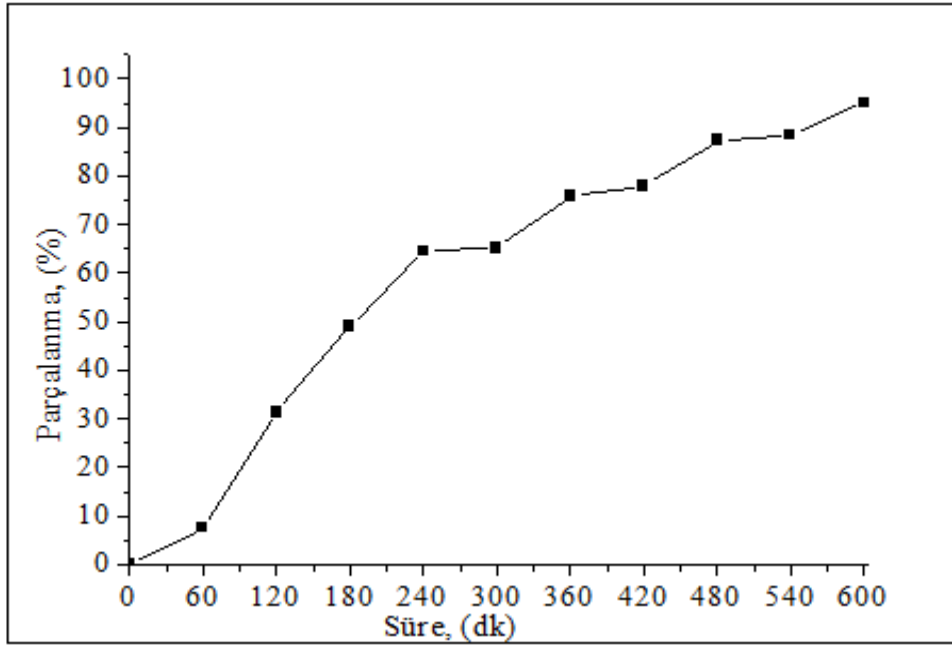
Şekil 4.36. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



Şekil 4.37. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 480 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



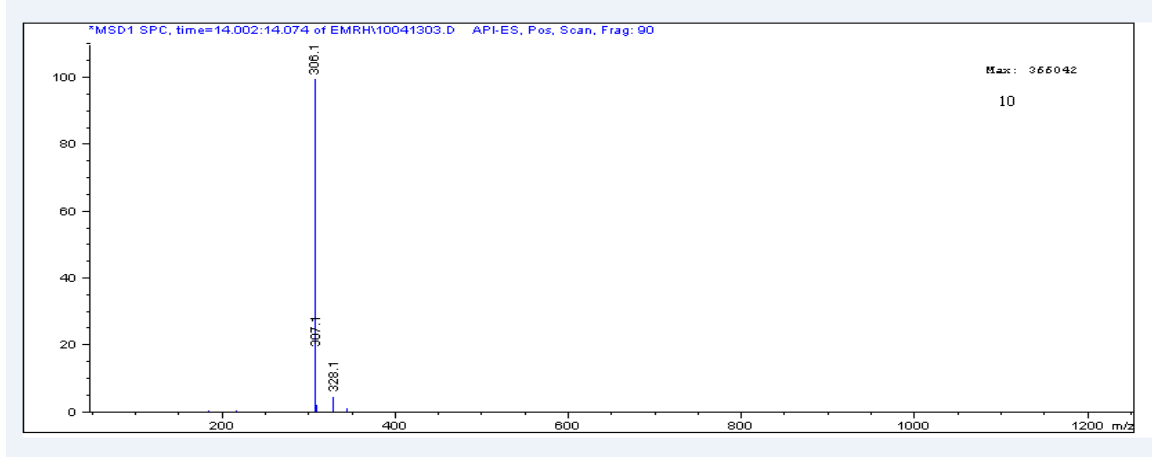
Şekil 4.38. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 600 dk ışılandıktan sonraki HPLC kromatogramı.



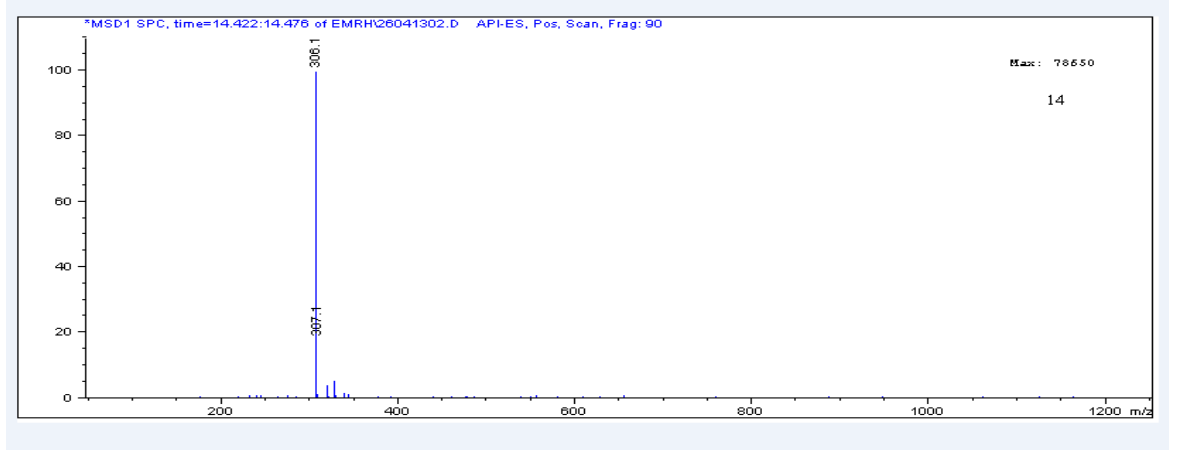
Şekil 4.39. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 600 dk ışılandıktan sonra parçalanmasına ilişkin grafiksel gösterimi.

4.6.1. LC/MS ölçümleri

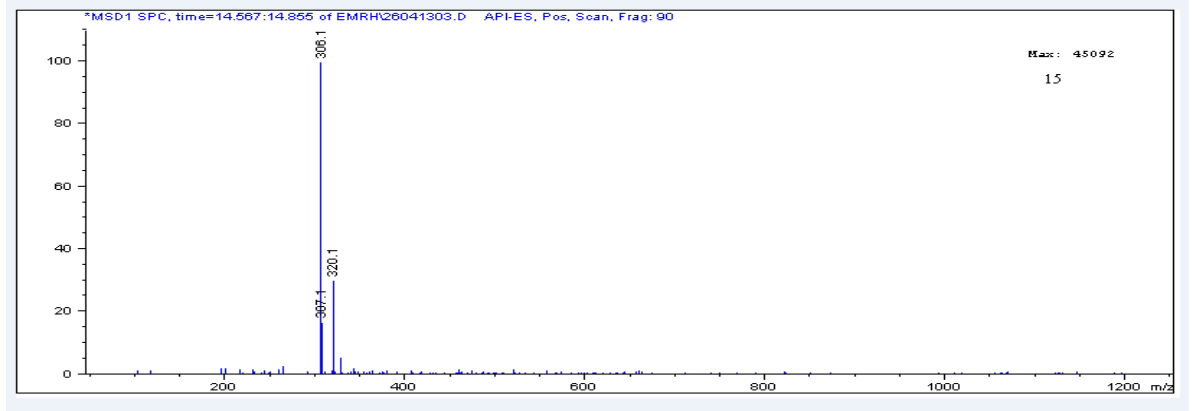
UV bölgede imazamox'un yıkımına ait LC/MS sonuçları



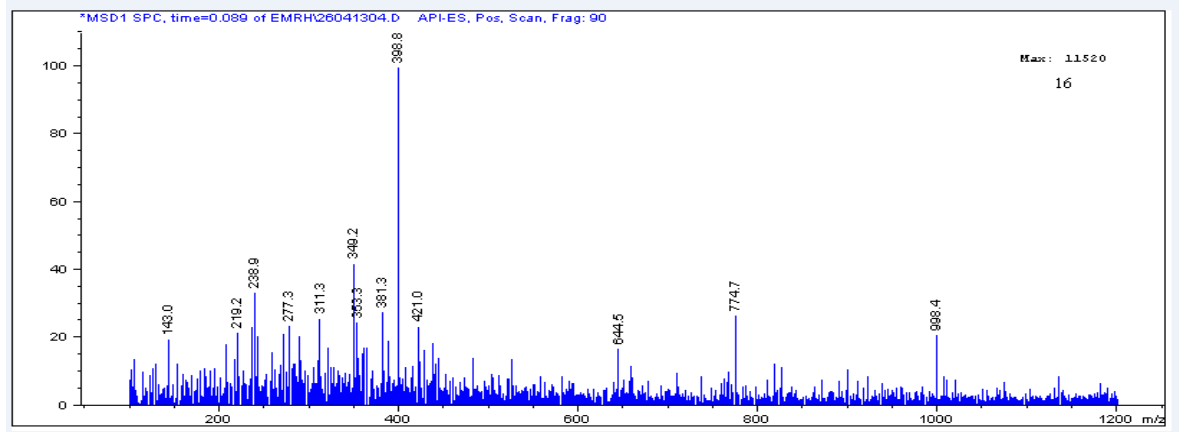
Şekil 4.40. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 60 dk karanlıkta bekletildikten sonraki LC/MS kromatogramı (% 0.1 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, tüm kromatogramlar aynı koşullarda ölçüldü).



