

139705

SULU MATRİKSTE
ESER MİKTARDA BULUNAN AĞIR METALLERİN
ÖN ZENGİNLEŞTİRME İLE TAYİNLERİ

- 139705 -


Şule AKBAL KEÇİCİ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Göksel AKÇİN

MİL
Prof. Dr. İzzet KAR


Prof. Dr. Hüseyin Afşar


Prof. Dr. Göksel AKÇİN

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	2
3. GENEL BÖLÜM	5
3.1 Çalışılan Metal Hakkında Bilgi	5
3.1.1 Krom	5
3.1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
3.1.1.2 Su Kalite Kriterleri	6
3.1.1.3 Bileşikleri	6
3.1.1.4 Kromun Kullanım Alanları	7
3.1.1.5 Kromun Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu	7
3.1.1.6 Kromun Canlılar Üzerine Etkisi	8
3.1.1.7 Kromun Toksitesi	8
3.1.2 Mangan	9
3.1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
3.1.2.2 Bileşikleri	10
3.1.2.3 Manganın Kullanım Alanları	10
3.1.2.4 Manganın Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu	11
3.1.2.5 Manganın Toksitesi	11
3.1.3 Demir	11
3.1.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	11
3.1.3.2 Bileşikleri	12
3.1.3.3 Demirin Canlılar Üzerine Etkisine	12
3.1.3.4 Demirin Kullanım Alanları	13
3.1.3.5 Demirin Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu	13
3.1.3.6 Demirin Toksitesi	13
3.1.4 Bakır	13
3.1.4.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	13
3.1.4.2 Bileşikleri	14
3.1.4.3 Bakırın Canlılar Üzerine Etkisi	14

3.1.4.4	Bakırın Kullanım Alanları	14
3.1.4.5	Bakırın Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu	14
3.1.4.6	Bakırın Toksikitesi	15
3.2	Zenginleştirme Teknikleri	15
3.2.1	İyon Değiştiriciler	15
3.2.1.1	İyon Değiştiricilerin Tanımı	15
3.2.1.2	İyon Değiştirmenin Teorik Temelleri	15
3.2.1.3	İyon Değiştirici Reçineler	16
3.2.1.3.1	Katyon Değiştirici Reçineler	16
3.2.1.3.1.1	Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçineler	16
3.2.1.3.1.2	Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler	18
3.2.1.3.2	Anyon Değiştirici Reçineler	18
3.2.1.3.2.1	Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçineler	19
3.2.1.3.2.2	Zayıf Bazik anyon Değiştirici Reçineler	20
3.2.1.4	Amberjet Reçineler	22
3.2.1.5	İyon Değiştirme Reaksiyonları	22
3.2.1.5.1	Reçine Tarafından Cr^{3+} İyonlarının Tutulmalarına Ait Reaksiyon	22
3.2.1.5.2	Reçine Tarafından Mn^{2+} İyonlarının Tutulmalarına Ait Reaksiyon	22
3.2.1.6	İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Öncesi Hazırlığı	22
3.2.1.6.1	Reçinenin Hazırlanması	22
3.2.1.6.2	Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi	22
3.2.1.6.3	Reçinenin Hacminin Ölçülmesi	23
3.2.1.6.4	İyon Değiştirici Reçinenin Korunması İçin Alınacak Önlemler	23
3.2.1.7	İyon Değiştiricilerin Özellikleri	23
3.2.1.7.1	Kapasite	23
3.2.1.7.2	İyonik güç	24
3.2.1.7.3	Yoğunluk	25
3.2.1.7.4	Su içeriği	25
3.2.1.7.5	Fizikokimyasal Kararlılık	25
3.2.1.7.5.1	Yükseltgenme	25
3.2.1.7.5.2	Sıcaklık	25
3.2.1.7.5.3	Zehirlenme	25
3.2.1.7.5.4	Osmotik Yükler	25
3.2.1.7.5.5	Aşınma	25
3.2.2	Flotasyon	26
3.2.2.1	Yüzdürmeden Sonraki Taşıyıcı Çöktürme	27
3.2.2.2	Önemli Deneysel Faktörler	27
3.2.2.2.1	Toplayıcı Çökelticiler (Kollektörler)	27
3.2.2.2.2	Kabarcıklanma	28
3.2.2.2.3	Çözeltilerin pH Değeri	28
3.2.2.2.4	Yüzey Aktif Maddeler	28
3.2.2.3	Uygulamalar	29
3.2.3	Ekstraksiyon	29
3.2.4	Buharlaştırma	29
3.2.5	Kromatografi	30
3.2.6	Çöktürme	30
3.2.7	Adsorpsiyon	30
3.2.8	Elektroforez	31
3.3	Seçilen İyon Değiştirici Reçinenin Özellikleri	31

3.3.1	Amberjet 1200 Na Reçinenin Özellikleri	31
3.4	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Yöntemi	32
3.4.1	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	33
3.4.1.1	Işık Kaynağı.....	34
3.4.1.2	Atomlaştırıcı Sistem	34
3.4.1.3	Alev Tipleri.....	35
3.4.1.4	Dalga Boyu Seçiciler (Monokromatör)	36
3.4.1.5	Işın Dedektörleri ve Okuma Sistemleri	36
3.4.2	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları	36
3.5	Çalışılan Metallerin Kabul Edilen İçme Suyu Standartı..	36
3.5.1	İdeal Bir Suya Ait Standart.....	36
3.5.2	İstanbul Su Kalitesi Raporu (Şubat 2003)	37
4.	DENEYSEL BÖLÜM	38
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Deney Düzenekleri	38
4.1.1	Kullanılan Aletler	38
4.1.1.1	İyon Değiştirici İçin.....	38
4.1.1.2	Flotasyon İçin	38
4.1.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
4.1.2.1	İyon Değiştirici İçin.....	38
4.1.2.2	Flotasyon İçin	38
4.1.3	Deney Düzenekleri	39
4.1.3.1	İyon Değiştirici Kolon Çalışması	39
4.1.3.2	Flotasyon Kolon Çalışması.....	39
4.2	Reçinenin Hazırlanması.....	42
4.2.1	Kolon Çalışmasında Kullanılan Amberjet 1200 Na'nın Hazırlanması	42
4.2.2	Reçinenin Nem Tayini.....	42
4.2.3	Reçinenin İyon Değiştirme Kapasitesinin Tayini.....	42
4.2.3.1	Katyon Değiştirme Kapasitesinin Titrimetrik Tayini	42
4.3	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Çalışma Şartları	43
4.4	Çalışılan Reçinenin Kapasite ve Nem Miktarının Hesabı	43
4.5	Çalışılan Ağır Metallerin Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler	44
4.5.1	Amberjet 1200 Na	44
4.5.1.1	Krom Tutulması Üzerine Konsantrasyon Etkisi.....	44
4.5.1.2	Krom Tutulması Üzerine pH'ın Etkisi	44
4.5.1.3	Krom Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	44
4.5.1.4	Krom Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Oranının Etkisi	45
4.5.2	Amberjet 1200 Na	45
4.5.2.1	Mangan Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	45
4.5.2.2	Mangan Tutulması Üzerine pH'ın Etkisi	45
4.5.2.3	Mangan Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	45
4.5.2.4	Mangan Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Oranının Etkisi.....	46
4.6	Flotasyon	46
4.6.1	Flotasyon Öncesi İşlemler	46

4.6.2	Flotasyon İşlemi	46
4.6.3	Model Örnek, Örnek, Blank ve Standart Hazırlanması.....	47
4.6.3.1	Model Örnek Hazırlanması.....	47
4.6.3.2	Örnek Hazırlanması.....	47
4.6.3.3	Blank (Kör) Hazırlanması	48
4.6.3.4	Standart Hazırlanması.....	48
4.6.4	Gerçek Su Örneklerine Flotasyon Uygulanması	49
4.6.4.1	Su Örneklerinin Toplanması.....	49
4.6.5	Gerçek Su Örneklerinin AAS'de Okunması	50
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
5.1	Kromun Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler	51
5.1.1	Amberjet 1200 Na	51
5.1.1.1	Krom Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....	51
5.1.1.2	Krom Tutulması Üzerine pH'ın Etkisi	52
5.1.1.3	Krom Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	54
5.1.1.4	Krom Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Oranının Etkisi	55
5.2	Manganın Seçilen Reçine ile Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler	56
5.2.1	Amberjet 1200 Na	56
5.2.1.1	Mangan Tutulması Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....	56
5.2.1.2	Mangan Tutulması Üzerine pH'ın Etkisi	57
5.2.1.3	Mangan Tutulması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	59
5.2.1.4	Mangan tutulması Üzerine Reçine Miktarı Oranının Etkisi	60
5.3	Flotasyon Değerlerinin Analizi	61
	KAYNAKLAR	63
	ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
k	Atomik soğurma katsayısı
I_0	Atomlar üzerine düşen ışının şiddeti
dk	dakika
R	Flotasyon verimi
V	Hacim
N	Işın yolu üzerindeki birim hacimdeki serbest atom sayısı
C	Konsantrasyon
L	Litre
μ g	Mikrogram
μ m	Mikrometre
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ppm	Milyonda kısım
cg	Santigram
cm	Santimetre
l	Soğurucu ortamın uzunluğu
I	Soğurulmadan çıkan ışın şiddeti
V	Volt
r	Yarıçap
BV	Yatak hacmi
h	Yükseklik
T	Zaman

KISALTIMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
DVB	Divinilbenzen
EC	Avrupa Birliği
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri
HMA	Hekzametilenamin
HMDTC	Hekzametilenditiokarbomat
ICP	İndüktif Eşlenmiş Plazma
NaDDS	Sodyum Dodesilsülfanat
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Stiren ve Divinilbenzen yapıları	17
Şekil 3.2 Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren	17
Şekil 3.3 Karboksilik bir katyon değiştiricinin hazırlanması	18
Şekil 3.4 Polistirenik anyon değiştiricilerin hazırlanması	19
Şekil 3.5 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine	20
Şekil 3.6 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin özelliği	20
Şekil 3.7 Poliakrilik iyon değiştiricilerin hazırlanması	21
Şekil 3.8 Yüzdürme hücreleri ve yardımcıları	26
Şekil 3.9 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	33
Şekil 4.1.1 Çalıştığımız flotasyon düzeneğinin alt kısmı	39
Şekil 4.1.2 Çalıştığımız tezgah, pompa, magnetik karıştırıcı ve flotasyon kolonu	40
Şekil 4.2 Flotasyon düzeneği	41
Şekil 4.3 Krom konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan %Cr miktarı	51
Şekil 4.4 Krom konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı	52
Şekil 4.5 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan %Cr miktarı	53
Şekil 4.6 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı	53
Şekil 4.7 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan %Cr miktarı	54
Şekil 4.8 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan Cr miktarı	54
Şekil 4.9 Reçine miktarı oranına bağlı olarak reçinede tutulan %Cr miktarı	55
Şekil 4.10 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı	55
Şekil 4.11 Mangan konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan %Mn miktarı	56
Şekil 4.12 Mangan konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı	57
Şekil 4.13 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan %Mn miktarı	58
Şekil 4.14 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı	58
Şekil 4.15 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan %Mn miktarı	59
Şekil 4.16 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan Mn miktarı	59
Şekil 4.17 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan %Mn miktarı	60
Şekil 4.18 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı	60

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Yüzdürülebilen toplayıcı çökeltiler	27
Çizelge 3.2 Amberjet 1200 Na kuvvetli katyonik reçinenin özellikleri	31
Çizelge 3.3 Amberjet 1200 Na kuvvetli katyonik reçine için önerilen çalışma koşulları	32
Çizelge 3.4 İdeal bir suya ait standart	36
Çizelge 3.5 Türkiye ve çeşitli ülkelerde içme sularında müsaade edilen maksimum konsantrasyonlar (İstanbul su kalitesi raporu Şubat 2003)... ..	37
Çizelge 4.1 Metallerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi çalışma şartları.....	43
Çizelge 4.2 Çalışılan reçinenin kapasite ve nem tayini.....	43
Çizelge 4.3 Krom tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi.....	51
Çizelge 4.4 Krom tutulması üzerine pH'ın etkisi	52
Çizelge 4.5 Krom tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	54
Çizelge 4.6 Krom tutulması üzerine reçine miktarın oranının etkisi	55
Çizelge 4.7 Mangan tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi	56
Çizelge 4.8 Mangan tutulması üzerine pH'ın etkisi	57
Çizelge 4.9 Mangan tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi	59
Çizelge 4.10 Mangan tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi	60
Çizelge 4.11 Örnek alınma zamanları	50
Çizelge 4.12 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Cu miktarı.....	61
Çizelge 4.13 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Mn miktarı.....	61
Çizelge 4.14 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Fe miktarı	62

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgisiyle çalışmamın her aşamasında yardım aldığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e, gerek laboratuvar, gerekse araştırma çalışmalarında bana tüm gücüyle destek veren hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İkbal Koyuncu'ya teşekkürlerimi sunmak isterim. Yrd. Doç. Dr. Umit Ay'a deney düzeniğinin kurulması ve işlenilir hale getirilmesindeki yardımları için teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Son olarak bana her zaman maddi, manevi destek olan annem Hamiyet Akbal, babam Metin Akbal, kardeşim Hande Akbal ve eşim Sedat Keçici'ye bu vesileyle teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmanın amacı zenginleştirme yaparak su örneklerinde eser miktarda bulunan ağır metallerin tayini için atomik absorpsiyon spektrofotometresini kullanmak yöntem geliştirmektir. Çalışılan ağır metaller Cr, Mn, Cu ve Fe'dir.

Yapılan çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde; içme ve deniz sularına zararlı etkileri olan krom ve mangan metallerinin giderilmesi için iyon değiştirici reçinenin kullanılabilirliği incelenmiş, seçilen katyon değiştirici reçineyle bu metallerin optimum metal uzaklaştırma koşulları araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise içme ve deniz sularındaki bakırın, manganın ve demirin uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesinde flotasyon tekniği uygulanmıştır.

Her iki ağır metalin (Cr ve Mn) iyon değiştiriciyle optimum uzaklaştırma koşullarının belirlenmesi amacı ile kesikli (batch) çalışmaları yapılarak metal tutulması üzerine konsantrasyonun, pH'ın, karıştırma zamanının ve reçine miktarının etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. Kullanılan iyon değiştirici reçine; kuvvetli katyonik Amberjet 1200 Na'dır.