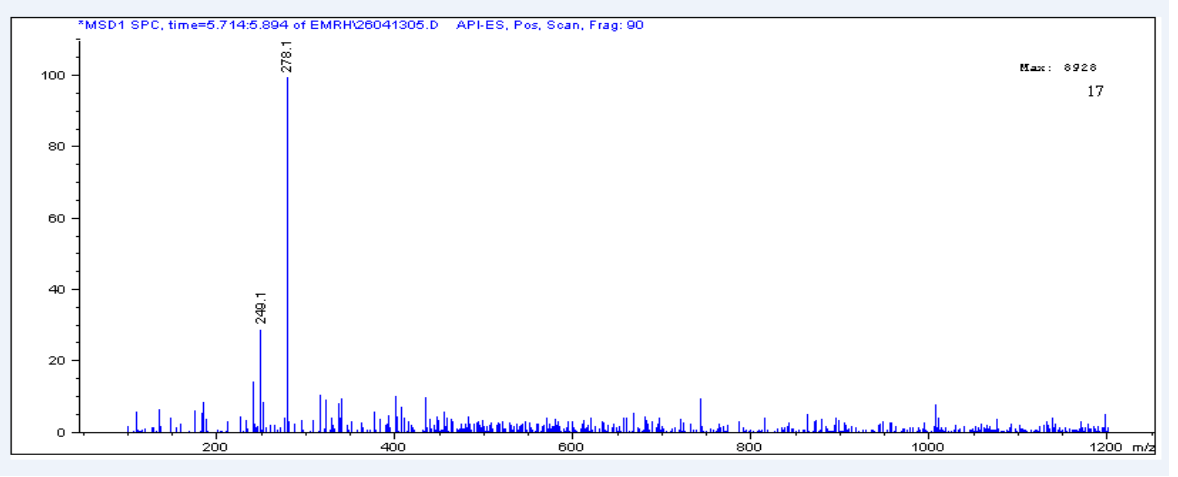
Şekil 4.41. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile 60 dk ışınıldıktan sonraki LC/MS kromatogramı.



Şekil 4.42. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile 120 dk ışınıldıktan sonraki LC/MS kromatogramı.

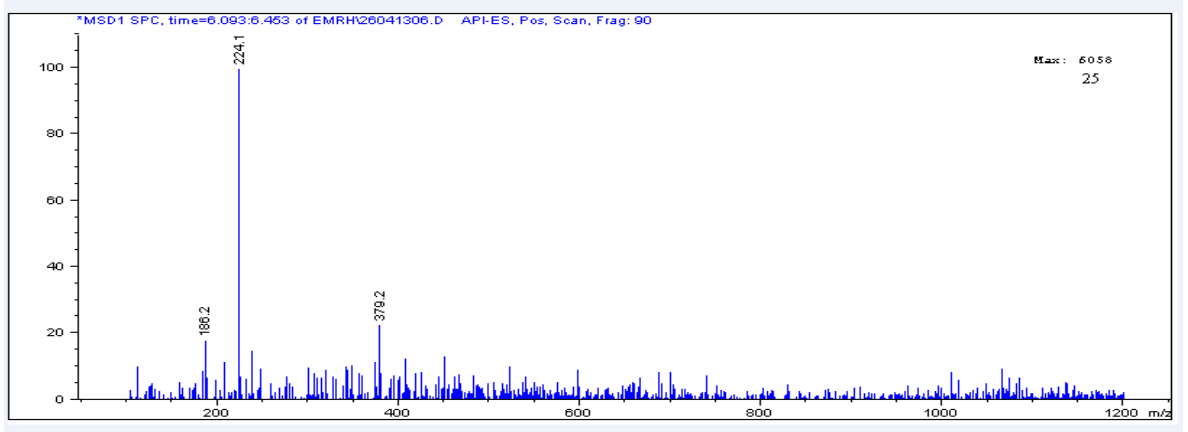


Şekil 4.43. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile 240 dk ışınıldıktan sonraki LC/MS kromatogramı.



Şekil 4.44. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışınlandıktan sonraki LC/MS kromatogramı.

Görünür bölgede imazamox'un yıkımına ait LC/MS sonucu



Şekil 4.45. Imazamox'un görünür bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 600 dk ışınlandıktan sonra elde edilen LC/MS kromatogramı (% 0.1 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, tüm kromatogramlar aynı koşullarda ölçüldü).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Literatür çalışmaları incelendiğinde, S katkılı TiO_2 'e ait katalizörlerin çoğunun sol-jel veya hidrotermal yöntemlerle sentezlendiği görülmektedir. Sol-jel yöntemiyle katalizörleri sentezlemek için yüksek sıcaklıklarda ($300\text{-}1000^\circ\text{C}$) kalsinasyon işlemi gerekmektedir. Bunun için kül fırınına ihtiyaç vardır ve daha fazla maliyetli olmaktadır. Hidrotermal yöntemle katalizör sentezlenmesi sol-jel yöntemine göre sabit basınç altında ve düşük sıcaklıklarda ($150\text{-}300^\circ\text{C}$) ısıtım işlemi uygulanırsa da bu sentez için sıcaklık ayarının yapılabilmesi özel bir hidrotermal üniteye ihtiyaç vardır. Sol-jel ve hidrotermal yöntemleriyle katalizörlerin sentezlenmesi maliyetli olmaktadır. Bu yüzden her laboratuvarında bulunan malzemelerle fotokatalizör sentezlemek için yoğun çalışmalar yürütülmüştür. Her laboratuvarında bulunabilecek yağ banyosu, balon joje, geri soğutucu sistem ve bir ısıtıcı yardımıyla katalizörleri sentezlemek mümkündür. Bu sentez sistemine reflux yöntemi denilmiştir. Bu yöntemin masrafsız olması ve her laboratuvarında kolayca bulunabilecek malzemelerle fotokatalizör sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

Tez kapsamında;

A) Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonuna ilişkin açıklamalar; çalışmanın ilk aşamasında katkısız TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılı TiO_2 fotokatalizörler reflux yöntemiyle 110°C gibi düşük bir sıcaklıkta sentezlendi ve yüzey karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.1' de verildi.

Çizelge 5.1. Sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri

% Katkılama	Saf TiO_2	%1S TiO_2	%5S TiO_2	%10S TiO_2	%30S TiO_2
XRD (anataz) Kristal boyut (nm)	10.9	9.6	10.2	11.6	13.1
XRF (molce % S katkı oranı)	--	0.45	2.20	--	--
BET (m^2/g)	217.73	221.33	179.55	183.48	144.68
Band-gap (eV)	3.16	3.14	3.02	3.02	2.98
Maksimum boyut dağılımı (nm)	190	164	295	342	396

XRD sonuçları; yapılan XRD analizi sonucu sentezlenen katalizörlerin hepsinin anataz yapısında olduğu görülmüştür (şekil 4.3). XRD sonuçlarına göre; anatazın temel kristalite düzleminde (101), TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılanmış TiO_2 'lerin ortalama kristal boyutları Scherrer denkleminde göre maksimum dağılım pikinin yarısının genişliğinden hesaplanır [93]. Hesaplanan ortalama kristal büyüklükleri 9.6-13.1 nm aralığında olduğu görülmüştür (şekil 4.3). Fotokatalitik aktivitenin yüzey alanı ve partikül boyutunun nasıl etkilendiğine dair farklı görüşler söz konusudur. Bazı çalışmalarda partikül boyutu çok küçük olduğu zaman (h_{CB}^+) ve (e_{IB}^-)'nin birbirine çok yakın olacağı, dolayısıyla bunların yeniden birleşme olasılığının olacağı ya da yüklerin yüzeye daha kolay göç etmesinden dolayı fotokatalitik aktivitenin artacağına dair farklı görüşler söz konusudur. Kristal boyutu büyük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı partikül boyutu büyüdükçe E_{bg} artacağından, katalizör yüzeyine düşen ışığın ancak çok az bir kısmı absorplanacaktır, buda fotokatalitik aktivitenin azalmasına yol açacaktır. Kristalite boyutundaki azalmayla yüzeyler ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen absorpsiyon artacağından, ara yüz taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı da etkin bir fotokatalitik aktivite söz konusu olacaktır. Ancak kristalite boyutu belli bir değer altına düştüğü zaman (örneğin 6 nm' nin altına) yüzey çiftleşmesi (e^-h^+) tehlikesi de vardır [32].

XRF sonuçları; nominal olarak molce %1S- TiO_2 ve %5S- TiO_2 katkılanarak sentezlenen katalizörlerin, deneysel olarak katalizör yüzeyinde ve kristal örgüsünde toplam olarak katkılanan S'ün miktarını belirlemek için yapıldı. XRF analizleri nominal %1S katkılanan TiO_2 katalizörünün gerçekte %0.45 S içerdiği, %5 S katkılanan nano TiO_2 'in ise % 2.20 içerdiği bulundu (çizelge 4.4). Nominal %10 ve % 30 S katkılanan nano TiO_2 için XRF ölçümleri yapılmadı. Çünkü yapılan ön denemeler bu tozların fotokatalitik aktivitelerinin düşük olduğunu göstermiştir.

Yüzey alan ölçüm sonuçları; saf TiO_2 ve farklı oranlarda S katkılanarak sentezlenen TiO_2 'lerin yüzey alanlarının belirlenmesi için yapılan BET (N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden) analiz sonuçları incelendiğinde; nominal %1S katkılanmış nano TiO_2 ' in saf TiO_2 'ye göre yüzey alanının büyük olduğu fakat S katkılama oranı arttıkça yüzey alanının küçüldüğü görülmektedir (çizelge 4.5).

Katalizörlerdeki yüzey alanının yüksek olması organik kirlilikle temas yüzeyini artıracak ve kirliliklerin daha hızlı ve daha çok fotokatalitik yıkımını sağlayacaktır. [94]. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında sentezlenen S katkılı TiO_2 'in kristal boyutlarının küçülmesiyle fotokatalizörün yüzey alanının arttığı ve fotokatalitik aktivitesi yüksek S katkılı TiO_2 'in en yüksek yüzey alanının ise $144 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir [23]. Bu çalışmada sentezlenen katalizörün yüzey alanı ise $217 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi oldukça geniş bir alandır. H. Fei ve ark., [7] sol-jel yöntemiyle farklı sıcaklıklarda ($300\text{-}600^\circ\text{C}$) kalsinasyon işlemi uygulayarak TiO_2 katalizörleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri TiO_2 ve ticari olarak satın alınan degusa P25 fotokatalizörlerin fotokatalitik aktifliğini, benzen çözeltisi üzerinde denemişlerdir. Sentezlenen katalizörün fotokatalitik yıkım oranının Degusa P25'e göre 2,5 kat daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Sentezledikleri katalizörlerin yüzey alanlarının ortalama $130 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu, ticari Degusa P25'in yüzey alanının $50 \text{ m}^2/\text{g}$ belirlemişlerdir. Katalizörün yüzey alanı arttıkça fotokatalitik yıkımın arttığını belirlemişlerdir. Çünkü yüzey alanının artmasıyla sulu ortamda kirlilikleri parçalayabilecek daha fazla serbest radikal oluşturacak yüzeyde artmaktadır.

SEM, EDX ve TEM sonuçları; TiO_2 ' lerin yüzey morfolojisini belirlemek için tanecik SEM ve EDX analizleri yapıldı. Spesifik yüzey alanı, katalizörün yüzey morfolojisini belirleyen faktörlerden biridir. Hua Tian ve ark., [95] TiCl_4 ve $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ' den yola çıkarak farklı oranlarda S içeren TiO_2 için; mol olarak %0.5-%1 mol oranında S içeren katalizörlerin küresel yapıdan daha çok nanorod şeklinde olduğunu, % 1,5 S katkılanma durumunda ise yuvarlak yapılı olduğunu bulmuşlardır. Büyük yüzey alanı fotokatalizörün aktivitesini iyileştirir, çünkü organik kirliliklerin parçalanma oranı katalizörün aktif yüzey alanının artmasıyla artar. Yapılan TEM analizlerinden, sentezlenen katalizörlerin yaklaşık 11-20 nm boyuta sahip oldukları görülmüştür (şekil 4.9). Elde edilen sonuçların XRD analiziyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca SEM analizi sonuçlarından, saf TiO_2 ve %0.45 S katkılı TiO_2 'in küresel yapıda olduğu fakat kükürt katkı oranı arttıkça küresel yapının bozulduğu görülmüştür. Katalizörün yüzey morfolojisinin bozulması, yüzey alanlarının azalmasına ve kirlilikleri adsorplayan yüzeyinde daha az tutunmasına neden olmaktadır. SEM üzerinden yapılan EDX analiz sonuçlarının %1-3 aralığında bir hata oranına sahiptir.

EDX analizleri bakarak sentezlenen katalizöre, S katkılanıp katkılanmadığı hakkında bilgi almak için yapılmıştır. EDX spektrumunda ortama eklenen S katkı oranı arttıkça kükürt oranının arttığı görülmüştür. Fotokatalitik tozlar aracılığıyla imazamox' un yıkımının amaçlandığı tez çalışmasında, daha küçük boyuta sahip (5 nm ve altı) fotokatalizör taneciklerinin model kirlilik ortamından ayırma problemleri yaşanmaktadır. Tamamen ayrılamayan tanecikler ve kirliliğin UV absorpsiyon piklerinin aynı bölgede gelmesi yani girişim yapması ise fotokataliz sürecinin izlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, TEM görüntülerinde gözlenen yapı, daha büyük boyutlara sahip taneciklerin sentezlenmesinin amaçlandığı tez çalışması için beklenen büyüklükte olduğu söylenebilir.

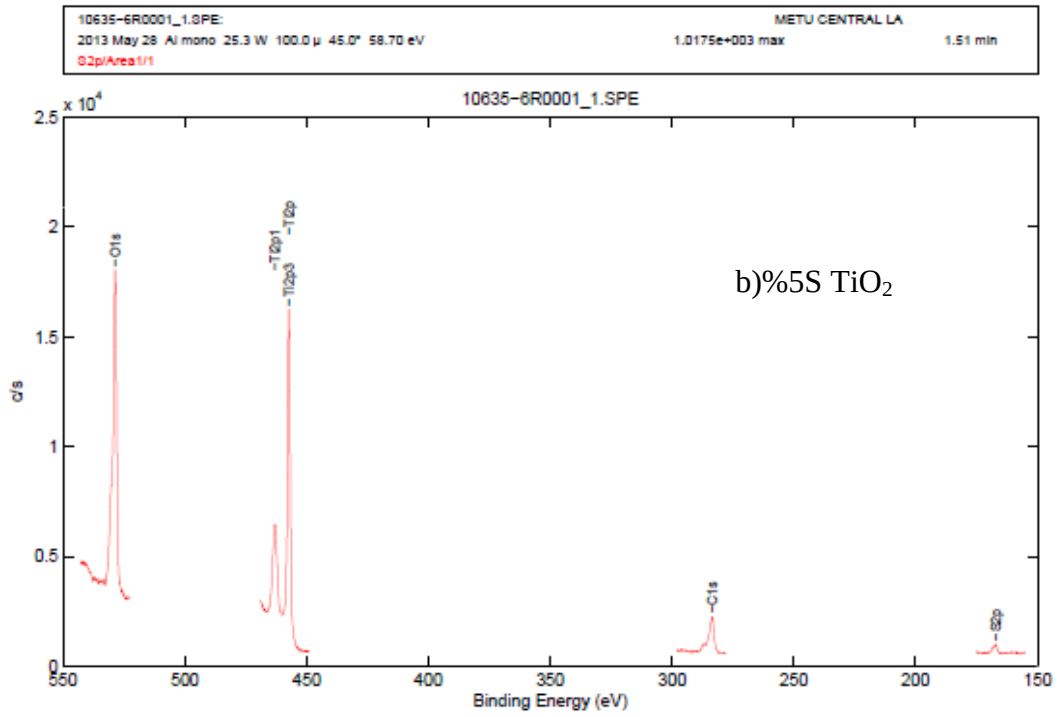
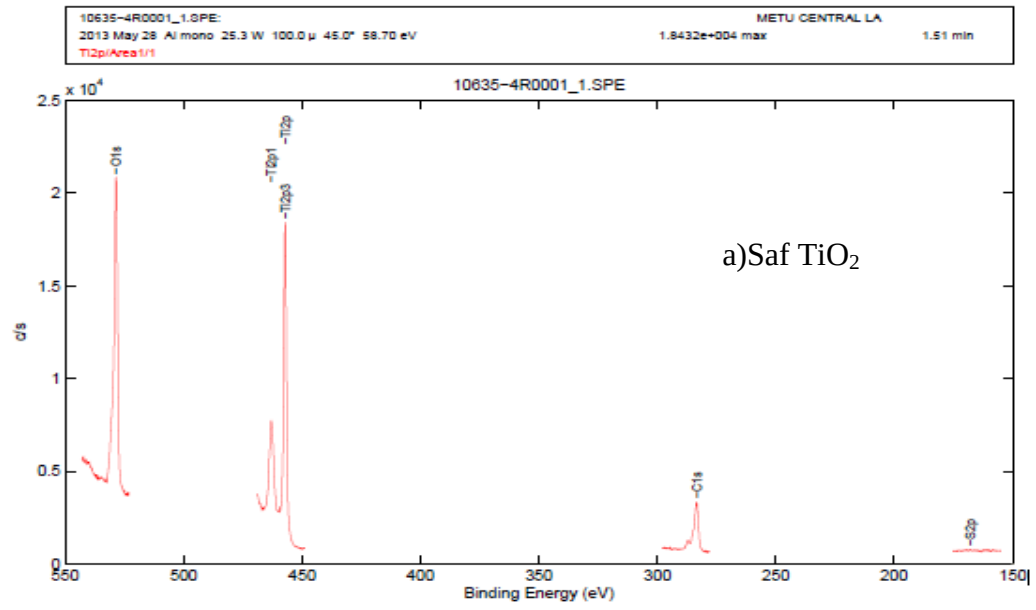
Band-boşluk enerjileri; saf ve kükürt katkılanmış TiO_2 ' lerin UV-DRS spektrumları Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Katkısız TiO_2 ' in 3.16 eV civarında soğurulma eşiğine sahiptir. Farklı oranlarda S-katkılı TiO_2 katalizörlerinin de katkı iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 2.98-3.14 eV aralığında bir soğurulma eşiği bulunmaktadır (çizelge 4.6). Bu aralık S katkı oranı arttıkça bant-boşluk enerjisi düşmektedir. Böylece kullanılabilecek ışık miktarı ve spektrumda kapladığı bölge arttırılmış, hazırlanan fotokatalizörler görünür ışığa daha duyarlı olmuşlardır. S katkılı TiO_2 fotokatalizörünün band-gap'indeki azalmanın ve görünür ışığa duyarlı olmasının nedeni S3p elektronlarının Ti3d ve O2p ile karışarak TiO_2 nin valens bandını yükseltmesi ve böylece band boşluğunu daraltması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca, S3p orbitalleri band boşluğunda ek enerji seviyeleri de oluşturarak düşük enerjili fotonlarla S-katkılı TiO_2 nin uyarılmasına neden olmaktadır [96].