Metal iyonların (Mn, Fe ve Cu) ayrıştırılması ve zenginleştirilmesinde kullanılan flotasyon tekniğiyle, belirlenen optimum pH'da, köpük oluşturucu sodyum dodesilsülfanat ve hexametilenditiokarbomat [hexametilenditiokarbomat anyonu (HMDTC-) metallerin zenginleştirilmesine ve ayrıştırılmasında çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir.] ilavesiyle kompleks oluşturulur. Geliştirilen flotasyon tekniği metal iyonlarına uygulandıktan sonra metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometrisi yöntemi ile tayin edilmektedir.

Anahtar kelimeler: İyon değiştirme, Flotasyon, Krom ,Mangan, Demir, Bakır

ABSTRACT

The task of this study will be developing of preconcentration methods for determination of trace heavy metals in water samples using AAS. Cr, Mn, Fe and Cu are the heavy metals that were studied.

This study was consisted of 2 different main parts.

At the first part of the study the reason of harmful effect on fresh and sea water of chromium and manganese, use of ion exchange resin for condition of optimum metal uptake for chosen cation exchange resin was investigated.

The second part of the study can be expressed as the flotation separation of chromium, manganese and iron from fresh waters and sea water.

For removal of these two heavymetals by ion exchange, the affect of concentration, pH, stirring time, resin amount to the metal uptake were investigated. with the batch studies The chosen resin was; strong cationic Amberjet 1200 Na.

The flotation method for metal ions preconcentration and separation a determined optimum pH, using sodium dodecylsulfate as a foaming reagent and hexamethyldithiocarbamate adding a new complex forms. [Its known that hexamethyldithiocarbamate (HMDTC-) anion used successfully for metal ions preconcentration and separation. After the application of metal ions to an improved flotation method, metal ions determined by atomic absorption spectrometry.

Keywords: Ion- Exchange, Flotation, Chromium, Manganese, Iron, Copper

1. GİRİŞ

21.yüzyıl başlarında, Türkiye'nin ve bütün dünyanın çözmek zorunda olduğu en büyük sorunlardan biri suların kirlenmesidir. Bu sorunun başlıca kaynakları; endüstriyel ve evsel atık sulardır. Atık su boşaltan her endüstri başlı başına bir problemdir. Bu nedenle ne kadar atık su boşaltan endüstri mevcutsa, o miktarda da endüstriyel atık su problemi mevcuttur. Endüstriyel atık sularda ve diğer su kaynaklarında bulunan kirleticilerin sayısı 700'den fazla olup, bunlardan 300'ünün organik kirleticiler olduğu saptanmıştır. (Blake, D:M.; Webb, J., Turchi,C., and Magrini, K., 1991). Bu organik ve anorganik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması için çok çeşitli yöntemler bulunmuştur.

Bu kirleticiler sularda genellikle çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu da analiz için duyarlı metodların ve çok düşük belirleme sınırları olan hassas yöntemlerin kullanılması zorunluluğunu ortaya çıkarır. Eser miktarda bulunan kirleticilerin insan sağlığını etkilemediği düşünülse bile, toksitesi olan metaller belirli deşimden fazla su ortamında bulunması durumunda, insan sağlığını ve ekosistem dengesini tehdit ederek bir çok hastalığa neden olur. Çeşitli yollarla sulara dolayısı ile insana zarar veren bu kirliliklerin ortamdaki uzaklaştırılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; içme ve deniz sularında eser miktarda bulunan ağır metallerin hızlı, basit ve doğru bir yöntemle tayinlerinin yapılabilmesi için zenginleştirme tekniklerinin incelenmesidir. Eser elementlerin zenginleştirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar iyon değiştirme, ekstraksiyon, kromatografi, elektroforez, flotasyon, çöktürme, adsorpsiyondur. Bu çalışmada genel olarak bu tekniklerin hepsinden bahsedilmiş; ayrıntılı olarak iyon değiştirme ve flotasyonla üzerinde çalışılmıştır.

Benim de içinde görev aldığım; Makedonya ve Türkiye arasında yürütölen "TBAG-U/16 (101T103) numaralı proje kapsamında; mevsimsel olarak örnek alınarak içme ve deniz sularında Cu, Cr, Mn ve Fe tayin edilmektedir. İki kısımdan oluşun bu çalışmanın birinci kısmını iyon değiştiricilerle Cr ve Mn'in uzaklaştırılması, 2. kısmına ise Cu, Mn ve Fe metallerinin ayrıştırılması ve zenginleştirilmesinde flotasyon tekniğinin kullanılması oluşturmuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde iyon değiştiricilerle içme ve deniz sularındaki bazı ağır metallerin (Cr, Mn) uzaklaştırılması ve flotasyonla bu sulardaki ağır metallerin (Mn, Cu, Fe) giderilmesi ile ilgili çalışmalar verilmiştir.

Pankow, ve Janeur, (1974), Kromun doğal sulardaki etkisini araştırdılar.

Yamashige, Izawa, ve Shigetomi, (1975), İyon değiştirici reçine ve sodyum sülfid kullanarak krom(VI)'yı saptadılar.

Hydes, ve David J., (1980), Matriks etkilerini çözülebilir organik asitlerle azaltarak karbon fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak deniz sularında kobalt, bakır ve manganın tayin edilmesi üzerine çalıştılar.

Klinkhammer, ve Gary P., (1980), Deniz sularındaki manganı kloroform içinde 8-hidroksi kinolin ile önzenginleştirme yaptıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin ettiler.

Shen, Yeh, Lo, ve J.M., (1980), Ditiokarbomatla 2 basamaklı ekstraksiyon metodunu kullanarak kursun(II), çinko(II), talyum(II), ve mangan(II)'nin saptanması üzerinde çalışma yaptılar.

Bhattacharyya, ve Das, (1983), o-Hidroksialdoksim grup içeren yeni polistiren bazlı şelat reçinelerin hazırlanması ve özellikleri. 1. Bölüm: Mangan(II), demir(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II), magnezyum(II) ve kalsiyum(II)'nin ayrılmasını incelediler.

Liberti, ve Millar, (1985), İyon değiştiricilerin temeli ve uygulaması üzerine çalıştılar.

Vignola, ve Micheal, (1987), İyon değiştirici reçine kullanarak metal komplekslerini atık sulardan uzaklaştırdılar.

Nakayama, Eichiro, Isshiki, Kenji, Sohrin, Yoshiki, Karatani, ve Hajime, (1989), Deniz sularındaki manganın elektrolitik konsantrasyonu ve kemilüminesansı bulunarak otomatikleştirilerek saptanması üzerine araştırma yaptılar.

Stobbaerts, R.F.J., Deelstra, ve H.A. (1989), Manganın elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayininde çeşitli faktörlerin etkisini incelediler.

Petruzelli vd., (1990), krom(III), demir(III), alüminyum(III) sistemleri için uygun reçine seçimi üzerinde araştırmalar yaptılar.

Nagosa, Yukio, Kawabe, Hiroki, Bond, ve Alan M., (1991), Doğal sulardaki manganın, demirin ve alüminyumun ayrılması ve eşit zamanda saptanmasında yüksek performanslı sıvı kromatografisini kullanarak spektrofotometrik ve elektrokimyasal tayini için çalıştılar.

Petruzelli vd., (1992), Krom(III), demir(III), alüminyum(III) sistemleri üzerinde karboksilik reçinelerin rejenerasyon performansını incelediler.

Resing, Joseph, Mottl ve Micheal J., (1992), Deniz sularındaki manganın tayini için akış-enjeksiyon analizini kullanarak on-line zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik saptaması üzerine çalışma yaptılar.

Cabeza vd, (1993,1994), Atık sularındaki kromun geri kazanılması için krom(III)'ü krom(VI)'a yükseltgeyerek bir anyon değiştirici kolonda tutulmasını daha sonra yine krom(III)'e indirgenerek reçineden alınması metodunu uyguladılar.

Pesullean, (1995), Sularda krom(III)'ü önzenginleştirerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin ettiler.

Lehtvd., (1996), İyon değiştiricilerin adlandırılması ve formülasyonu üzerine çalışma yaptılar.

Höll vd., (1996), İyon değiştiricilerin metalurjik prosesler sonunda oluşan toksit metallerin uzaklaştırılmasındaki avantajlarını incelediler.

Horst, ve Höll, (1997), Yüzey kompleksleşme teorisi ile iyon değiştirme dengesini tanımladılar.

Türker, Bağ, Erdoğan ve Kendüzler, (1997), Mangan ve çinkonun Amborsorb 572'de zenginleşme şartlarının araştırılması ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini üzerinde çalışma yaptılar.

Pesavento, Biesuz, Baffi, ve Gnecco, (1999), Deniz sularındaki metal iyonlarının konsantrasyonunun ve türlendirilmesinin iminodiasetik reçine ile titrasyonu ile belirlediler.

Zhang, Minami, Inoue, ve Atsuya, (1999), Doğal sulardaki kromun kurşun/8-kinolin/tannik asit komplekslerinin çöktürülmesiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi üzerine çalıştılar.

Hirata, Honda, Shikino, Maekaw ve Aihara, (2000), Deniz sularında krom (III) ve toplam kromun indüktif eşlenmiş plazma kütle spektrometresinde on-line kolonla zenginleştirilmesi üzerinde çalışma yaptılar.

Ball, ve Bassett, (2000), Doğal su matrislerinden iyon değiştirme ile krom'u ayırdılar ve kütle spektrometrik analizle kararlı isotoplarını saptadılar.

Rengaraj, Yeon, ve Moon, (2001), Kromun doğal sulardan ve içme sularından iyon değiştirici reçine ile uzaklaştırılmasına çalıştılar.

Chang, ve Jiang, (2001), Su örneklerindeki kromu tayin etmek için sıvı kromatografisi, induktif eşlenmiş plazma ve kütle spektrometresi yöntemlerini kullandılar.

San Vicente de la Riva, Costa- Fernandez, Pereiro, Sanz- Medel, (2001), Su örneklerindeki toksik ağır metalleri hızlı bir şekilde spektrofotometrik yöntemle elelediler.

Lehto, ve Vaoramao, (2002), İçme sularındaki mangan, antimon ve kalsiyum metallerinin iyon değiştirici ile ayırdılar.

Gode, ve Pehlivan, (2003), 2 şelatlı iyon değiştirici reçine ile karşılaştırmalı çalışma yaparak sulu çözeltilerden krom(III)'ü ayırdılar.

Cundeva, Stafilov ve Pavlovska, (2000), İçme sularından Cu ve Co'ı flotasyonla ayırıp atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin ettiler

Cundeva, Pavlovska ve Stafilov (2000), Nikel ve kobalt'ın kurşun(II) heksametilenditiokarbomat kullanarak flotasyonla zenginleştirilmesi üzerinde çalışma yaptılar.

Cundeva, Stafilov, Pavlovska, (2000), Sulardaki demirin flotasyonla zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kurşun (II) heksametilenditiokarbomat kullandılar.

Cundeva, Stafilov, Pavlovska, (2000), Temiz sularda bakır'ın tayini için kobalt(III) heptilditiokarbomatla ve kobalt(III) heksametilenditiokarbomatla flotasyonla ayrılması ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmesine çalıştılar.

3. GENEL BÖLÜM

3.1 Çalışılan Ağır Metal Hakkında Bilgi

Bu çalışmada incelenen krom metali ile ilgili bilgiler verilmiştir.

3.1.1 Krom

3.1.1.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	: Cr
Kromun diğer isimleri	: Chrome , khroma ve Frenktir
Renk	: Mavimsi beyaz parlak renkli bir metal
Atom Numarası	: 24
Atom Ağırlığı	: 51,996
Atom Hacmi	: 7,23
Özgül Ağırlığı	: 7,19 g/cm ³
Erime Noktası	: 1907 °C
Kaynama Noktası	: 2671 °C
Elektron Biçimlenmesi	: [Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Yükseltgenme Dereceleri	: 2+, 3+ ve 6+
İzotopları	: 43-54
Başlıca kararlı izotopu	: ⁵² Cr : % 83,76 - ⁵³ Cr : % 9,55 - ⁵⁰ Cr : % 4,31- ⁵⁴ Cr : % 2,38
Yapay radyoaktif izotopları	: 46-49, 51, 55, 56
Elektrik İletkenliği	: 12
Kristal Yapısı	: İki kristal biçimi vardır; gövde merkezli kubik(alfa) ve yakın birleşmiş heksagonaldir (beta, 1850 °C'nin üstünde kararlı).
Standart oksidasyon potansiyeli	: 0,74 V (Uyar, 1995)
[E°(aq) Cr/Cr ³⁺]	

Bulunduğu yer : Periyodik tablonun 4. periyot VI B grubunda yer alan kimyasal element, yerkabuğundaki en bol bulunan elementler arasında 17. sırada gelir ve doğada serbest halde değil başta oksijen olmak üzere başka elementlerle birleşmiş halde bulunur. En önemli cevheri kromit mineralidir ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$). Yüksek tenörlü cevherleri yaklaşık, %42-56 Cr_2O_3 ve %10-26 FeO ile değişen miktarlarda MgO, Al_2O_3 ve SiO_3 içerir.

Aktiviteleri : Cr^{2+} , Cr^{3+} 'e hızla okside olmasına karşılık Cr^{6+} , Cr^{3+} 'ya yavaş indirgenir. Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ veya Cr_2O_3 formuna hidroliz olurlar. Uçuculuğu önemsizdir. Organik maddeler üzerinde adsorpsiyon biyolojik birikime sebebiyet verirler. Metal normal sıcaklıklarda deniz suyuyla ve nemli ya da kuru havayla tepkimeye girmez. Krom oda sıcaklığında seyreltik HCl ve H_2SO_4 içinde yavaş çözünür, buna karşılık dumanlı HNO_3 ve kral suyundan etkilenmez. Kostik alkaliler ve alkali karbonatlardan etkilenir. Bazı yükseltgeyici maddeler metal üzerinde ince bir oksit katmanı oluşturarak metali sülfürik asit gibi seyreltik mineral asitlere karşı da edilgen duruma getirir(Ün,1968; Budavari vd., 1989).

3.1.1.2 Su kalite kriterleri:

İnsan sağlığı için, Cr^{3+} 'e izin verilen konsantrasyon: 170 $\mu\text{g/L}$, Cr^{6+} 'ya izin verilen konsantrasyon: 50 $\mu\text{g/L}$ dir(Chapman, 1996).