DRS sonuçlarına bakıldığında yapıya katılan S iyonunun TiO_2 ' in bant boşluk enerjisini düşürdüğü görülmektedir. Fakat saf TiO_2 ile %0.45 S katkılı TiO_2 arasında band boşluk enerjilerin çok yakın olduğu, katkılanan kükürt oranı arttıkça band-boşluğunun azaldığı görülmüştür. Saf TiO_2 ' in, görünür ışıktaki kirlilik üzerinde aktifliği çok düşükken %0.45 S katkılı TiO_2 yüksek etkinlik göstermiştir. Buna karşılık yapıya katkılanan S miktarı arttıkça gerek UV ve gerekse görünür bölgede ışık altında organik kirliliğin daha çok fotokatalitik yıkıma uğraması beklenir. Ancak böyle bir durum söz konusu değildir. %0.45 S oranı fotokatalitik yıkımı arttırırken; artan S miktarı ile birlikte azalma olmaktadır. Bu katkılanan kükürt oranı arttıkça bant boşluk enerjisinin düşmesinden dolayı uyarılan elektron hızlı bir şekilde tekrar temel hale dönmesiyle yani rekombinasyonla açıklanabilir.

Hidroksil radikallerinin oluşumu için uyarılan elektronunun iletkenlik bandında bir süre kalması gereklidir. Bu yüzden tekrar h^+/e^- birleşmesi başta hidroksil radikalleri olmak üzere yüksek enerjili radikallerin oluşmasını azaltacaktır [97].

Partikül boyu sonuçları; sentezlenen saf ve farklı oranlarda kükürt katkılanmış TiO_2 katalizörlerinin, sulu ortamda dispersiyonu yapılarak en fazla bulunan hacimsel oran, tane büyüklüğüne bağlı olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin % hacim olarak en çok gözlendiği partikül boyutları şekil 4.11’ de belirtilmiştir. Saf TiO_2 ’ in ortalama partikül boyutunun %0.45 S katkılı TiO_2 ’den büyük olduğu, fakat daha yüksek kükürt katkılanarak sentezlenen katalizörlerin partikül boyutundan küçük olduğu gözlenmiştir. Aynı miktar katalizör içeren fotokatalizörlerden partikül boyutunun küçük olduğu katalizörün yüzey alanlarının daha fazla olması, kirliliklerin yıkımında artış sağladığı düşünülebilir. Partikül boyutunun en küçük olduğu %0.45 S katkılı TiO_2 fotokatalizörün en aktif katalizör olması bu varsayımı doğrulamaktadır.

XPS sonuçları; S- TiO_2 içindeki katkı iyonlarının durumunu ve bağlanmasını incelemek için kullanılmıştır. Şekil 5.1’ de saf TiO_2 ve %5 S katkılı TiO_2 ’ e ait kısmi tarama sonuçları verilmiştir. Şekil 5.1.b) de gösterilen %5 S- TiO_2 in XPS spektrumu $Ti2p$, $O1s$, $S2p$ karakteristik piklerini gösterir. 460 ve 465 eV taki iki pik örnekteki Ti^{+4} şeklinde olduğunu gösteren $Ti^{+4} 2p_{3/2}$ ve $Ti^{+4} 2p_{1/2}$ ye karşılık gelir. Şekil 5.1.b)’ de $O1s$ piki bağlanma enerjisinin 530 eV olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni kükürt iyonlarının titanyum iyonlarına kıyasla daha elektronegatif olmalarıdır. Bu sonuç aynı zamanda, kükürt katkı iyonlarının TiO_2 kristal TiO_2 şebekesinde titanyum katyonları ile yer değiştirdiğini de göstermektedir. Bu nedenle, hazırlanan S-katkılı TiO_2 örneklerinde kükürt’ün kristal şebekesindeki oksijenle yer değiştirdiği düşünülsede $S2p$ spektrumunda 166,1 eV da bir pik vardır. Bu pik kükürdün okside olduğuna işaret eden S^{+4} olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, hazırlanan örneklerde Ti üzerinde anyonik değil katyonik kükürtün katkısının olduğu söylenebilir. Elde edilen XPS sonuçlarında bağlanma enerjilerine bakılarak S-katkılı TiO_2 de kükürt iyonları, TiO_2 şebekesinde titanyum ile yer değiştirebilir [23].



Şekil 5.1. a) Saf TiO₂' e ait ve b) %5 S katkılı TiO₂' e ait XPS kısmi tarama spektrumu.

B) Fotokatalitik yıkım koşullarının optimizasyonuna ilişkin analiz sonuçları;

- ✓ Çalışmanın ikinci basamağında dirençli bir organik kirlilik olan imazamox'un fotokatalitik parçalanması üzerine etki eden parametreler incelendi. İmazamox'un maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ($\lambda_{\max}$ 270.8 nm) UV-Vis spektrofotometrede ölçümler yapıldı.

İlk olarak incelenen parametre katkısız TiO_2 ve kükürt katkılı TiO_2 katalizörlerin, imazamox'un fotokatalitik yıkımı üzerine etkisi olmuştur. Yapılan uygulamalar sonucunda %0.45 S katkılanmış TiO_2 ' in daha etkin bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini açığa çıkardı (şekil 4.15 ve çizelge 4.14). Ametal katkılama materyalleri nano TiO_2 ' nin fotokatalitik etkisini ve yüzey morfolojisini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Bu iyileştirme daha çok nano TiO_2 ' in absorpsiyon spektrumunu daha düşük enerjili görünür bölgeye kaydırmak şeklinde olmaktadır. Ayrıca ışınlama ile oluşan elektron boşluklarının tekrar birleşmesini sınırlandırarak fotokatalitik aktivitenin iyileşmesine olanak sağlamaktadır [98]. S miktarına bağlı olarak fotokatalitik aktivitede gözlenen azalmanın nedeni olarak şu açıklama yapılabilir. S miktarı arttıkça, süspansiyon içerisine gönderilen ışık etkisiyle uyarılarak aktif hale geçen geçiş metali iyonu veya oksidin yanında, ışın ile etkileşmediği için temel halde kalanlar da olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran bu iyon veya oksitler, fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalizör yüzeyinde kataliz tepkimesinin başlaması ve sonlandırılmasında önemli rol oynayan oksit veya iyonların deaktive olmasına neden olabilmektedir [24].

Üretilen süper oksit ve hidroksil radikalleri oldukça reaktif ve organik kirlilikleri etkin bir şekilde parçalayabilmektedir. Ek olarak valens bandında meydana gelen pozitif oksijen boşlukları elektronları kolaylıkla yakalayabilir ve böylece rekombinasyon oranı azalmış olur. Sonuç olarak %0.45 S katkılanmış TiO_2 optimum katkılama miktarı olarak belirlendi ve bu doğrultuda diğer parametrelerin belirlenmesi, optimum S katkılama miktarında sürdürüldü.

Heterojen fotokatalitik yıkım sistemlerinde organik maddelerin yıkımlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken bir arada bulunması gerekir. Işığın tek başına imazamox'un yıkımına etkisini ve imazamox'un %0.45 S- TiO_2 partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunu görebilmek amacıyla uygulamalar yapılmıştır. Fotolize ilişkin elde edilen sonuçlar şekil 4.16 ve çizelge 4.15 verilmiştir.

UV ışığın tek başına imazamox çözeltisi üzerinde 6 saat ışınlama sonucu etkisinin yaklaşık %8 civarında olduğu belirlenmiştir. Katalizör'le beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyondan kaynaklanan bir derişim değişimi gözlenmemiştir (çizelge 4.16).

Optimum katalizör miktarını belirlemek amacıyla; %0.05'den %0.5'e değişen farklı katalizör miktarlarında %0.45 S katkılı TiO₂ katalizör içeren 5ppm imazamox sulu çözeltileri hazırlanarak UV ışık altında uygulamalar yapıldı. Şekil 4.17 ve çizelge 4.17' den görüldüğü üzere, kirlilik üzerinde en etkin katalizör miktarının %0.1 sol içeren ortam olduğu belirlenmiştir. Kirlilik içeren çözeltiliye eklenen katalizör miktarı arttıkça fotokatalitik yıkım hızı katalizörün belirli bir miktara kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Bu sonuçlar optimum değerden sonra kirlletici maddenin yıkım reaksiyonun hızına etki eden başka faktörlerin olduğunu göstermektedir. Çözeltideki katalizör miktarı arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek yumaklaşırlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler OH[•] radikalleri tarafından katalizör yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Düşük katalizör miktarlarının kirliliği yıkıma uğratacak miktarda radikaller üretmediği ve yüksek miktarda katalizör eklendiğinde ise çözelti ortamı bulanıklaşmakta, gelen ışığın katalizör yüzeyinde etkin olarak etkileşmesini engellemekte ve hatta ışığın saçılmasına da neden olmaktadır [53].

Optimum katalizör içeren ortamda, 5 ppm imazamox sulu çözeltisinin maksimum yıkımı için gerekli ışınlama süresini belirlemek ve kinetiğini çıkarmak için ışınlama süresi çalışıldı. 60 dk aralıklarla UV ışık uygulayarak kirliliğin tamamen giderildiği 360 dk' ya kadar ışınlama uygulandı (şekil 4.18 ve çizelge 4.18).

Fotokatalitik yıkım sürecinin başarıyla uygulanmasında, kirlilik derişimin fotokatalitik yıkıma etkisinin araştırılması gereklidir. S. Ahmed ve ark., [53] farklı başlangıç derişimlerinde çeşitli pestisitlerin fotokatalitik yıkımını çalışmışlardır. Başlangıç derişimi yüksek pestisitlerin fotokatalitik yıkım oranının düşük olduğunu görmüşlerdir. Kirlilik derişimi arttıkça fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan bileşiklerin arttığını birçok çalışmada belirtilmiştir. Bu yüzden kirliliğin yıkımı için daha fazla radikallere ihtiyaç vardır. Fakat katalizör miktarı, ışın şiddeti ve ışınlama süresi sabit kaldığından katalizör yüzeyinde oluşan radikal sayısı değişmemektedir.

Bu yüzden mevcut radikaller çözelti ortamındaki kirlilikleri yıkıma uğratmada yetersiz kalmaktadır. Sonuç olarak kirlilik derişimi yükseldikçe, kirlilik yıkım oranı azalır.

Ek olarak kirlilik derişiminde artış katalizör yüzeyinde adsorblanan ara ürünlerin oluşmasına yol açabilir. Katalizör yüzeyinde oluşan ara ürünlerin yavaş difüzyonu fotokatalizör yüzeyinde aktif kısımların deaktivitesiyle sonuçlanabilir ve yıkım oranında bir azalmaya neden olur [99].

Fotokatalitik parçalanma üzerine etki eden diğer bir parametre başlangıç imazamox derişimidir. 5-20 ppm arasında imazamox derişimi incelendi. 5 ppm imazamox derişimi optimum derişim olarak belirlendi (şekil 4.19 ve çizelge 4.19). İmidazolinon ailesinden bir herbisit olan imazamox fotokatalitik yıkıma karşı dirençli bir kirliliktir. Katalizörlü imazamox çözeltisi üzerine UV ışık düşürüldüğünde oluşan yüksek enerjili radikaller kirlilikleri yıkıma uğratmaktadır. Ortamda yüksek derişimli imazamox çözeltileri olduğunda yüksek enerjili radikaller kirlilikleri yıkıma uğratmakta yetersiz kalmaktadır ve fotokatalitik yıkım oranı düşmektedir. Ayrıca yüksek derişimde kirlilik içeren ortamda, kirlilikler katalizör yüzeyini tamamen kaplayarak katalizörün ışıkla etkileşmesi önlemekte ve fotokatalitik yıkımın düşük olmasına neden olmaktadır [24].

Fotokatalitik yıkım sürecinde pH, katalizörün yüzey yükünü ve hatta iyon yapısını etkileyebilmektedir. Genellikle pH, yıkım sürecinde çeşitli etkilere sahiptir ve farklı pH'larda farklı adsorpsiyon gerçekleşeceğinden yıkım oranını etkileyebileceği düşünülmüştür. Literatür bilgileri incelendiğinde genellikle çözelti, partikül zeta potansiyelinin sıfıra yakın olduğu durumlarda fotokatalitik yıkımın maximum olduğu belirlenmiştir. Kirlilik içeren zayıf asidik ortamlarda adsorbsiyon yüksek olduğunda fotokatalitik yıkım süreci hızlıdır. Bazik çözelti ortamlarda da bazı kirliliklerin yıkım oranı hızlıdır. Hatta bazik ortamlarda OH radikalleri daha fazla üretileceğinden bu fotokatalitik yıkımı arttıran başka bir sebeptir. Çoğu araştırmacı bazik pH' larda kirliliklerin fotokatalitik yıkım oranının yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Fakat ışık kaynak çeşiti veya kullanılan fotokatalizör tipinin farklılığı gibi farklı çalışma şartlarındanda pH' larda farklılık gözlenebilir [32].

Bu nedenle fotokatalitik parçalanmaya etki eden en önemli parametrelerden biri pH etkisi çalışıldı. pH 2-10 değerleri arasında uygulamalar yapılarak sonuçlar izlendi. Şekil 4.20' den görüldüğü gibi optimum pH değeri, %0.45 S katkılı TiO_2 katalizör içeren 5ppm imazamox sulu çözeltilerinin bulunduğu orjinal ortam pH 4,15 olarak belirlenmiştir. Zayıf asidik ve zayıf bazik ortamda gerçekleştirilen uygulamalarda yüksek etkinlik görülürken pH 6 seviyesinde yıkım oranında azalma görülmüştür (çizelge 4.21).

Endüstriyel atıklarda; kirliliklerin dışında, farklı miktarlarda farklı tuzlar iyonlaşmış şekilde çözelti ortamında bulunurlar. Sülfat, klorit, karbonat ve bikarbonat gibi anyonlar fotokatalitik yıkım üzerinde olumsuz etkiye sahiptirler. Çözelti ortamında bulunan anyonlar, hidroksil türlerini tutar ya da ışığı absorblayabilir. Sülfat, fosfat ve nitrat yıkım sürecinde substratın absorpsiyonunu düşürdüğünden fotokatalitik süreçte yıkım oranını düşürür. Klor iyonları UV ışığı absorpladığından, adsorbsiyon üzerinde klor büyük etkiye sahiptir. Bu yüzden klor varlığında fotokatalitik yıkım oranında kayda değer bir azalış gözlenir. Karbonat ve bikarbonat, OH radikalleri ve adsorbsiyonu düşürdüğünden fotokatalitik yıkım üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir [100].

Endüstriyel atıklarda çeşitli katyonlar bulunur. Bu katyonlar fotokatalitik yıkım sürecinde pozitif veya negatif etkide bulunabilir. Farklı araştırmacılar çelişkili sonuçlar rapor etmişlerdir. Çok düşük miktarlarda Fe, Ag ve Cu bulunduğu durumlar dışında genellikle katyonların varlığı fotokatalitik yıkım üzerinde olumsuz etkiye sahiptir [100].

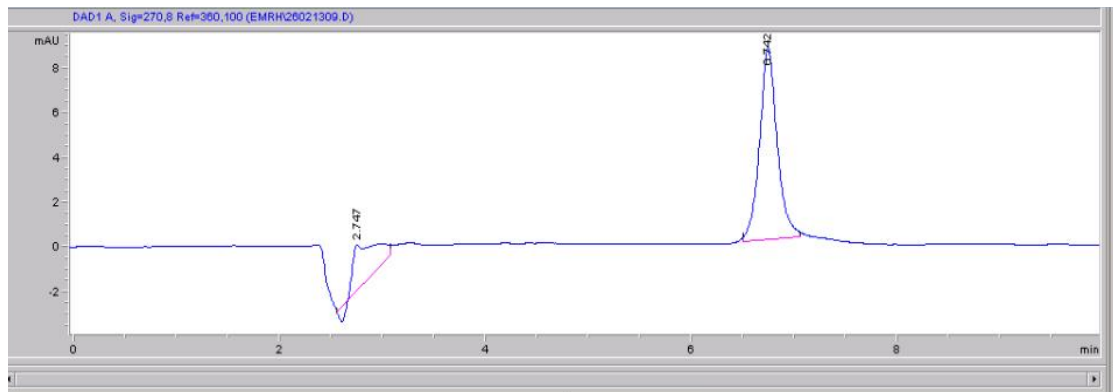
Yapılan deneysel çalışmalar model çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Fakat gerçek ortam, oluşturulan model ortamdan farklıdır. Bundan dolayı gerçek ortamda bulunan küçük moleküllü ve büyük moleküllü organik kimyasallar model çözelti ortamına eklenerek fotokatalitik yıkım uygulamaları yapılmıştır. Sonuçlar, şekil 4.22-23 ve çizelge 4.24-25' de verilmiştir. Model çözelti ortamına eklenen gallik asit ve tannik asit miktarlarının düşük derişimlerde fotokatalitik aktiviteyi etkilemezken 20-30 ppm gibi yüksek derişimlerde fotokatalitik aktifliği 360 dk ışınlama sonrası yaklaşık %20 oranında azalttığı görülmüştür. Aynı şekilde ortama $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ ve CaSO_4 inorganik bileşikler eklenerek fotokatalitik yıkım uygulamaları yapıldı.

Ortama eklenen inorganik bileşikler fotokatalitik yıkım süresini 360 dk' dan 420' e kadar uzatıldı ve 420 dk sonrası fotokatalitik aktivitenin yaklaşık %20 oranında azaldığı görüldü (şekil 4.21 ve çizelge 4.22).