Krom havada, toprakta, bazı yiyeceklerde ve biyolojik sistemlerin çoğunda bulunur. İnsanlar için çok gerekli olan bir eser element olarak bilinir.

Krom doğal sularda çok nadiren bulunur.Yüzey sulardaki konsantrasyonu genellikle 0,010 mg/L'dan daha azdır. Deniz suyunda, diğer elementler arasında yer alır ve genellikle 0,001 mg/L konsantrasyonun oldukça altında bulunur. Krom doğada en yaygın olarak Krom 3+ şeklinde bulunur.

3.1.1.3 Bileşikleri

Krom bileşiklerinde çoğunlukla 2+, 3+ ve 6+ değerlikte bulunur. Ayrıca 1+, 4+ ve 5+ değerlikli olduğu birkaç kararlı bileşiği de vardır. 6+ değerlikli durumunda bulunduğu en önemli bileşikler kromat (CrO_4^{2-}) ve bikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonlarıdır. Bu iyonlar sanayide kullanılan bir dizi tuz oluştururlar. Kromun en stabil bileşiği 3+ değerlik aldığı bileşiklerdir (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998). Kromlu bileşikler oksitlenmeye son derece meyillidirler.

Krom 3+ değerlikli tuzlarından klorür, sülfat ve nitrat tuzlarının suda çözünebilmelerine

rağmen, baryum kromat suda çözünmez. Krom 3+ değerlikli tuzları bazik çözücülerde az, asidik çözeltilerde çok çözünürler. Krom 6+ değerlikli tuzlarından potasyum, sodyum ve amonyum tuzları suda çözünür.

3.1.1.4 Kromun kullanım alanları

Krom'a endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Krom, atmosfer korozyonuna, kimi kimyasal etkenlere, yükseltgenmeye (koruyucu oksit filmi), aşınmaya karşı yüksek bir direnç göstermesi ve çok sert olması nedeniyle çelik ve öteki metallerin korunmasında kaplanmasında kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

Krom 6+ değerlikli tuzları yaygın olarak metal temizleme ve kaplama işlemlerinde, alüminyumun anodik oksidasyonunda, dibağlama maddesi olarak deri endüstrisinde, boyaların, boyar maddelerin, patlayıcıların, seramiklerin, kağıt üretiminde kullanılmaktadır (Baykut, 1987). Diğer taraftan krom 3+ değerlikli tuzları, yaygınlığı daha az bir şekilde mordanlama maddesi olarak tekstil boyamasında, seramik ve cam endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Adato, N., 1993). Ayrıca, ısı değiştiricilerin korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında pompaları korumada, metalurjide de, ferrokrom, silikokrom, ferrosilikokrom, özel çelik ve metalik krom alaşımının üretiminde kullanılır. Çok sık olarak krom atıklarının başlıca kaynağı, metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyosu ve durulama suyudur. Çok geniş kullanım alanı bulan bu ağır metalin çevreye geçişi de aynı oranda fazladır.

Kromun kaynaklandığı endüstriler ise; tersane, oto ve diğer yıkamalar, kömür madenciliği, inorganik kimyasal madde üretimi, bobin kaplama, elektrik, elektronik, dökümhaneler, porselen emayeleme, tutkal ve odun kimyasal maddeleri, ilaç üretimi, cevher zenginleştirme, organik kimyasal maddeler ve plastik, petrol rafineleri, lastik işlemleri, sabun ve deterjan, kereste ürünleri, elektrik güç istasyonlarıdır.

3.1.1.5 Kromun sulu sistemlerde ve atıklarda bulunuşu

Krom sulu sistemler içinde hem krom 3+ değerli hemde krom 6+ değerli iyon halinde bulunur. Başlıca endüstriyel atıklar içerisinde mevcut olan altı değerlikli krom özellikle kromat (CrO_4^{2-}) ve bikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) halinde bulunmaktadır. Krom bileşikleri soğutma suyuna korozyonu önlemek amacı ile ilave edilmektedir. Ayrıca mürekkeplerin, boyar maddelerin ve boya pigmentlerinin imalatında, krom dibağlanması, alüminyumun elektrolitik oksitlenmesi ve diğer metallerin temizlenmesi, kaplanması ve elektrolitik kaplanması işlemlerinde

kullanılmaktadır. Çok sık olarak krom atıklarının başlıca kaynağı, metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyosu ve durulama suyudur(Gölhan, 1970).

3.1.1.6 Kromun canlılar üzerine etkisi

Kromun zehirliliği, temasta olduğu maddelere, kromun oksidasyon durumuna ve ortamın pH'ına göre değişiklik göstermektedir.

A) Evsel Suların Sağlanması;

1962 yılında tespit edilen Avrupa içme suyu standartları 6+ değerli krom için 0,05 mg/L lik bir sınır tespit etmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan denemelere dayanarak, insanın zararlı bir psikolojik etkiye maruz kalmadan 6+ değerlikli krom içeren içme suyunu içebildiğini göstermiştir(Kee Mc ve Wolf, 1972).

B) Balık ve Sudaki Diğer Canlı Hayat;

Krom tuzlarının su canlıları üzerine olan zehirliliği, maddelerin türü, sıcaklık, ortamın pH'ı, kromun değeri, özellikle sertliğe bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir. Balıklar krom tuzlarına karşı nispeten dayanıklıdır. Ancak daha düşük yapıdaki su canlıları son derece hassastır. 6+ değerlikli kromun balıklar üzerine 3+ değerlikliden daha fazla toksit etkisi olduğunu gösterir bir sonuca ulaştıran herhangi bir delil yoktur.

Verilen bilgilere dayanarak aşağıdaki krom konsantrasyonlarında krom 3+ veya krom 6+ 'nın balıklara ve diğer sudaki canlılar üzerine bir tehlikesi olmayacağı görülmektedir.

Balık yaşamı : 1 mg/L

Diğer su canlıları : 0,05 mg/L

3.1.1.7 Kromun toksitesi

Endüstride kroma maruz kalma, elektroliz tekniği ile de (kromaj) kaplamadan olur. Burada ince taneli kromik asit tozlarına maruz kalınır. Endüstride başlıca absorpsiyon soluma yolu ile olmaktadır. Suda çözünenleri deri ile absorbe olabilir (Kocaoba, 1999).

Kromik asit ve bikromatlarla meydana gelen zehirlenmeler sonucu, meslek hastalıkları olarak kabul edilen lezyonlar oluşur. Bu lezyonlar, burun veya deri yaraları ve müzmin veya nökseden egzamalar halinde deri ile ortaya çıkar(güvercingözü). Ayrıca çok acı verir.

Krom çoğunlukla biyolojik metaryellerde, proteinlerde, nükleik asitlerde ve çok çeşitli düşük

molekül tartılı ligandlarda 3+ şeklinde bulunur. 6+ değerlikli şekli oksidasyon potansiyeli ve biyolojik membranlardan kolaylıkla geçebilmesi nedeni ile 3+ değerlikli halinden çok daha zehirlidir(Aydın ve Baykut, 1987). Ağız içi ve cilt üzerine doğrudan temas eden krom bileşikleri alerjik dermatit yaralara yol açabilir. Toz ve dumanların solunması ile şiddetli solunum yolu iltihapları, burun iltihabı ve yırtılmasına neden olmaktadır. Akciğer iltihabı sonucu akciğer kanserinin meydana gelebileceği bildirilmiştir. Kromik asit nefes darlığı krizlerine yol açar. Krom bileşiklerini yapan fabrikalarda, boya üretilen yerlerde çalışan işçiler arasında geç ve yavaş zehirlenme olayları görülmüştür. Bu kişilerde, ellerde ve yüzlerde yaralar olur. Nefes borularında ve gözde iltihaplanmalar olur. Uzun süre etkisine maruz kalan kişilerde bronşit, akciğer ve böbrek hastalıklarına sebep olur. Krom ve krom bileşiklerinin mide yolu ile alınmasında hemen ağız ve boğazda iltihaplanmalar olur. El ve ayaklarda soğuma, titreme görülür. Bel ağrısı, baş dönmesi ve soluma güçlüğü kendini gösterir. Böyle hastaların midesi ne kadar çabuk yıkanırsa kurtulma o kadar umutludur.

Tedavi; Sindirim yollarında meydana gelen pullanma gibi yaraların lokal ve cerrahi tedavisi yapılır. Sistemik akut zehirlenmelerde tedavi bulgulara yöneliktir. İdrar yapamama gibi durumlarda dializ önerilmektedir(Baykut vd., 1987; Dökmeci, 1988). Krom (VI) bileşiklerini karsinogen madde olarak tanımlamaktadır(American Public Health Association,1989).

3.1.2 Mangân

3.1.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	: Mn
Renk	: Beyaz-gri renkte parlak bir katıdır.
Atom Numarası	: 25
Atom Ağırlığı	: 54,938
Özgül Ağırlığı	: 7,43 g/cm ³
Erime Noktası	: 1244 °C
Kaynama Noktası	: 1962 °C
Elektron Bıçimlenmesi	: [Ar]3d ⁵ 4s ²
Yükseltgenme Dereceleri	: 2+, 3+, 4+ ve 7+

İzotopları : 50-57

Doğal Manganez : ^{55}Mn %100

4. periyot VII B grubunda bulunan, demirle yakın benzerlikler gösteren, daha çok alaşım halinde kullanılan, geçiş metalleri grubundandır. Hava etkilerine dayanıklıdır. Nedeni, yüzeyinin koruyucu bir oksit tabakası ile kaplanmasıdır. Sıcakta, ametallerin çoğuyla birleşir; demirden daha kolay yükseltgenir. Bu yüzden demir metalurjisinde, yabancı maddelerin temizlenmesinde kullanılır. 100 °C'ta suyu ayırıştırır, asitlerde çözünür(Trotman, 1973).

3.1.2.2 Bileşikleri

Mangan, ayırteci kimyasal özelliklerini taşıdığı geçiş metalleri grubunda yer alır; bu nedenle bir çok yükseltgenme derecesi gösterir ve hidratlı iyonlar oluşturur. Mangan 1+ ve 7+ arasındaki tüm değerlikleri gösterir.

3.1.2.3 Manganın kullanım alanları

Manganezin metal olarak herhangi bir kullanımı yoktur. Çeliklerin mekanik niteliklerini düzeltir ve çok sert alaşımların elde edilmesini sağlar. Dökme demirin arıtılmasında kükürt giderici ve yükseltgenme önleyici olarak kullanılır. Başlıca alaşımları, ferromanganezler(%80 manganez, %20 demir), spiegel(%25 manganez, %5 karbon, %70 demir) ve bakır temelli, aşınmaya çok dayanıklı manganez tunçlardır.

Manganezli çelikler, türlerine göre %1-1,5 oranında manganez ile %0,20-0,40 oranında karbon içerir. Daha yüksek oranda karbon içere krom ve tungsten katılmış manganezli çelikler, "su vermeye biçim değiştirmeyen" çelikler olarak nitelenir ve ağır iş makinelerinin çeşitli parçalarının yapımında kullanılır; örneğin, kazı makinelerindeki kepçelerin bıçakları ya da tırnakları manganlı çelikten üretilir. Kasalar, koruyucu zırhlar ve demiryolu makasları da manganlı çelikten yapılırlar.

Bakır, çinko, kalay ve manganezden oluşan alaşım manganezli tunç, deniz suyunun paslandırma ve çürütme etkisine karşı çok dayanıklı olduğundan gemi pervanelerinin yapımında kullanılır. Manganezli bakır teller, elektrik akımına karşı büyük bir direnç gösterir ve içinden akım geçirildiğinde çok ısınır. Bu tür teller elektrikli ısıtıcılarda ve tost makinelerinde kullanılır.

El feneri için pil yapımında kullanılan manganez dioksit, klor hazırlanmasında ve ferromanganezlerin üretiminde kullanılır. Manganez dioksitten, Leclanché(cep pili) türü kuru

pillerde kutuplanmayı önleyici ve camın rengini giderici olarak da yararlanılır. Tarımda kullanılan $MnSO_4$ mangan sülfatın hazırlanmasını da sağlar. Mangan dioksit ayrıca çabuk kurumalarını sağlamak amacıyla boya ve cilalara katılır.

3.1.2.4 Manganın sulu sistemlerde ve atıklarda bulunuşu

Tabii sularda mangana çok rastlanır. Su içinde eser miktarda olması tesir etmez. Fazla olursa demir gibi manganda çamaşırlarda lekeler meydana getirir. Bu nedenle manganla demirin toplam miktarı belirli değerlerden az olmalıdır. İdeal su için maksimum mangan miktarı 0,01 mg/L olmalıdır(Aydın ve Baykut,1987).

3.1.2.5 Manganın toksitesi

Kronik mangan zehirlenmesine mangan protoksit veya biyoksit ile çalışan işçilerde görülür. En başta karaciğer ve özellikle sinir sistemi zarar görür (hipertoni, sertlik, dik yürüyüş, "horoz adımı", Parkinson hastalığını andıran titremeler). Potasyum permanganatla akut mangan zehirlenmesi sindirim sistemini, böbrekleri ve kalbi etkiler.

Manganezin tuzları (karbonat, klorür, laktat, oksit ya da sülfat) koloidal halde eskiden enfeksiyonlara karşı ve hücre metabolizmasını hızlandırıcı olarak kullanılır, kansızlık tedavisinde verilir. Kalsiyum ve potasyum permanganat, organik maddelere karşı güçlü bir yükseltgendir. Yara antiseptiği ve dezenfektanı olarak ve suların arıtılmasında kullanılır.

3.1.3 Demir

3.1.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	: Fe
Atom Numarası	: 26
Atom Ağırlığı	: 55,847
Özgül Ağırlığı	: 7,87 g/cm ³
Erime Noktası	: 1535 °C
Kaynama Noktası	: 2750 °C
Atom Hacmi	: 7,1
Elektron Biçimlenmesi	: [Ar]3d ⁶ 4s ²

Yükseltgenme Dereceleri	: 2+, 3+
İzotopları	: 52-60
Doğal Demir izotoplar	: ⁵⁴ Fe % 5,9 - ⁵⁶ Fe % 91,6 - ⁵⁷ Fe % 2,2 - ⁵⁸ Fe % 0,31

4. periyot VIII B grubunda bulunan demirin elektrik iletkenliği alüminyum ya da bakırdan daha düşüktür. Erimesinden önce yumuşar ve hamur kıvamına gelir; bu özelliği kolayca biçim verilmesini sağlar. Dövme ve tel çekme işlemlerine elverişli olduğu halde serttir ve kullanılan madenler içinde en sağlamıdır. Ayrıca magnetik özelliği çok yüksektir. Bununla birlikte demir nemli havada etkilenecek, hidratlı bir demir oksit olan pas haline dönüşür; bu oksit tabakası gözenekli olduğu için aşınma derinlemesine devam eder ve maddenin bütün olarak çürümesiyle son bulur; bu yüzden demiri nemden korumak gerekir.