Çizelge 5.2. Optimum koşullarda yapılan 5 tekrarlı deney sonuçları (% parçalanma $\pm$ s, n=5)

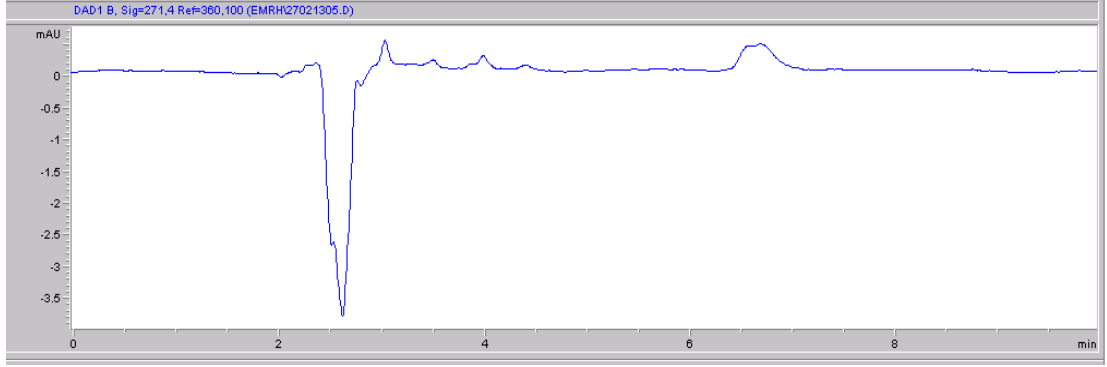
	5 ppm imazamox'un parçalanma sonuçları	
	UV bölge % parçalanma (360 dk ışınlama)	Visible bölge % parçalanma (600 dk ışınlama)
UV-Vis spektrofotometre	100$\pm$3.50	100 $\pm$ 4.20
TOC	94.44$\pm$0.95	94.94 $\pm$ 1.23
HPLC	100,00 $\pm$ 2.80	100 $\pm$ 3.10

C) HPLC ve LC/MS analizleriyle fotokatalitik yıkım basamaklarının izlenmesi ve aydınlatılması; çalışmanın üçüncü basamağında fotokatalitik yıkım basamaklarının izlenmesi ve aydınlatılması yer almaktadır. Bu amaçla belirlenen optimum koşullar altında imazamox'un ışınlanıp belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak HPLC' de tayin edildi. Daha sonra ara ürünlerin ne olabileceğini tahmin edebilmek için aynı örnekler LC/MS cihazına verildi.



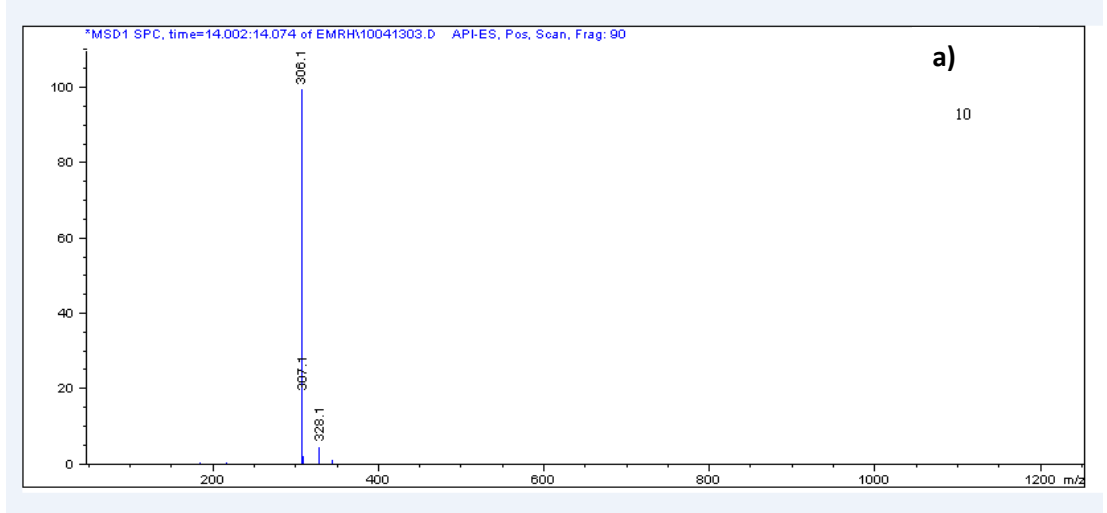
Şekil 5.2. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO₂ ile ışınlanmadan önce elde edilen HPLC kromatogramı(% 0.10 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, dalga boyu 270,8 nm, tüm kromatogramlar aynı koşullarda alındı).

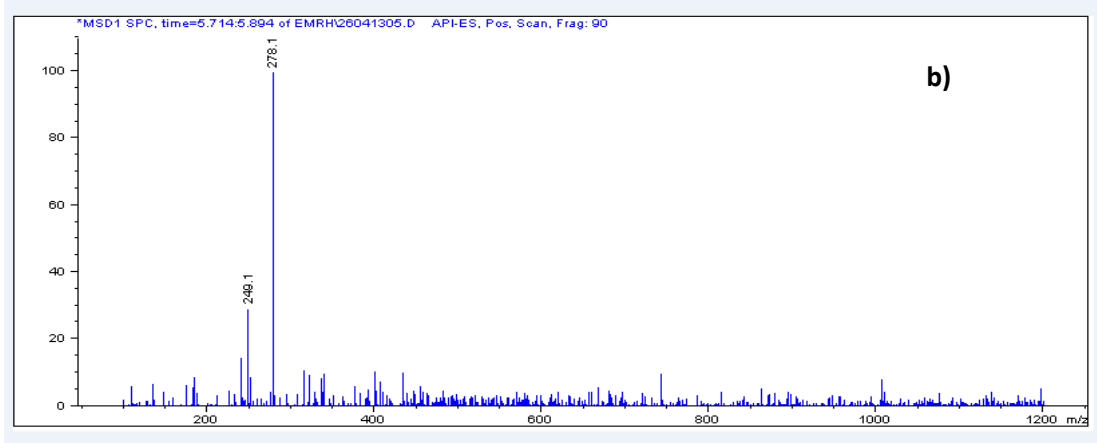
Yukarıdaki kromatogramda ışınlama yapılmayan imazamox'un piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Daha sonra UV bölgede 360 dk ışınlama yapılarak aynı örnek HPLC' ye verilmiş ve aşağıdaki kromatogram elde edilmiştir.



Şekil 5.3. Imazamox'un UV bölgede %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile 360 dk ışınıldıktan sonraki HPLC kromatogramı.

Şekil 5.3' den de görüldüğü gibi imazamox'un piki neredeyse tamamen yok olmuştur. Yapılan HPLC ölçümleri sonrasında imazamox'un hem UV hem de görünür bölgede neredeyse tamamen giderildiği görüldü. İmazamox'un parçalanma ürünlerini tanımlamak amacıyla LC/MS cihazında m/z oranı 100-1000 arasında tarama yapıldı. Elde edilen LC/MS kromatogramları ile imazamox'un literatürdeki parçalanma ürünleri karşılaştırıldı.

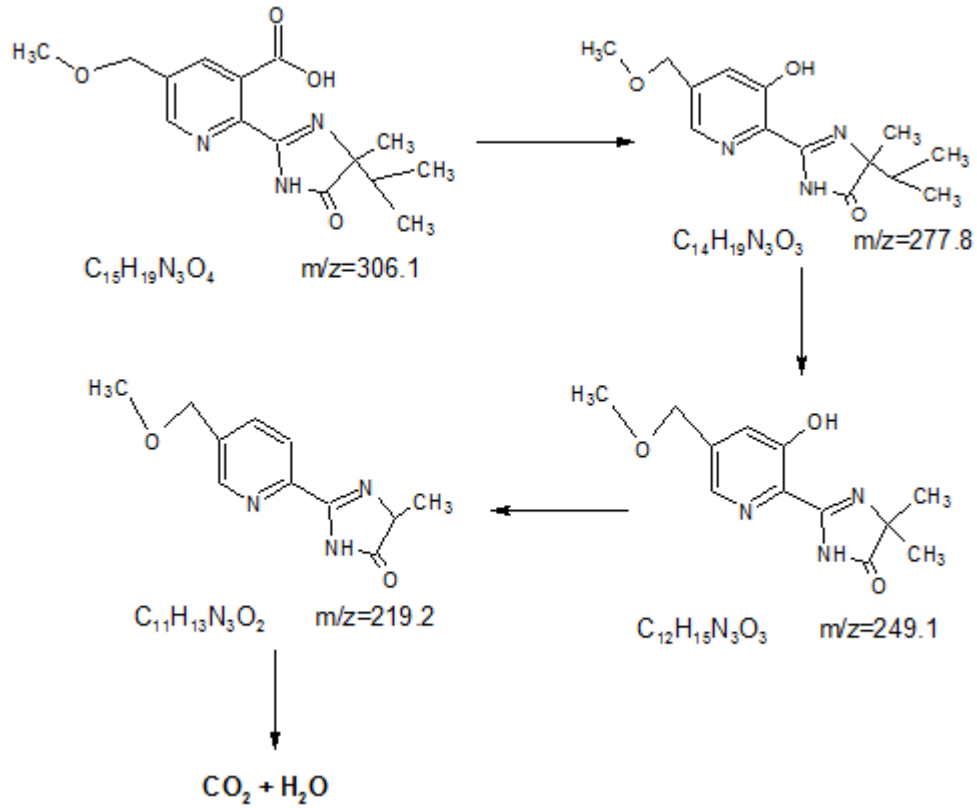




Şekil 5.4. Imazamox'un %0.45 S katkılanmış TiO_2 ile **a)** başlangıçta ve **b)** 360 dk UV ışık altında ışınlamadan sonra LC/MS kromatogramları (% 0.1 katalizör oranı, 5 ppm imazamox, ortam pH 4.15, tüm kromatogramlar aynı koşullarda ölçüldü).

Çizelge 5.3. İmazamox'un parçalanma ürünleri

m/z	Açık formül	IUPAC ismi
277,8		2-[3-hidroksi-5-metoksi metil)piridin-2-il]4-izopropil-4-metil-1-imidazol-5-on.
249,1		2-[3-hidroksi-5-metoksimetil)piridin-2-il]-4,4 dimetil-1H-imidazol-5-on.
219,2		2-[5-(metoksimetil)piridin-2-il]-4-metil-1H-imidazol-5-on.



Şekil 5.5. İmazamox'un %0.45 S katkılanan TiO_2 ile fotokatalitik olası parçalanma yolu (pathway).

Sonuç olarak, hem UV hem de görünür bölgede aktivite gösteren nominal %1 gerçekte %0.45 S katkılı, 9.6 nm kristal boyutuna sahip, anataz formunda, 221.3 m^2/g yüzey alanına sahip ve band boşluk enerjisi 3.14 eV olan katalizör, reflux metotla sentezlenmiştir. Fotokatalitik yıkım şartlarının optimum olduğu, 25 ml 5 ppm imazamox çözeltisi içeren ortama sentezlenen %0.45 S katkılı TiO_2 katalizöründen 0.01 g. eklenerek hazırlanan çözelti UV ışık altında 6 saat ışılandıktan sonra UV-vis spektrometresi, HPLC ve TOC analizleriyle ortamdaki imazamox derişimleri ölçüldü. UV ışık altında ışınlama sonucu ölçülen UV-vis, HPLC ve TOC sonuçları sırasıyla $\%100 \pm 3.50$, $\%100 \pm 2.80$ ve $\%94.44 \pm 0.95$ olarak belirlenmiştir.

Aynı şekilde 25 ml 5 ppm imazamox çözeltisi içeren ortama sentezlenen %0.45 S katkılı TiO_2 katalizöründen 0,025 g. eklenerek hazırlanan çözelti, görünür ışık altında 10 saat ışılandıktan sonra UV-vis, HPLC ve TOC analizleriyle ortamdaki imazamox derişimleri izlendi. Görünür ışık altında ışınlama sonucu ölçülen UV-vis spektrometresi, HPLC ve TOC sonuçları sırasıyla $\%100 \pm 4.20$, $\%100 \pm 3.10$ ve $\%94.94 \pm 1.23$ olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda %0.45 S katkılı TiO_2 'in hem UV hem de görünür bölgede aktivite gösterdiği ve dirençli bir organik kirlilik olan imazamox'u parçalamakta oldukça etkin olduğu UV-Vis, TOC ve kromatografik ölçümlerden açıkça görülmektedir. Yapılan HPLC ve LC/MS analizlerinden yola çıkılarak şekil 5.5'e baktığımızda imazamox çözeltisinin büyük oranda CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmüştür. İmazamox'un tamamen giderildiği fakat parçalanma sonrası çok az da olsa küçük ortam ara ürünlerine dönüştüğü görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kralj, M.B., Trebse, P., Franko, M. (2007). Application of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation, *Trends in Chemistry* **26-11**, 1020-1031.
- [2] Gascon, M., Morales, E., Sunyer, J., Vrijheid, M. (2013) Effects of persistent organic pollutants on the developing respiratory and immune systems: A systematic review, *Environment International*. **52**, 51–65
- [3] Shavaqfeh, A.T., Momani, F.A., (2010). Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy, *Solar Energy*, **84**, 1157-1165.
- [4] Escher, B.I., Fenner, K. (2011). Recent Advances in Environmental Risk Assessment of Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3835–3847.
- [5] Sahoo, C., Gupta, A.K. (2012). Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach. *Journal of Hazardous Materials*. **215– 216**, 302– 310.
- [6] Victor, M.M., Bahnemann, D.W., Ohno, T. (2011) Visible light photocatalytic activities of S-doped $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ in aqueous and gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. **103**, 99–108.
- [7] Fei,H., Jinlin, L., Tao, L., Guangxing, L. (2014) Solvothermal synthesis of mesoporous TiO_2 : The effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene, *Chemical Engineering Journal* **237**, 312–321.
- [8] Bidaye, P. P., Khushalani, D., Fernandes J. B., (2010). A Simple Method for Synthesis of S-Doped TiO_2 of High Photocatalytic Activity, *Catal Lett*. **134**: 169–174.
- [9] Hoa, W., J., Yua, C., Lee, S. (2006). Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 with visible light photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1171–1176.
- [10] Ohno,T. Akiyoshi, M. Umebayashi, T. Asai K, Mitsui, T. Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General* **265**, 115–121.
- [11] He, H. Y. (2010). Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of S-doped TiO_2 and TiS_2 powders. *Res Chem Intermed*, **36**, 155–161.
- [12] Behpou M. and Atouf, V. (2012). Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO_2 thin films and powders under visible and sun light irradiation , *Applied Surface Science*. **258**, 6595– 6601.

- [13] Szatmarya, L., Bakardjievaa, S., S`ubrt, J., Bezdic`ka, P., Jirkovsky, J., Bastl, Z., Brezovac, V., Korenkod, M. (2011). Sulphur doped nanoparticles of TiO₂. *Catalysis Today*. **161**, (23–28).
- [14] Nam, S., Kim, T. K., Boo, J. (2012). Physical property and photo catalytic activity of sulfur doped TiO₂ catalysts responding to visible light. *Catalysis Today*, **185**, 259– 262.
- [15] Nishijima, K., Ohtani, B., Yan, X., Kamai, T., Chiyoya, T., Tsubota, T., Murakami, N., Ohno, T., (2007). Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ Photocatalysts. *Chemical Physics* 33964–72.
- [16] Crisan, M., Bra`ileanu A. and Ra`ileanu, M. (2008). Sol–gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 705–711.
- [17] Ju, J., Chen, X., Shi, Y., Miao, J., Wu, D. (2013). Hydrothermal preparation and photocatalytic performance of N, S-doped nanometer TiO₂ under sunshine irradiation *Powder Technology* xxx xxx–xxx
- [18] Nishijima, K., Kamai, T., Murakami, N., Tsubota, T. and Ohno, T. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-Doped TiO₂ under Visible Light, *International Journal of Photoenergy* Volume 2008, Article ID 173943, 7 pages.
- [19] Jo, W. K., Shin, M. H., (2010). Applicability of a continuous-flow system inner-coated with S-doped titania for the photocatalysis of dimethyl sulfide at low concentrations, *Journal of Environmental Management* **91**, 2059-2065.
- [20] Liu, Y., Liu, J., Lin, Y., Zhang, Wei, Y. Y. (2009). Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation, *Ceramics International* **35**, 3061–3065.
- [21] Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Jones, M. O., Xiao, T., Edwards, P. P., Yana, Z. (2010). Study on the photocatalysis of F–S co-doped TiO₂ prepared using solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**, 458–465.
- [22] Wei, F., N. Liang, Cui, P. (2008). Preparation and characterization of N–S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* **156** 135–140.
- [23] Wang, Y., Meng, Y., Ding, H., and Y. Shan., (2008). A Highly Efficient Visible-Light-Activated Photocatalyst Based on Bismuth- and Sulfur-Codoped TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6620-6626.
- [24] Li, H., Zhang, X., Huo, Y., and Hu, J. (2007). Supercritical Preparation of a Highly Active S-Doped TiO₂ Photocatalyst for Methylene Blue Mineralization. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4410-4414.

- [25] Naik, B., Parida K. M., and Gopinath, C. S. (2010). Facile Synthesis of N- and S-Incorporated Nanocrystalline TiO₂ and Direct Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C* **114**, 19473–19482.
- [26] Garcia, J. C., Takashima, K. (2003) Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **155**, 215–222.
- [27] Madani, M. E., Harir, M., Zrineh, A., Azzouzi, M. E., (2011). Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO₂: Efficiency comparison. *Arabian Journal of Chemistry* xxx, xxx–xxx.
- [28] Ishiki, R. R., Ishiki H. M., Takashima, K. (2005) Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere* **58**, 1461–1469.
- [29] Harir, M., Frommberger, M., Gaspar, A., Martens, D., Kettrup, A., El Azzouzi, M., Schmitt-Kopplin, Ph. (2007). Characterization of imazamox degradation by-products by using liquid chromatography mass spectrometry and high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry *Anal Bioanal Chem*, **389**: 1459–1467.
- [30] Zhang, K., Wei, Y., Eddy, Y. Z. (2013). A review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*. **463–464**, 1093–1110.
- [31] El-Shahawi, M.S., Hamza A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*. **80**, 1587–1597.
- [32] Weiguang, X., Xian W., Zongwei, C., (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*. **790**, 1–13.
- [33] Jeffrey P. O., Qing Q. L., Annamalai L., Yap S. C., Jing T., and Stephane B. (2007). Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans in Singapore (pp: 721-752) *Developments in Environmental Science*, Volume 7.
- [34] Jong-Rok, J., Kumarasamy M., In-Hyun, N., Yoon-Seok C. (2013). Coupling microbial catabolic actions with abiotic redox processes: A new recipe for persistent organic pollutant (POP) removal. *Biotechnology Advances*. **31**, 246–256.
- [35] Venny, G., Suyin, G., Hoon, K. N. (2012). Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*. **213**, 295–317.