Demir, ametallerin çoğuyla birleşebilir, klorida yanar; sıcakta kükürt ve karbonla birleşir. Seyreltik asitlerde kolayca çözünür.

3.1.3.2 Bileşikleri

Demir bileşikleri 2+ ve 3+ değerlikli halde bulunmak üzere iki ana gruba ayrılır. Havada oksijenle demir oksit (FeO) oluşturacak biçimde birleşir (siyahtır); ferro oksit adı da verilen, bu oldukça kararsız bileşiğin 3+ değerlikli demir oksit denilen ferrik oksite (Fe₂O₃) dönüşme eğilimi vardır. Ferrik oksit, demirin havası bol bir ortamda yakılmasıyla elde edilir. Doğada yağın olarak bulunur.

3.1.3.3 Demirin canlılar üzerine etkisi

Üstün yapılı hayvanlarda ve bitkilerde kilogram başına yaklaşık 5 cg demir bulunur. İnsanda demir, hemoglobin bileşimi olarak eritropoyezde önemli rol oynadığı gibi mitokondrilerde elektron taşıyıcı sistemlerin bileşeni olarak hücre solunumunda da çok önemli rol oynar. Yiyeceklerden alınan demir hemoglobin şeklinde kullanılır ve solunum olaylarında büyük rol oynar. Organizmanın demir gereksinimi yaşa, cinsiyete ve fizyolojik duruma göre değişiklik gösterir (gebelik ve süt emzirme döneminde gereksinim artar). Sütte demir bulunmadığı için, yeni doğan bebekler süttten kesilinceye kadar, dölüt devresindeyken organlarda biriken demir yedeğini harcar. Demir ancak organizmanın demir yedeği yetersiz olduğu zaman soğurur.

Dolaşıma katılan normal demir miktarı litrede 0,80 ile 1,70 mg arasında değişir. Demirin az alınmasından ya da çok kullanılmasından dolayı ortaya çıkan kansızlarda demir azalır. Bu çeşit kansızlıklara yeni doğmuş bebeklerde, uzun süre yalnız sütle beslenen çocuklarda ve

büyük kanamalarda rastlanır. Mikroplu hastalıklar sırasında da demir azalır.

3.1.3.4 Demirin kullanım alanları

Demir çok çeşitli endüstriyel atık sularda bulunmaktadır. Bunlardan bazıları maden işleme, kimya endüstrisi, boya üretimi, metal işleme, tekstil, petrol rafinerisi v.b.dir. (Harben, P.W.,1995)

3.1.3.5 Demirin sulu sistemlerde ve atıklarda bulunuşu

Tabiattaki sular içinde az miktarlarda olsa demire rastlanır. Özellikle sondaj kuyu sularında demir miktarı önemli derecededir. Ancak iyi arıtımından geçen sularda demir tozu önemli derecede azalır. Su içinde demir miktarının fazla olması suyun renk almasına sebep olur. İdeal bir sudaki demir miktarı 0,05 mg/L'yi aşmamalıdır. Uluslararası içme suyu standartlarında maksimum demir miktarı olarak 1 mg/L verilmiştir(Aydın ve Baykut,1987)

3.1.3.6 Demirin toksitesi

Vücutta demir azlığı mide bağırsak kanamalarına, akut kan kaybı, anemi'ye (kansızlık) neden olur. Anemi dolaşım kanındaki hemoglobin konsantrasyonunun normalden (%15 g'dan) az olduğu bir haldir. Bu durumda çoğu kez hemoglobinlerle eritrositlerinde azaldığı görülür. Birde bunun tersi olan iki durum vardır; biri parankima hücrelerine bir zarar yapmadan büyükçe bir demir depolaşmasıdır.

3.1.4 Bakır

3.1.4.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	: Cu
Atom Numarası	: 29
Atom Ağırlığı	: 63,546
Özgül Ağırlığı	: 8,95 g/cm ³
Atom Hacmi	: 8,96
Erime Noktası	: 1083 °C
Kaynama Noktası	: 2595 °C
Elektron Biçimlenmesi	: [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹

Yükseltgenme Dereceleri	: 1+, 2+
İzotopları	: 63 (%69,09), 65 (%30,91)
Yapay Radyoaktif izotopları	: 58-62, 64, 66-68

4. periyot IB grubunda olan bakır, soğuk HCl yada seyreltik H_2SO_4 ile çok yavaş, seyreltik HNO_3 , sıcak konsantre H_2SO_4 ve HBr ile hızlı reaksiyon verir. Amonyakta yavaş çözünür. Suda çözünen bakır tuzları NaOH ile mavi-yeşil bir çökelti verirler. Al, Fe veya Zn bakırı çözeltilerinden metalik bakır olarak çöktürürler(Budavari et al.,1989).

3.1.4.2 Bileşikleri

Bakır 1+ değerlikli ve bakır 2+ değerlikli olmak üzere iki seri bakır bileşiği vardır. Oksijenli tuzlar karşısında yalnızca bakır 2+ bileşikleri kararlıdır. Bakır 1+ ve bakır 2+ iyonlarının yarıçaplarının küçük oluşu, bakırın alıcı bir şekilde birçok komplekse katılmasını sağlar.

3.1.4.3 Bakırın canlılar üzerine etkisi

Bakır en çok karaciğer, beyin, kalp ve böbreklerde olmak üzere insan organizmasının hemen hemen bütün dokularında bulunur. Kandaki ortalama bakır miktarı %100 mikrogram kadardır. Bakırın organizmadaki hemoglobinin sentezinde de rolü vardır. Organizmanın günlük bakır ihtiyacı 2-2,5 mg kadardır. Besinlerle organizmaya yeteri kadar besin girer. Yavrular, demirde olduğu gibi bakır ihtiyaçlarını organizmalarındaki bakır depolarından sağlar.

3.1.4.4 Bakırın kullanım alanları

Bakır; bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik iletkenlerinde, oto radyotörlerde, elektrolitik kaplamada ve bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılır. El sanatlarının yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır(Budavari et al., 1989; Baykut , 1987).

3.1.4.5 Bakırın sulu sistemlerde ve atıklarda bulunuşu

Su kirliliği kontrol yönetmeliğine uymak için, atık boşaltım sistemine verilmeden önce bu değer 10 mg/L'ye düşürülmelidir. Direk olarak yüzey sularına (deniz,göl, vs...) verilmesi durumunda ise atık sudaki bakır konsantrasyonu 3 mg/L'yi geçmemelidir.

Tabii olarak sularda bakıra pek rastlanmaz. Ancak göletler, barajlar veya depolarda yosunların üremesine karşı kullanılan bakır sülfat eriyiğinden veya bakır boruların korozyona maruz kalmasından su içine bakır karışır. İdeal olarak su içindeki bakır miktarının 0,2 mg/L'yi aşmaması arzu edilir(Aydın ve Baykut, 1987).

3.1.4.6 Bakırın toksitesi

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksit etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açarlar. 10 g bakır sülfat ya da 15 g bakır karbonat öldürücü olabilir. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler endüstriyel atıkların yada bakır sülfatın ağızdan alınmalarıyla ağır tablo şeklinde bazen ölümle sonuçlanmaktadır. Oral akut zehirlenmelerinde bakırın toksit etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vucut ısısının çok azalmasının görülmesiyle şekillenir.

Tedavi: Potasyum ferrosiyandır (0,50 g/L) solüsyonu ile mide yıkanır. Serum ve kan değişimi tedavisi uygulanır.

3.2 Zenginleştirme Teknikleri

3.2.1 İyon Değiştiriciler

3.2.1.1 İyon değiştiricilerin tanımı:

Temas'a geldikleri elektrolit çözeltilerin aynı işaretli anyon ve katyonlarını, stokiyometrik ve reversible (tersinir) olarak değiştirebilecek, hareketli anyon ve katyonlar içeren çözünmeyen solid veya karışmayan likid maddelerdir(Akçin, 2002).

Bir kimyasal analiz sırasında bir iyonun miktarının tayini veya onun diğer kısımlardan ayrılmasını çoğunlukla diğer başka iyonların bulunması güçleştirir. Bu gibi durumlarda çözeltilerdeki anyon ve katyonların çok çabuk ayrılmasını sağlayan ve çözeltilerdeki yabancı bir iyonu değiştirme metodundan yararlanılır.

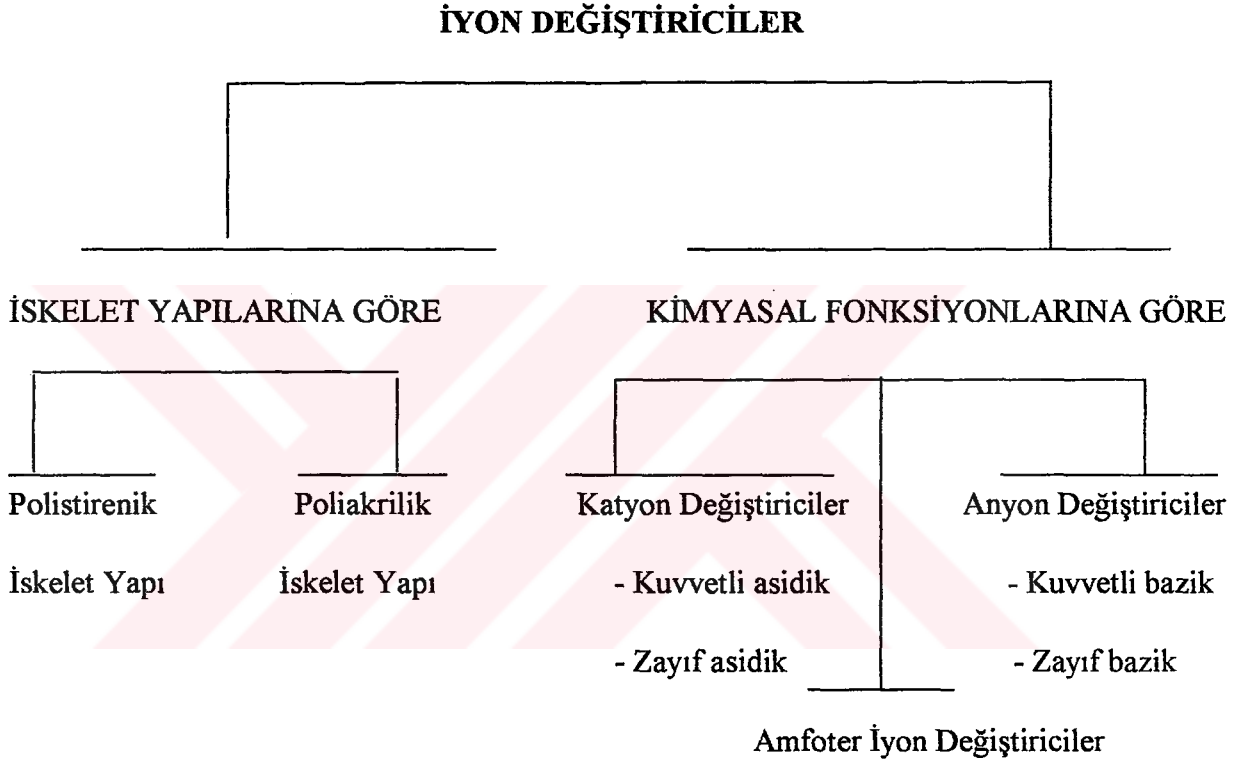
3.2.1.2 İyon Değiştirmenin Teorik Temelleri:

İyon değiştiriciler daima ya yüksek polimer anyon veya yüksek polimer katyon içeren tuzlar halinde bulunurlar. Bu yüksek polimerlerin ağ şeklinde olan yapısından dolayı bu yapı içinde yalnız monomer olan zıt iyonlar değil, aynı zamanda su ve diğer iyonlarda yer almaktadır. İyon değiştiriciler şu şekilde etki ederler. Yüksek polimer iyonlar içerisinde ekivalent miktarda karşıt iyonlar bulunan geçirgen hücreler olduğu kabul edilir ve şematik olarak bu durum gösterilir(Zaqaniaris, 1974).

İyon değiştirme basit olarak şöyle açıklanır; içerisine yabancı iyon karışmış olan iyon değiştiricinin bir hücresinden, hücrede elektrostatik olarak bağlı bulunan esas monomer iyon

çıkar. Yani bir hücre esas olarak K^+ iyonu içeriyor ise, $Na^+ Cl^-$ iyon çifti ile çıkarılır. Başka bir ifade ile bu K^+ iyonunun Na^+ iyonu ile değiştirilmesi olanağı olur. K^+ ve Na^+ iyonunun hücre içinde tutulma kuvveti aynı ise değişme olasılığı %50 dir. Bir başka deyişle, iyon değiştirici reçine, bir iyonik çözelti ile temas ettirildiğinde, reçineyi saran iyonlarla çözültideki iyonlar yer değiştirir. Reçinedeki iyonlarla, reçineyi saran iyonlar arasında kurulan dengeye Donnan dengesi denmektedir(Korkisch, 1989).

İyon Değiştiriciler aşağıdaki gibi sınıflandırılır.



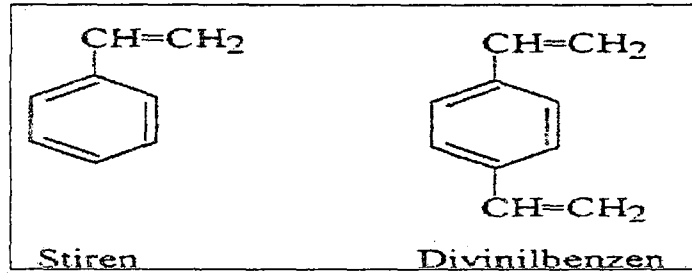
3.2.1.3 İyon Değiştirici Reçineler

3.2.1.3.1 Katyon Değiştirici Reçineler

Katyon Değiştiriciler; kuvvetli asidik kation değiştirici ve zayıf asidik kation değiştiriciler olmak üzere 2'ye ayrılır.