- [36] Mireia, G., Eva, M., Jordi, S., Martine V. (2013). Effects of persistent organic pollutants on the developing respiratory and immune systems: A systematic review. *Environment International*. **52**, 51–65.
- [37] Bogdal, C., Abad E., Abalos M., Van Bavel B., Hagberg, J., Scheringer M., Fiedler H. (2013). Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *Trends in Analytical Chemistry*, **46**, 150-161.
- [38] Collotta, M., Bertazzi, P. A., Bollati, V. (2013). Epigenetics and Pesticides, *Toxicology*. **307**, 35-41.
- [39] Skevas, T., Lansink, O., Stefanou, S. E., (2013). Designing the emerging EU pesticide policy: A literature review. *NJAS- Wageningen Journal of Life Sciences*. **64-65**, 95-103.
- [40] Winter, C. K. (2012). Pesticide Residue in Imported, Organic, and ‘‘Suspect’’ Fruit and Vegetables, *Journal of Agricultural and Food Chemistr*. **60**, 4425-4429.
- [41] Panuwet, P., Siriwong, W., Prapamontol, T., Ryan, P. B., Fiedler, N., Robson M. G., and Barr, D. B. (2012). Agricultural pesticide management in Thailand: status and population health risk. *Enviromental Science & Policy*. 1772-81.
- [42] George, J., Shukla,Y. (2011). Pesticides and cancer: Insights into toxicoproteomic-based findings, *Journal of Proteomics*. **74**, 2713-2722.
- [43] Tang, X., Zhu, B., and Katou, H. (2012). A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies, *Journal of Enviromental Sciences*. **24:3**, 351-361.
- [44] Hamel K. (2012) Environmental Impact Statement for Penoxsulam, Imazamox, Bispyribac-sodium, Flumioxazin, & Carfentrazone-ethyl.(pp 27-40) Water Quality Program Washington State Department of Ecology Olympia, Washington, USA.
- [45] Safanpour, H., Asiaie, R. ve Katz, S. (2004). Quatitative analysis of imozomax herbicide in environmetal water samples by capillary electrophoresis electrospray ionization moss spectremefry. *Journal of Chramofography*. **1036**, 217-222.
- [46] Seul-Yi, L., Soo-Jin, P. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **19**, 1761–1769.
- [47] Mahamuni, N. N., Adewuyi,Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*. **17**, 990–1003.

- [48] Marc, P., Veronica, G., Miguel, A. B., Jaime, G., Santiago, E. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* **47**, 219–256.
- [49] Sillanpaa, E. T., Kurniawan T. A., Lo, W. (2011). Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*. **83**, 1443–1460.
- [50] Matilainen, A., Sillanpaa, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. **80**, 351–365.
- [51] Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Wat. Res.* **34**, 2, 366–377.
- [52] Gupta S.P. ve M. Tripathi, (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. **56:16**, 1639–1657.
- [53] Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown R., Hashib M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. **92**, 311–330.
- [54] Nah, Y., Paramasivam, I. and Schmuki, P. (2010). Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Chem. Phys. Chem.* **11**, 2698 – 2713.
- [55] Kato S, Masuo F. (1964), Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 42–50
- [56] Matsunaga T, Tomato R, Nakajima T. (1985), Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol Lett*, **29**, 211–214.
- [57] Fujishima A, Ohtsuki J, Yamashita T. (1986), Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface. *Photomed Photobiol*, **8**: 45–46.
- [58] Regan O, Grätzel M. (1991), A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film. *Nature*, **353**, 737–740.
- [59] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, **1**, 1–21
- [60] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A. (1997), Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, **388**, 431–432
- [62] Mizukoshi Y, Ohtsu N, Semboshi S. (2009), Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *App Cat B Environ*, **91**, 152–156.

- [63] Kaewgun S, Lee B I. (2010), Deactivation and regeneration of visible light active brookite titania in photocatalytic degradation of organic dye. *J Photochem Photobiol A: Chem*, **210**, 162–167.
- [64] Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*. **276**, 13–27.
- [65] Chong, M. N., Jin, B., Christopher, W.K. C., Saint, C., (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *water research*. **44**, 2997-3027.
- [66] Ho, W., Yu, C. J., Lee S. (2006). Low- temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*. **179**, 1171-1176.
- [67] J.M.E. Matos, F.M. Anjos Júnior, L.S. Cavalcante, V. Santos, (2009) Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO₂ nanopowders at low temperature, *Materials Chemistry and Physics*, **117**, 455–459.
- [68] F. Sayılkan. (2007). “Nano-TiO₂ Fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi” Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Türkiye.
- [69] T. Mumcu. (2013) “Bisfenol A’nın Nano-TiO₂ ile fotokatalitik parçalanması ve yıkım ürünlerinin belirlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Türkiye.
- [70] Xiaobo C., Samuel S. M. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891-2959.
- [71] Mohamed, R.M., McKinney, D.L., Sigmund, W.M. (2012). Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering*. **R 73**, 1–13.
- [72] Uyguner-Demirel C.S., Bekbolet M. (2011). Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. *Chemosphere*. **84**, 1009–1031.
- [73] Ahmed, S., Rasul M.G., Martens, W. N., Brown R., Hashib M.A. (2010) Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. **261**, 3–18.
- [74] Sahoo, C., Gupta, A.K. (2012). Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach. *Journal of Hazardous Materials*. **215– 216**, 302– 310.

- [75] Khataee, A.R., Kasiri, M.B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **328**, 8–26.
- [76] Rajarathnam, D. *Instrumental chemical analysis: Basic principles and techniques*. Academic Press, National Universty Singapore, 24p.
- [77] İ. Karaman. 2010. ‘ ‘Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorbsiyonu’ ’ Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi,
- [78] Siber Sever. 2011. ‘ ‘ İkili Ametal Katkılı Görülür Işık Duyarlı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi ‘ ‘ Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye,
- [79] Grieken, R. Markowicz, A. (2002) Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL,.
- [80] Anonymous. (2013). <http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-fotoelektron-spektrometresi-specs> (on-line access on 1 Jen. 2013).
- [81] Anonymous. (2013) <http://merlab.metu.edu.tr/yuksek-cozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem> (on-line access on 1 Jen. 2013).
- [82] Gündüz, T. (2007) İnrümentel Analiz. Akademik baskı, Türkiye.
- [83] Hisaindee, S., Meetani, M.A., Rauf. M.A. (2013). Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *Trends in Analytical Chemistry*. **49**, 31–44.
- [84] Settle, F. A. (1997). Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. New Jersey: Prentice Hall Ptr, Inc.
- [85] M. İnce, (2008). *Yüksek Sıcaklıkta Hazırlanmış Gıdalarda Organik Kanserojen Maddelerin HPLC-MS’le Tayini*, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi.
- [86] Zhaopin W., Juanli W., Shihua W., Aimin B. (2013). High-performance liquid chromatographic determination of histamine in biological samples: The cerebrospinal fluid challenge – A review. *Analytica Chimica Acta* **774**, 1– 10.
- [87] Raymond, P. W. S. (2003) *Liquid chromatography dedectors*. Chrom-Ed Book Series 112 p
- [88] Ahuja, S., Dong, M. W. (2005). *Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC*. (6. Bs.). New York, North Carolina: Elsevier, Academic Press.

- [89] Visco, G., Campanella, L., Nobili, V. (2005). Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* **79**, 185–191.
- [90] Shi, Y., Xu, L., Gong, D., Lu, J. (2010) Effects of sterilization treatments on the analysis of TOC in water samples. *Journal of Environmental Sciences*, **22(5)**, 789–795.
- [91] Urbansky, E. T. (2001) Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J. Environ. Monit.* **3**, 102–112.
- [92] L, Huber. Validation of Analytical Methods. *Agilent Technologies*.
- [93] Wang, W., Shi, Q., Wang, Y., Cao, J., Liu, G., Peng, P. (2011) Preparation and characterization of iodine-doped mesoporous TiO₂ by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, **257**, 3688–3696.
- [94] Chen, X. (2009), Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications, *Chin J Catal*, **30(8)**: 839–851.
- [95] Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J. (2009) Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International* **35**, 1289–1292.
- [96] Bacsa, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., and Nadtochenko, V. (2005), Preparation, Testing and Characterization of Doped TiO₂ Active in the Peroxidation of Biomolecules under Visible Light. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5994–6003.
- [97] Akpan, U.G., Hameed, B.H. (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 520–529.
- [98] Sun, H., Liu, H., Ma, J., Wang, X., Wang, B., Han, L. (2008) Preparation and characterization of sulfur-doped TiO₂/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials* **156**, 552–559.
- [99] Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M., (2007). Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*. **124**, 133–148.
- [100] Bhatkhande, D., Pangarkar, V., Beenackers, A. (2001) Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**: 102–116.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Emrah AKGEYİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Akçadağ, 01.10.1986

Adres: Melekbaba Mahallesi 2. Cadde No:7 Merkez/Malatya

E-Posta: emrah.akgeyik@gmail.com

Lisans: Malatya İnönü Üniversitesi