3.2.1.3.1.1 Kuvvetli asidik kation değiştirici reçineler

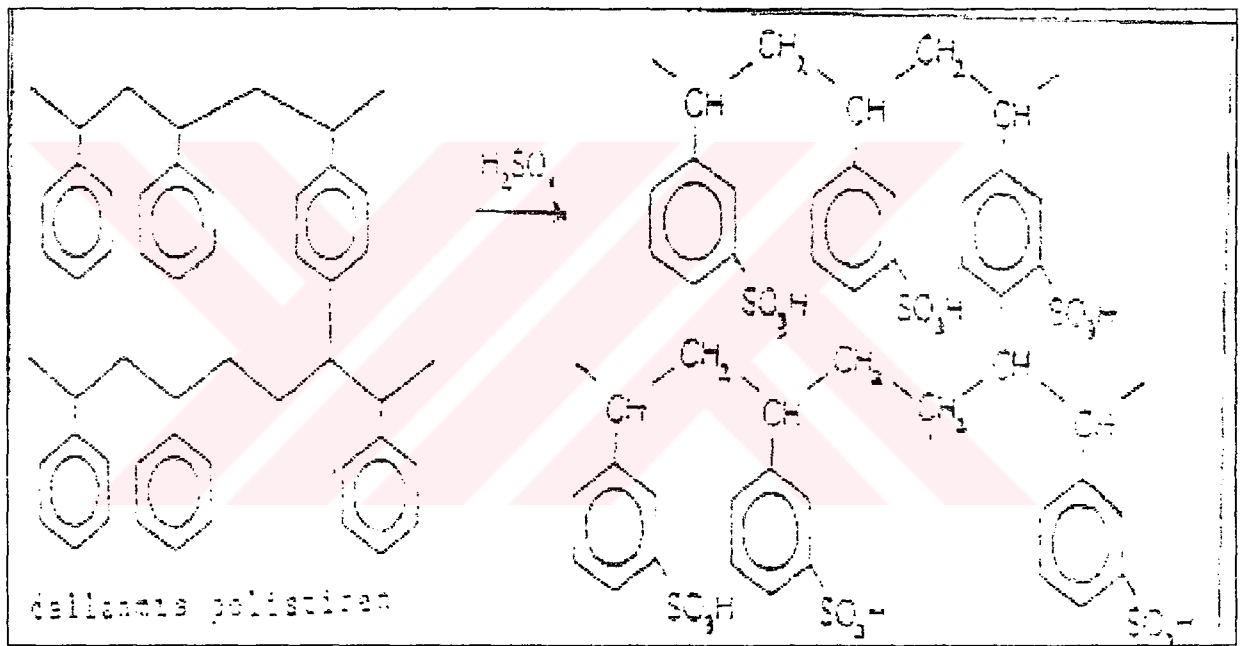
Stiren ve divinil benzen kopolimerizasyonu sonucu oluşur



Şekil 3.1 Stiren ve Divinilbenzen yapıları

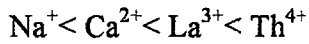
Meydana gelen kopolimer polistiren kürecikleri derişik sülfürik asit veya sülfoklorikle sülfonasyona tabi tutulur ve dallanmış bir şebeke yapısına sahip sülfone bir polistiren aşağıdaki gibi elde edilir.

Bu en çok kullanılan Kuvvetli Asit Katyon Değişirici Reçinedir. RSO_3H^+

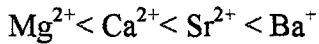
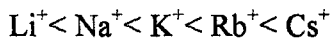


Şekil 3.2 Sülfone edilmiş ve dallanmış polistiren

Kuvvetli asidik kation değiştirici reçinelerin seğiciliği artan yükü ile artmaktadır.

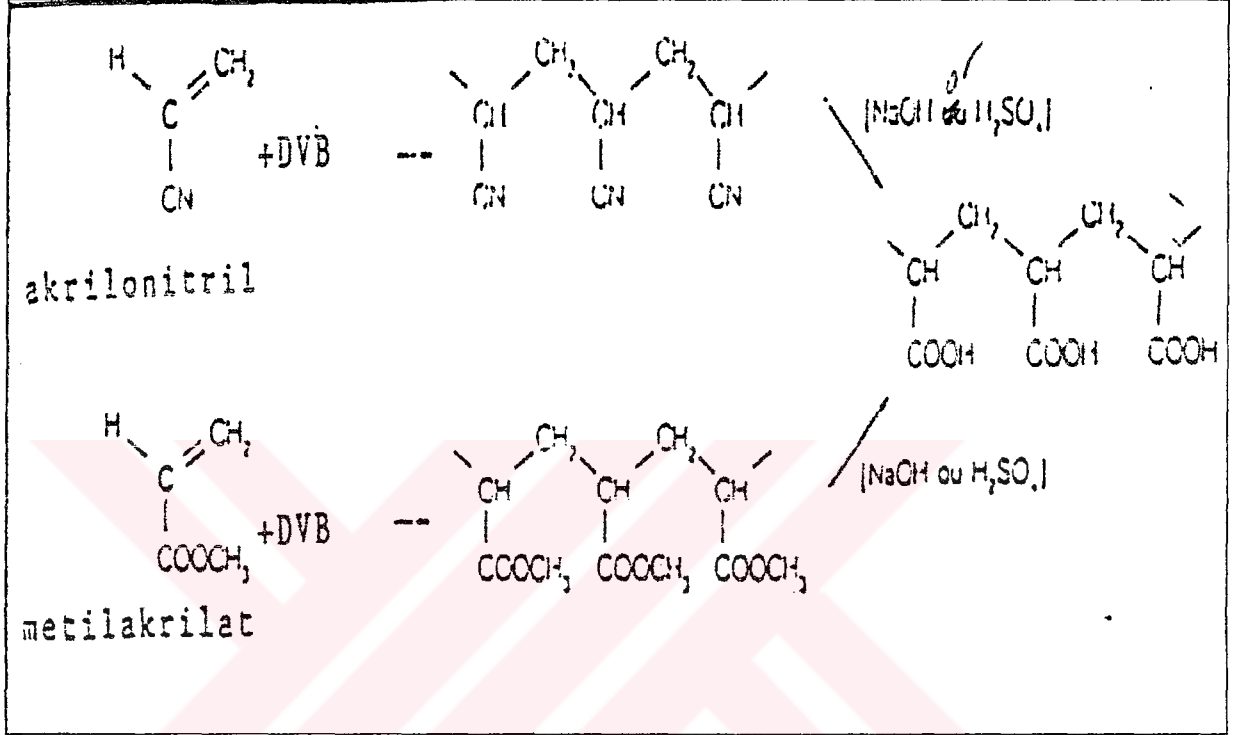


Eğer iyonların yükü eşit ise, atom numarası ile artmaktadır.



3.2.1.3.1.2 Zayıf asidik katyon değiştirici reçineler

Bunlar genellikle hidroliz edilen poliakrilik bir iskelet yapısından elde edilirler. Başlangıç maddesi olarak metil poliakrilat veya poliakrilonitril de kullanılabilir. Akrlonitril veya metil akrilatın divinilbenzenle reaksiyonu sonucu karboksilik bir katyon değiştirici hazırlanır. Bu zayıf asidik katyon değiştiricidir.



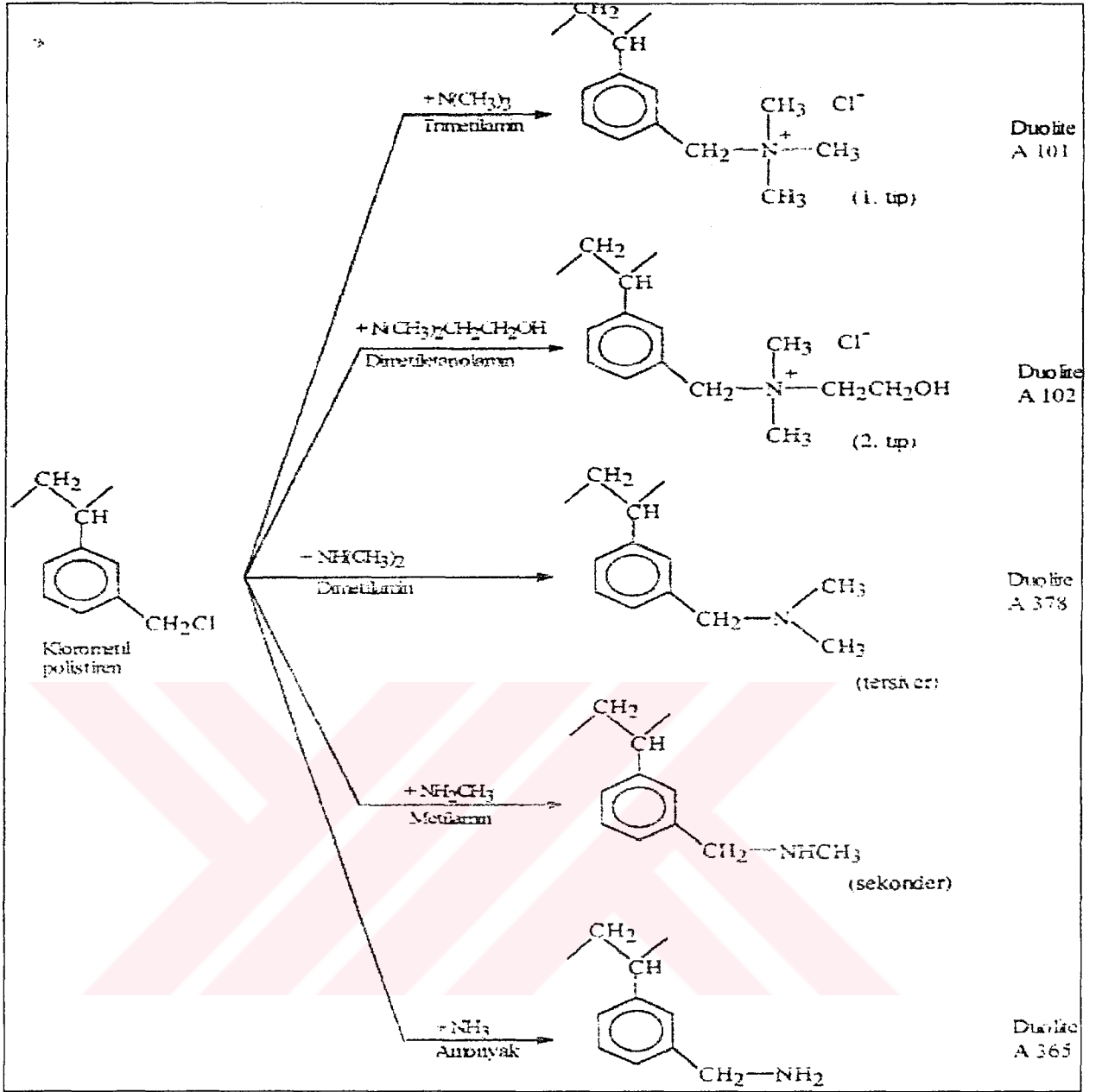
şekil 3.3 Karboksilik bir katyon değiştiricinin hazırlanması

Zayıf asidik katyon değiştiricinin seğiciliği biraz farklıdır.

Genellikle seçicilik sırası $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{H}^+$

3.2.1.3.2 Anyon değiştirici reçineler

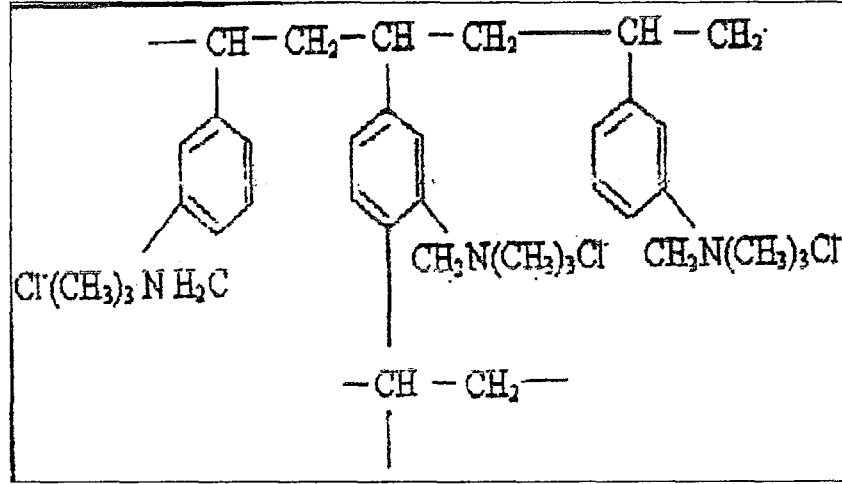
Anyon değiştirici reçineler; kuvvetli bazik anyon değiştirici ve zayıf bazik anyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrıldıkları halde anyon değiştiriciler için daha değişik tipler mevcuttur. Çünkü baziklik derecesi mevcut olan ve kullanılan büyük çapta amin çeşidine bağlıdır. şekil 3.4'de gosterilen tabloda iyon değiştirici anyonik reçineler baziklik zelliklerine gore gittikçe azalan bir sıraya gore dizilmişlerdir. Kvarterner amonyum grupları içeren bütün reçineler kuvvetli bazik anyon değiştirici reğinelerdir(Akçin, 2002).



Şekil 3.4 Polistirenik anyon değiştiricilerin hazırlanması

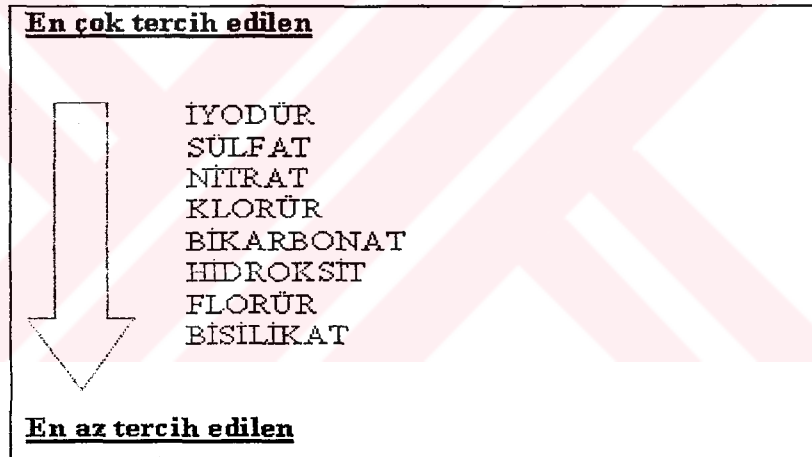
3.2.1.3.2.1 Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler

1. tip kuvvetli bazik anyon değiştiricilerde fonksiyonel grup; kuarterner benziltrimetilamonyum gruplarıdır. 2. tip kuvvetli bazik anyon değiştiricilerde fonksiyonel grup; benzildimetiletanolamonyum gruplarıdır. Zayıf asitler dahil (silis), 2. tip reçineler ise, bütün anyonları tutacak kadar bazikliğe sahiptir ve NaOH'la rejenere edildiği zaman daha kolay tuttıkları anyonları bırakırlar. Ayrıca daha fazla bir işletme kapasitesine ve rejenereyasyon randımanına sahiptirler. Fakat kimyaca daha az stabildirler. 1. tip kuvvetli bazik anyon değiştirici bir reçinenin genel olarak kimyasal formülü Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerin anyonlara karşı hasssiyetleri farklıdır. Söz konusu reçinelerin anyonlara karşı seçicilik özellikleri Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6 Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin özelliği

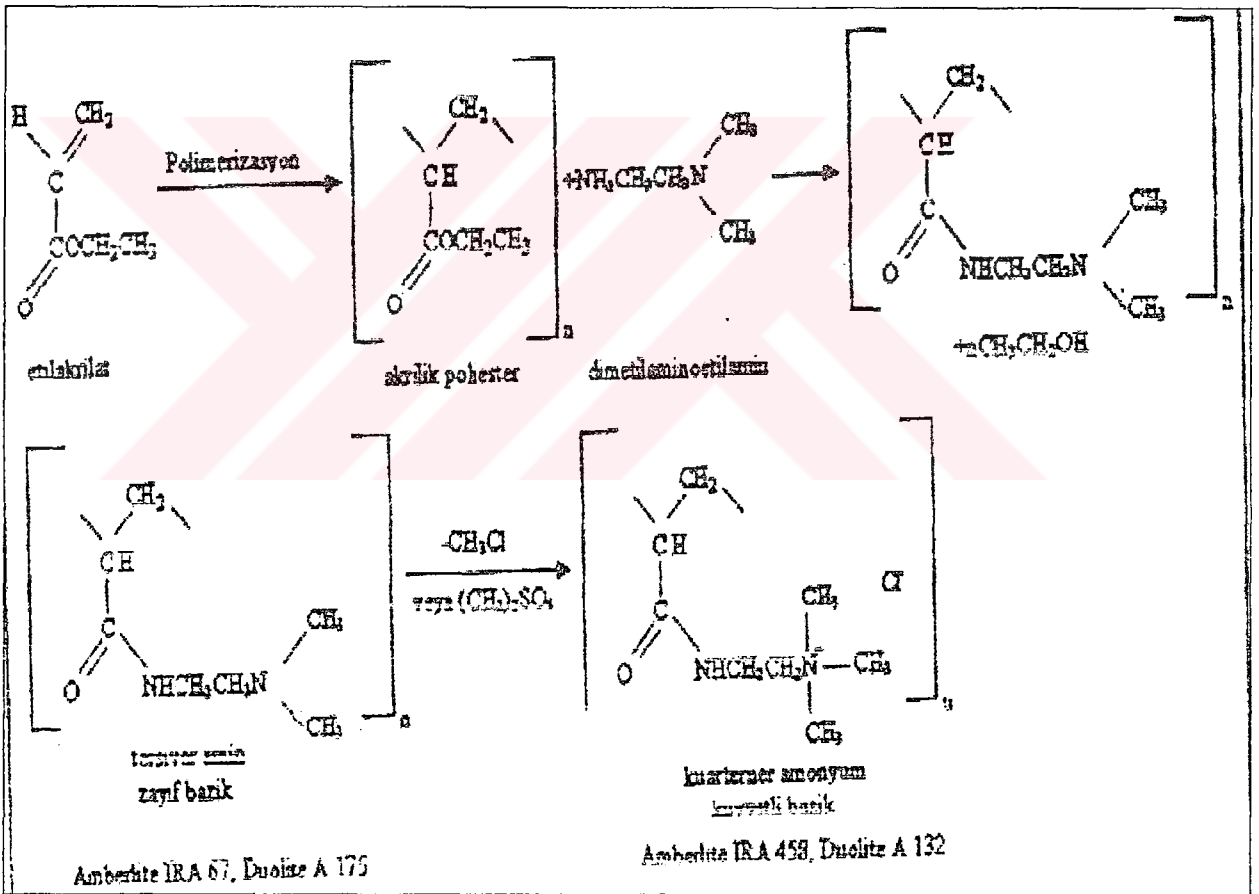
3.2.1.3.2.2 Zayıf bazik anyon değiştirici reçineler

Fonksiyonel grupları sekonder amin olan bazik anyon değiştiricilere zayıf bazik anyon değiştiriciler denir. Baziklik dereceleri çok değişkendir. Tersiyer amin içeren reçineler orta baziktir. Primer amin içeren reçineler de çok az kullanılırlar, daha düşük bir baziklik derecesine sahiptirler. En çok kullanılan zayıf bazik reçineler; tersiyer amin fonksiyonel grupları olanlardır. İşlem görecek olan çözeltide bulunan kuvvetli asitleri tutarlar, fakat nötr tuzlar ve zayıf asitler üzerine hiçbir etkileri yoktur.

Seçicilik sırası şöyledir; $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < \text{Asetat} < \text{MnO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{Tartarat} < \text{Sitrat} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^-$

Polistirenik reçinelerle benzerlik gösterirler. Küresel tanecikler bir akrilik ester ve kopolimerize divinilbenzenden itibaren katalizörle süspansiyon halindeki bir ortamda başlar. Bu şekilde meydana getirilen akrilik poliester genellikle primer, sekonder veya tersiyer bir aminle muamele edilip aktif hale getirilir.

Primer aminler genellikle polimer esterin aminolizini meydana getirir ve onu amid haline sokar. İskelete bağlanmış olan poliamin, anyon değiştirici bir aktif grubunu meydana getirir. Bu metotla daima zayıf bir anyon değiştirici elde edilir. Bunu ayrıca metilklorür veya dimetilsülfatla muamele ederek kuvvetli bazik bir anyon değiştirici meydana getirir (Liberti; Millar, 1985).



Şekil 3.7 Poliakrilik iyon değiştiricilerin hazırlanması

Genel olarak eğer polistiren yapıda sülfonik asit yerine karboksil grubu geçerse zayıf asidik, kuarterner amonyum grubu geçerse kuvvetli bazik, tersiyer amin grupları geçerse zayıf bazik iyon değiştiriciler elde edilir.

3.2.1.4 Amberjet reçineler

Amberjet reçinelerin reçine boyutları jetleme sistemi ile belirtilmiştir(Amberjet, 1992).

- Eski tip konvansiyonel reçineler bir kolona yerleştirildiği zaman tanecikler arasında boşluklar görülmekteydi. Hemen hemen ana kütlenin %33'ü kadar boş hacim kalmaktadır. Amberjetlerde ise böyle bir boşluğa rastlanmamaktadır.
- 1 L Amberjet reçinenin işletme kapasitesi kovensiyonel reçinelere göre % 4-10 arası daha yüksektir.
- Tanecikler arası doldurulmayan hacim yok denecek kadar azdır, aynı hacime daha fazla reçine sığar. Bu da işletme kapasitesini yükselten bir faktördür.
- Basınç kaybı çok düşüktür. Küçük tanecikler basınca daha az yüzey gösterdiklerinden dolayı osmotik ve mekanik basınca daha dayanıklıdır.
- Reaksiyona daha çabuk girerler.
- Rejenerasyonda kullanılan reaktif ve su miktarı % 30 oranında daha azdır.

3.2.1.5 İyon değiştirme reaksiyonları

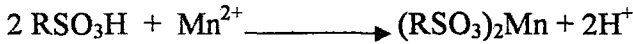
3.2.1.5.1 Reçine tarafından tutulan Cr^{3+} iyonunun tutulmasına ait reaksiyon

İşletme esnasında meydana gelen reaksiyon;



3.2.1.5.2 Reçine tarafından tutulan Mn^{2+} iyonunun tutulmasına ait reaksiyon

İşletme esnasında meydana gelen reaksiyon;



3.2.1.6 İyon değiştirici reçinelerin kullanım öncesi hazırlığı

3.2.1.6.1 Reçinenin hazırlanması

Reçine hangi forma sokulmak isteniyorsa ona uygun çözelti ile muamele edilir.

3.2.1.6.2 Reçinenin kolona yerleştirilmesi

Reçine kullanımdan önce yapılması gereken işlemler;

a) Kuru kolona boşaltılmaz. Yarısına kadar su doldurulup, reçinenin üçte biri doldurulur ve bu işlem en az üç kez yapılır. Reçine kuruyorsa 24 saat suda bekletilip kolona aktarılır. Su içinde bekleme kolonda yapılırsa kolon çatlayabilir.

b) Reçine ters akımla yatağın %50'si genişleyecek şekilde yıkanır. Bu işlem hava kabarcıklarını engeller, mevcut tozları temizler.

c) Ters yıkama durdurulur ve dekantasyona bırakılır.

d) Reçine yatağının 3 cm üzerine kadar su ile doldurulur, fazlası akıtılır. Sonra reçine hacmi ölçülür(Owes, 1985).

3.2.1.6.3 Reçine hacminin ölçülmesi

Hacim ölçüsü, iyon değiştiriciler için geçerlidir. Yoğunlukla hacmin ilgisi yoktur. İyon değiştirici reçineler için uluslararası kabul edilen hacmin tanımı şöyledir; hangi iyonik formda olursa olsun, belli miktar tartılıp ölçü kabına konarak ters yıkama ve dekantasyona bırakılıp (işlem bir iki kez tekrarlanır) hacim tartılır. En sağlıklı ölçüm işletme kolonunda yapılır; reçine kolona konulduktan sonra kolondaki yüksekliği ve kolonun yarıçapı ölçülür. Bu değerler silindirin hacim formülünde yerine konarak sonuç hesaplanır ve 1 BV denir.

3.2.1.6.4 İyon değiştirici reçinenin korunması için alınacak önlemler

- İyon değiştirici reçineler ambalajlarında iyi korunmalıdır.
- Reçine taneciklerin esnekliklerini korumaları için nem oranı daima belli olmalıdır.
- İyon değiştirici reçineler devamlı ve önemli oranda sıcaklık değişikliğine uğrayan yerlerde muhafaza edilmemelidir.
- Uzun süre beklemeye alınan reçine sistemlerinin korunması için, reçinenin donması, biyolojik kirlenmesi ve su ile hidrolize olmamasına dikkat edilmelidir(Akçin,2002).

3.2.1.7 İyon değiştiricilerin özellikleri

İyon değiştiriciler muhtelif özellikleriyle tanınırlar. Bu özellikler bilhassa kimyasal yapılarıyla belirlenmiştir ve aralarında birbirlerine çok bağlıdırlar(Lehto; Harjula, 1996).

3.2.1.7.1 Kapasite

Bir iyon değiştiricinin kapasitesi en önemli özelliklerinden biridir ve ne kadar iyon adsorplayabildiğinin bir ölçüsüdür. Bir reçine önce değiştirme kapasitesi ile karakterize edilir. Toplam değiştirme kapasitesi, reçine içinde mevcut olan ve ölçülebilen azami hareketli iyon miktarıdır. Diğer bir deyişle, adsorblama işleminde tutulan zıt iyonların toplam miktarıdır. Bütün iyonların işlev gördüğü kabul edilir. Ekvivalent-gram (eşdeğer) / L olarak ifade edilir. Bu tarif iyonik şekli belirlenmiş bir litre nemli iyon değiştiriciye özgüdür.

İşletme kapasitesi (dinamik kapasite) ise, seçilen koşullar altında adsorblanabilen iyonların

sayısını verir. Bir iyon değiştirici reçinenin işletme kapasitesi daima toplam kapasitesin altındadır. Belli şartlar altında belirli bir reaksiyonda ve denge halinde bir iyon değiştirici reçinenin performansını ölçer.

İyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- İyon değiştirici malzemenin tabiatına,
- Çözeltinin, iyon değiştirici yataktan geğiş hızına,
- Çözeltinin içindeki madensel tuzlarının miktarına,
- İstenen arıtım derecesine.

Bu nedenle, hangi şartlar altında olduğu belirtilmeyen bir kapasite değerinin pek faydası yoktur. Bununla beraber çeşitli reçineler arasında bir ayırım yapmak için, bunların maksimum iyon değiştirme kapasiteleri verilmektedir. Maksimum reçine kapasitesi, ihtiyacından oldukça fazla rejenerasyon maddesi ile iyice rejenere edildikten sonra iğerisinden iyonlar tamamen tükeninceye kadar, tuzlu su geğirmek sureti ile tayin olunur.

Bu işlem sırasında, reçinenin tuttuğu toplam iyon miktarı ağırlığına maksimum kapasite denir. En yüksek kapasite bu şekilde elde edilir.

3.2.1.7.2 İyonik güç

İyon değiştirici reçinelerin davranışları aktif gruplarının kimyasal özellikleri tarafından yönlendirilir. Bir iyon değiştirici reçinenin asit veya baz kuvveti gayet basit olarak bir asit baz titrasyon eğrisi tarafından tayin edilir.

SO₃H grupları taşıyan kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin aktiviteleeri H₂SO₄'e benzer.

-COOH grupları taşıyan zayıf asidik katyon değiştiricilerin titrasyon eğrileri asetik asit fonksiyonları ile benzerlik gösterir.

Bu eğrilere göre, bir katyon değiştirici pK'sından yukarı pH'larda bütün kapasitesini kullanabilir. Bu olay hemen hemen bir çok defa pratikte -SO₃H tipi (pK=1) için geçerlidir. Fakat bir karboksi grubu taşıyan -COOH bir katyonik için geçerli değildir (pK=4-6 arasındadır).

Bu olayın tersi kuvvetli bazik anyon değiştiriciler (pK=13) ve zayıf bazik anyon değiştiriciler içinde geçerlidir.

3.2.1.7.3 Yoğunluk

İyon değiştiricilerin gerçek yoğunluğu en hafif iyonik reçineler için 1,07 civarında, en ağır katyon değiştiriciler için 1,36 civarındadır.

3.2.1.7.4 Su içeriği

Bir iyon değiştirici reçinenin su içeriği onun en önemli karakterlerinden birisi olup bazı iyonlara karşı afinitesini tayin etmeye ve uzun bir çalışma sureci sonunda yapısal değişimini takip etmeye yarar. Reçinenin cinsine gore su içeriği yaklaşık % 45-60 arasında değişir.

3.2.1.7.5 Fizikokimyasal Kararlılık

3.2.1.7.5.1 Yukseltgenme: Bütün organik maddeler gibi iyon değiştirici reçineler yukseltgen maddelere karşı hassastırlar ve reçineler tersinir olarak klor, hidrojen peroksit, nitrik asit v.s. bunlardan etkilenirler. Bir katyon değiştirici reçineye bir yukseltgenin etkisi genel yapısının değişmesi ve küçülmesi ile meydana çıkar, bu da en çok çapraz bağ içeren reçinenin neden daha fazla dayanıklı olduğunu açıklar. Anyonik reinlere yukseltgenlerin etkisi kapasitenin düşmesi ile belli olur.

3.2.7.1.5.2 Sıcaklık: Sıcaklığa karşı dayanıklılık fonksiyonel grupların kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Çok kararlı olan katyon değiştiricilerle 120- 150 °C'ye kadar alışabilinir. Anyon değiştiricilerle eğer uzun sure çalışılacaksa 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta çalışılmamalıdır.

3.2.7.1.5.3 Zehirlenme: İyon değiştirici reçinelerin zehirlenme sebepleri ilerine çalışma esnasında ken yabancı maddeler veya yüksek moleküler yapıya sahip polielektrolitlerin reçinede tutulmalarıdır. Bu olaya özellikle anyon değiştirici reçinelerde rastlanır, sorpsiyon olayı denilen yüksek moleküler yapıya sahip organik asitlerin tersinir bir reaksiyon vermelerinden dolayı meydana gelir.

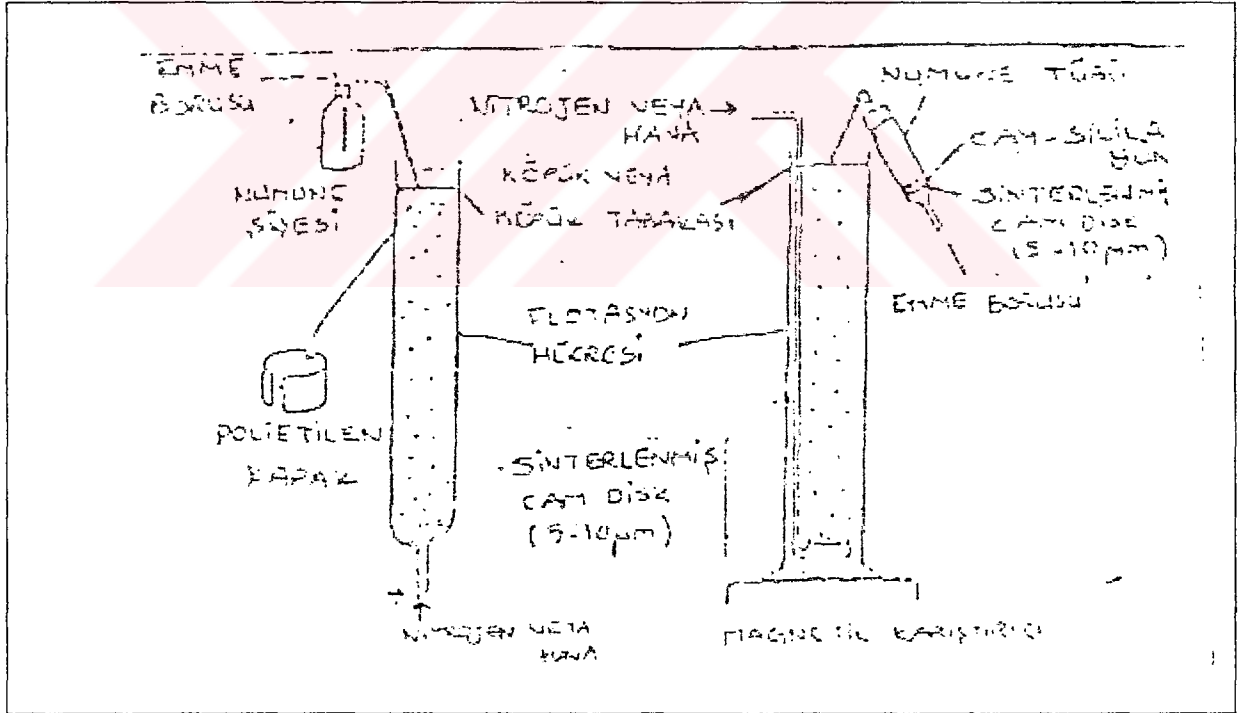
3.2.7.1.5.4 Osmotik yükler: İyon değiştiriciler birbiri arkası değişik konsantrasyonlu sıvı cisimlerle temasa gelirse devamlı olarak büzülüp genleşmekten dolayı iyon değiştirici tanecikler kırılabilir. İyon değiştirici reçinenin dayanıklılığı taneciklerin boyutlarının, gözenekliliğinin ve ağ yapısının bir fonksiyonudur.

3.2.7.1.5.5. Aşınma: İyon değiştirici reçinenin mekanik dayanıklılığını karakterize eder. Yüksek hızlı debilerde ve reçinenin dolaştığı sistemlerde çok büyük önemi vardır. Aşınmaya karşı dayanıklılık reçinenin ağ yapısına bağlıdır.

3.2.2 Flotasyon

Flotasyon diğerk bir adıyla yüzdürme, sulu çözeltilerdeki çözünen ve asılı duran maddelerin yükselen gaz kabarcıkları akımı yardımı ile çözelti yüzeyinde yüzdürülmesi işlemi olarak tanımlanır. Hidrofobik maddeler kabarcıklara kolayca tutunur ve yüzdürülür. Bu nedenle hidrofobik olmayan maddeler yüzdürüldüğünde, bunlar genellikle önceden uygun yüzey aktif maddelerle bileşim halinde hidrofobikleştirilir. Bu yöntemin iyi bilinen bir endüstriyel uygulaması değerli minerallerin maden cevheri içinde konsantre edilmesidir.

Çeşitli maddelerin yüzdürülmesi geniş şekilde araştırılmış olmasına karşın, bunun inorganik eser analizinde bir zenginleştirme yöntemi olarak kullanımı daha yeni kanıtlanmıştır. Tipik yüzdürme hücreleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Gazların (hava veya N_2) ince delikli cürufllu cam diskten geçirilmesi ile sayısız minik hava ve azot kabarcıklarından yükselen bir akış yaratılır ve çözeltili yüzeyinde istenen maddeleri içeren köpük tabakası oluşturulur. Daha sonra köpük tabakası bir spatula, pipet, örnek tüpü veya şişesi ile toplanır. Köpük tabakası (cüruf) çözeltinin yüzeyine yakın olacak şekilde hücrenin duvarı üzerine güçlü şekilde yapıştığında, bunu tamamen toplamak için bir tane sökülebilir polietilen tıpa yardımcı olur.



Şekil 3.8 Yüzdürme hücreleri ve yardımcıları

Yüzdürülen maddelerin çözeltiden ayrılması için bir başka yöntem, hücrenin dibindeki cürufllu cam diskten emme yolu ile hızlı filtrasyondur.

Zenginleştirme faktörünü düşüren yoğun köpük tabakası kolaylıkla etanol, 1- bütanol ve dietil eter gibi organik çözücülerin buharlarının temasıyla yok edilebilir.

3.2.2.1 Yüzdürmeden sonraki taşıyıcı çöktürme

Bu yöntemle bir sulu numune çözeltisinde istenen eser elementler kantitatif olarak inorganik veya organik toplayıcı çözeltiler (kollektörler) üzerine toplanırlar. Daha sonra bunlar çökelti yüzeylerine zıt yüklü yüzey aktif iyonların yardımı ile veya yardımı olmaksızın damlacıklar halinde yüzdürülür.

3.2.2.2 Önemli deneysel faktörler

3.2.2.2.1 Toplayıcı çökelti (Kollektörler) : Bunlar hem taşıyıcı çöktürme hemde yüzdürme amacı ile seçilirler. Genel olarak, iri yüzdürülmüş çökelti başarılı yüzme için caziptir. Bu çökelti gaz damlacıkları çapından büyük olması istenir. Çünkü çok sayıdaki ince gaz damlacıkları uygun şekilde su yüzeyinde durabilmek için boş kısımlarda ve çökeltinin yüzeyine kolaylıkla yakalanırlar. Bundan dolayı yüzdürme önce örnek çözeltisinin mekanik olarak karıştırılmasıyla toplayıcı çökelti toplanır.

Aşağıdaki tabloda yüzdürme için uygun toplayıcı çökelti verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yüzdürülebilen toplayıcı çökelti

Anorganik	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃
	Ti(OH) ₄	Zr(OH) ₄	Mg(OH) ₂
	Sn(OH) ₄	Bi(OH) ₃	In(OH) ₃
	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂
	Cu(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Sb(OH) ₃
	Th(OH) ₄	CdS	PbS
Organik	Tionalit		Ditizon
	p-dimetilaminobenzilidenrodanin		1-Nitroso-2-naftol
	2- Merkaptobenzimidazol		2-Merkaptobenzotiazol

Genellikle 100-1000 mL'lik numune çözeltileri için 10-100 mg'lık toplayıcı çökelti kullanılır.

3.2.2.2 Kabarcıklanma: Kabarcıklanma için genellikle sinterlenmiş cam disk (5-10 μm) delik çapı kullanılır. Gaz kabarcıklarının 0,1 – 0,5 mm çapında olmaları tercih edilir çünkü su yüzeyinde duran çökeltiyle kolaylıkla yakanırlar ve ayrıca yüzey aktif maddelerin varlığında çökelti yüzeyinde kararlı köpük tabakası oluştururlar. Metanol, etanol, aseton gibi organik çözücülerin çok az miktarlarının ilave edilmesi sinterleşmiş cam diskin porlarından çıkan minik gaz kabarcıklarının bir araya gelmesini sağlar. Çözeltiyi hafifçe karıştırarak gaz akış hızı ayarlanır, böylece gaz kabarcıkları sık sık çözeltilerle çarpışırlar. Genellikle 100- 3000 mL'lik çözelti hacimleri için 1-2 mL $\text{cm}^{-2} \cdot \text{dk}^{-1}$ akış oranları kullanılır. Gerekli olan damla ömrü birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişir.

3.2.2.3 Çözeltinin pH değeri: Optimum pH aralığı genellikle taşıyıcı çözeltideki eser kazanımları açısından önemlidir. Taşıyıcı çöktürme ve yüzdürme aynı pH'da gerçekleşir.

3.2.2.4 Yüzey aktif maddeler: Genel olarak anorganik toplayıcı çökeltiye yüzdürme için yüzey aktif maddelere ihtiyaç duyarlar. Çökelti yüzeylerine zıt yüklü yüzey aktif madde iyonları hidrofilik yüzeyleri hidrofobike çevirmek için kullanılırlar. Hidroksit çökeltilerinin yüzey yükü çökeltinin pH'ına bağlı olduğundan ve izoelektrik noktada işaretini değiştirdiğinden, hem katyonik hem anyonik yüzey aktif maddeler için oldukça geniş pH aralığında etkilidirler.

Yüzey aktif maddelerin bir başka önemli rolüde çözelti yüzeylerinde yüzdürülen çökeltiye desteklemek amacı ile bir kararlı köpük tabakası oluşturmaktadır. Bu da kantitatif olarak çökeltiye toplanması için genellikle önemlidir. Anyonik yüzey aktif maddelerden sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat oldukça çok kullanılanlarıdır. Yüzey aktif maddeler genellikle önceden tanımlandığı gibi minik gaz kabarcıkları oluşumunda etkili olan etanolde çözündürülür.

Sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat şeklindeki iki tür anyonik yüzey aktif maddenin beraber kullanımı deniz suyunda su yüzeyinde durabilen indiyum hidroksit çökeltiye yüzdürülmesinde tavsiye edilir. Bu durumda, iki yüzey aktif madde ayrı ayrı işlem görür. Birincisi yüzdürmede ikincisi ise çökelti yüzeyindeki kararlı köpük tabakasının oluşumunda etkilidir. Yüzey aktif maddelerin varlığında ya da yokluğunda, su yüzeyinde yüzebilen iri organik toplayıcı çökeltiye minik gaz kabarcıklarının yardımıyla ve çökelti yüzeyinde kararlı şekilde desteklenerek kolaylıkla yüzdürülür. Yüzey aktif maddelerin aşırısı kullanılmamalıdır.

3.2.2.3 Uygulamalar

Bu zenginleştirme yöntemi su analizlerine uygulanmıştır. 250-3000 mL'lik içme suyu ve deniz sularında $\mu\text{g/L}$ seviyesindeki çeşitli eser elementler bu yöntem ile konsantre edilir. Deniz suyu içindeki alkali ve toprak alkali elementlerin çoğu uzaklaştırılır. Bu yöntem ile deniz ve içme suyundaki eser ağır metaller indiyum hidroksit toplayıcı çöktürme kullanılarak zenginleştirilebilir.

Saf metallerdeki $\mu\text{g/g}$ seviyesindeki eser safsızlıklar da taşıyıcı çöktürme ve bunu takiben yüzdürme ile zenginleştirilir. Bu yöntemin avantajları:

- i. Yöntem, toplayıcı çöktürmelerin ana sıvıdan ayrılması için zaman harcayan ve sorunlu filtrasyon ve santrifüjleme kullanan, taşıyıcı çöktürmeden daha hızlı ve uygundur.
- ii. Hacimli çöktürmelerin yüzdürülmesi daha az deneysel beceri gerektirir ve iyon yüzdürmeden daha hızlı ve uygundur.
- iii. Genellikle iyon yüzdürmeden çok daha yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilir

3.2.3 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon yöntemi, eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği nedeniyle önemli bir yer tutar. Özellikle AAS ile yapılacak tayinlerde zenginleştirme bu yöntemle yapılır. Organik ve anorganik bileşiklerin elde edildiği ham maddelerin hemen hemen çoğunda bu bileşikler, diğer maddelerle fiziksel ve kimyasal olarak bağlı bulunurlar. Bu bileşikleri ham maddelerden elde etmek veya ham maddeyi zenginleştirmek amacı ile seçimli çözme (ekstraksiyon) işlemi uygulanır. Ham maddenin katı olması ve sıvı bir çözücü kullanılması halinde işleme leaching (katı-sıvı ekstraksiyonu) ham maddenin sıvı olması ve yine bir sıvı çözücü kullanılması halinde ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu adı verilir. Birinci işlem katı-sıvı ekstraksiyonu daha çok metalurji ve maden filizlerinin zenginleştirilmesinde, ikinci işlem ise kimya endüstrisinde kullanılır.

3.2.4 Buharlaştırma

Buharlaştırma, gaz halindeki ve uçucu maddelerin sıvı yada katı numunelerden gaz fazına transfer edilme işlemidir. Buharlaştırma distilasyon ve sublimasyonu içerir. Genellikle ya istenen eser elementler ya da matriks, birinin uçuculuğu yada buhar basıncının yeterince yüksek ve diğerinin ise göz yumulacak kadar düşük olduğu sıcaklıklarda seçimli olarak buharlaştırılabilirler. Bu nedenle numunedeki makro maddeler genellikle buharlaştırma aşaması sırasında ya da öncesinde daha uygun bileşiklere çevrilirler.

Atomik olmayan buharlaştırma, distilasyon, sublimasyon ve organik maddelerin oksidasyonunda kullanılan sıcaklıklar genellikle % birkaç °C'ye kadardır. Safsızlıkların katı veya erimiş örneklerden seçimli buharlaştırılması 1000 °C'den fazla çalışma sıcaklıkları gerektirir.

3.2.5 Kromatografi

Çeşitli maddelerin, hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde, değişik hızlarda hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka metodlarla birbirinden ayrılmaları çok zor hatta imkansız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür. Kromatografinin sınıflandırılması, fazların temasa getiriliş şekline ve hareketli fazın fiziksel haline göre 2 şekilde yapılır.

Fiziksel temasa getiriliş şekline göre ince tabaka, kağıt ve kolon kromatografisi olarak sınıflandırılır. Hareketli fazın fiziksel haline göre ise sınıflandırma gaz ve sıvı kromatografisi olmak üzere iki şekilde olur. Gaz kromatografisi de kendi arasında gaz- sıvı ve gaz-katı olarak, sıvı kromatografisi ise, sıvı-sıvı (dağılım kromatografisi), sıvı-katı (adsorpsiyon kromatografisi), iyon değişimi olarak ayrılır.

Analitin sabit fazla olan etkileşimi genel olarak; sabit faz içerisinde analitin adsorplanması, dağılması, sabit fazla iyon değiştirmesi veya analit moleküllerinin yapısına göre ayrılması gibi genel olayları içerir.

3.2.6. Çöktürme

Ayırma yöntemlerinin en eskilerinden biri olan çöktürme, anorganik eser analizlerinde bir zenginleştirme tekniği olarak da kullanılmaktadır.

3.2.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz sıvı veya herhangi bir çözücüden çözünene ait molekül yada iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak 2'ye ayrılır.

Adsorpsiyon olayında adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon veya molekül çapları önemli etkenler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

3.2.8 Elektroforez

Elektroforez, doğru akımın uygulandığı bir çözeltide yüklü taneciklerin diferansiyel göç hızlarına dayanan bir ayırma yöntemidir. Elektroforez birçok zor analitik ayırma problemlerine uygulanmaktadır; inorganik anyon ve katyonlar, amino asitler, ilaçlar, vitaminler, karbonhidratlar, proteinler, nükleik asitler, nükleotidler.

Elektroforezin en önemli özelliği, özellikle biyoteknoloji endüstrisinde biyolojik ve biyokimyasal araştırmalarda yüklü makromolekülleri ayırmasıdır. Elektroforetik ayırma, ince bir tüp içindeki veya düz gözenekli bir destek ortamındaki sulu bir tampon çözeltiye numunenin küçük bir bant halinde enjeksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Tampon çözeltiye, her iki ucundaki elektrotlar vasıtasıyla, yüksek bir doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan bu potansiyel, numunedeki iyonlarının elektrotlardan birine veya diğerine göç etmesini sağlar. Numunedeki taneciklerin göç hızları, taneciklerin yüküne ve büyüklüklerine bağlıdır. Böylece, numunedeki çeşitli analitlerin ayrılması yük-boyut oranlarındaki farklılıklara dayanır. Bu oranın büyük olması, elektrik alanda ilgili iyonun daha hızlı hareket etmesini sağlar.

3.3 Seçilen İyon Değiştirici Reçinenin Özellikleri

3.3.1 Amberjet 1200 Na reçinenin özellikleri (Rohm and Haas, 1998)

Çizelge 3.1 Amberjet 1200 Na kuvvetli katyonik reçinenin özellikleri

Matriks	Stiren divinilbenzen kopolimer
Porosite	Jel
Fonksiyonel grup	-SO ₃ -
Görünüş	Çözünmez, amber tanecikler
İyonik form	Na ⁺
Sıcaklık	130 °C
Toplam değiştirme kapasitesi	≥2,0 eg/L (Na ⁺ form)
Yoğunluğu (kuru reçine)	850 g/L
Nem tutma kapasitesi	%43-47 (Na ⁺ form)

Çizelge 3.2 Amberjet 1200 Na kuvvetli katyonik reçine için önerilen çalışma koşulları

Minimum yatak genişliği (Endüstriyel Uygulamalarda)	800 mm		
Akış hızı	5-50 BV/saat		
Maksimum hız	60 m/s		
Rejenerant	NaCl	HCl	H ₂ SO ₄
Seviye	50-240	40-150	40-200
Minimum temas süresi	20 dakika		
Yavaş çalkalama	2 BV rejenerant akış oranı		
Hızlı çalkalama	1-3 BV rejenerant akış oranı		

3.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yöntemi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi 1955 yılından sonra geliştirilmiş bir spektroskopi dalıdır ve yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomların elektromagnetik ışınları absorplaması esasına dayanır. Işık enerjisinin atomlar tarafından absorplanmasını inceleyen spektroskopisinin bu dalında 70 kadar elementi 10^{-2} - 10^{-3} ppm duyarlıkta saptama olanağı vardır. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle mor ötesi ve görünür alan ışınlarıdır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötral duruma, sonra buhar durumuna gelmesi, daha sonrada bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıkta bir alev içine püskürtülmesi ya da elementin bileşik halinde içeren örneğin elektrik akıyla akkor haline getirilmesiyle gerçekleşir.

Alev ya da ark sıcaklığında başlıca şunlar olur;

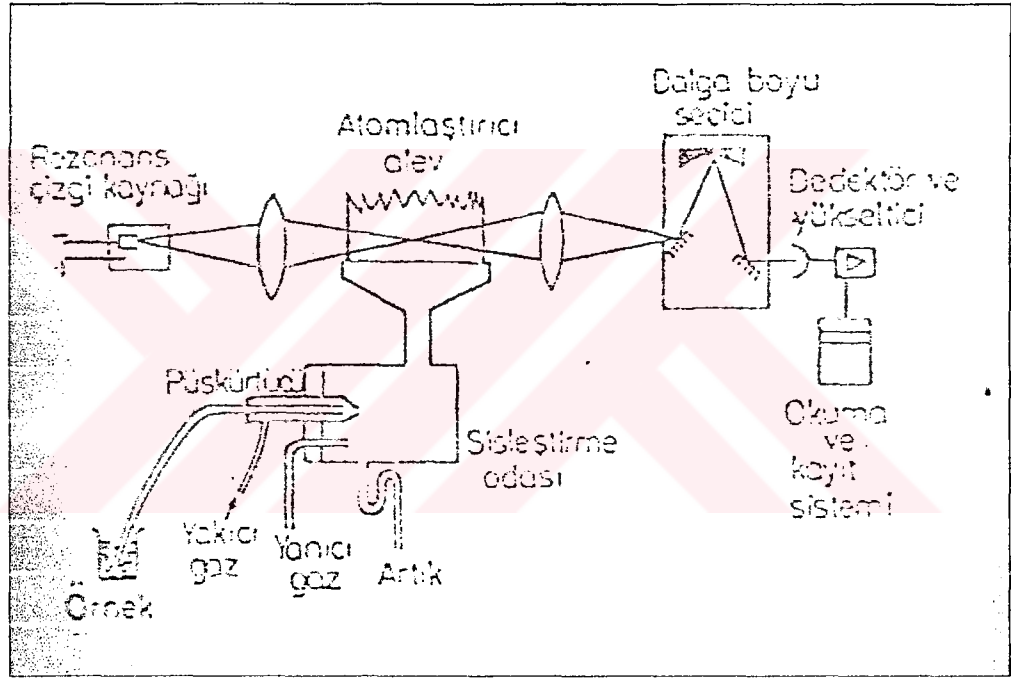
1. Yüksek sıcaklıkta örnek kurur,
2. Kurumuş örnek içindeki tuzlar gaz molekülleri haline dönüşürler,
3. Gaz halindeki tuz molekülleri ayrışarak serbest element atomları verirler,
4. Alev içindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarılma sıcaklığına kadar ısınır,
5. Gaz halinde ve gaz halinde uyarılmış olan atomlarla alevde bulunan başka atomlar arasında çeşitli tepkimeler olur ve gaz halinde yeni moleküller türer. Böylece ortamda bulunan

absorpsiyon yapacak gaz halindeki atom sayısı azalır.

Atomlar temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip ışınlar soğurarak uyarılmış düzeye çıkabilirler. Bu absorplama Lambert-Beer yasasına uyar.

$$A = \log (I_0/I) = K \cdot N \cdot l \quad (3.1)$$

Aşağıdaki ifadeye göre deneysel koşullar sabit tutulduğunda N değeri ve dolayısıyla absorptans atomun çözeltideki iyonun derişimine bağımlı olacaktır. Uyarılmış bir atom temel hale geçerken almış olduğu enerjisi geri verir. Geri verilen enerjiyi ışın halinde etrafa yayılır. Bu ışına rezonans ışını denir. AAS'de böyle ışınlardan yararlanılır. Diğer bir deyimle bir atom yüksek sıcaklıklarda kendi rezonans ışını absorplar; Atomun yaydığı en kuvvetli ışın rezonans ışınıdır.



Şekil 3.9 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

3.4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi başlıca şu kısımlardan oluşur.

1. Işık kaynağı
2. Atomlaştırıcı sistem
3. Alev tipleri
4. Dalga boyu seçiciler
5. Işın dedektörü ve okuma sistemleri (kaydediciler)

3.4.1.1 Işık kaynağı

Atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliği 2-5 pm düzeyinde olup son derece dar ve ince çizgilerdir. Işık kaynağından gönderilen ışınında aynen istenilen dar ve ince yapısı olmalıdır. Işık kaynağı olarak en çok oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Oyuk katot lambaları, içinde düşük basınçta neon, argon gibi asal bir gaz bulunan bir katot ve anot içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise genellikle tungsten ya da nikel bir teldir. Elektrotlar arasında 200-350 V'luk bir gerilim 1-50 mA'lık bir akım oluşturulur. Bu gerilimle inert gaz, anotta iyonlaşarak yüksek bir hızla katoda doğru çekilir ve katoda çarparak bir metal atom bulutu oluşturulur. Daha sonra serbest atomlarla olan çarpışmalarla uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar temel geçerken katot elementinin karakteristik spektrumu yayarlar.

Çok elementli lambalar, yüksek ışımalı lambalar, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları ve alev günümüzde kullanılmakta olan diğer ışık kaynaklarıdır.

3.4.1.2 Atomlaştırıcı sistem

Bir elementin atomik absorpsiyonun olabilmesi için öncelikle serbest atomların oluşması gerekir. Bu aşama tüm atomik absorpsiyon işleminin en zor ve en kritik aşamasıdır. Bu amaçla kullanılan sisteme atomlaştırıcı ya da atomizör adı verilir. Atomlaştırma için en eski ve yaygın yöntem, örnek çözeltisinin aleve çok ince tanecikler halinde püskürtülmesidir. AAS'de en önemli kısımlardan biri alevin oluşturduğu beklerdir. Çözeltiyi ince sprej haline getirme işlemi ya bir taşıyıcı gaz ya da yükseltgen gaz ile gerçekleştirilir. Bu işlemin yapıldığı nebülizer ile alevin oluştuğu bekteki bir sistem halinde düşünülür.

İki tip bek nebülizer sistem vardır.

i. Ön Karıştırmalı Sistem: Ön karıştırmalı sistemde, yanıcı ve yakıcı gazlar bek borusuna ulaşmadan önce karıştırılır. Örnek çözeltisi ön karıştırma odasında püskürtülür. Oluşan küçük tanecikleri aleve taşınırken, iri sis tanecikleri artık olarak kalır. Püskürtülen çözeltinin % 5-20 kadarı aleve ulaşabilir. Alevin gaz karıştırma odasına girerek patlamaya neden olmasını önlemek için gaz karışımının bek çıkış yarığında ilerleme hızı, yanma hızından 3 kat fazla olmalıdır. Bu nedenle yanma hızı çok yüksek olan hidrojen-oksijen ve asetilen-oksijen karışımları bu sistem için uygun değildir.

Sistemin kararlılık, etkinlik ve alev gürültüsünün düşük olması gibi etkinlikleri vardır.

ii. Ön Karışmasız Sistem: Ön karışmasız sistemde yanıcı ve yakıcı gaz bekin ağzında karıştırılarak yakılır. Alev daha kararsız olup, özellikle yanma hızı yüksek gaz karışımları için

uygundur. Örnek çözeltinin tümü alev ulaşır.

Yanma hızı yüksek olan karışımların kullanılması, yapılarının basit olması nedeniyle ucuz olması gibi avantajları vardır. Bunun yanında gürültü düzeyinin yüksek olması gibi nedenler yüzünden son yıllarda bu sistem terkedilmiş olup, ön karıştırmalı sistem kullanılmaktadır.

3.4.1.3 Alev tipleri

AAS'de bekler ve alevler örneğin yapısına ve saptanacak elemente göre seçilmelidir.

En çok kullanılan alev tipleri ve özellikleri şunlardır:

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Yaklaşık Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Yanma Hızı (cm/s)
Hava	propan	1925	45
Hava	asetilen	220	160
Nitrözoksit	asetilen	2925	285
Hava	hidrojen	2025	320
Oksijen	asetilen	3100	2480

Günümüzde AAS'de kullanılan alev hava-asetilen alevidir. Sahip olduğu sıcaklık bir çok element için yeterlidir.

Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için sadece yüksek sıcaklık veren oksijen-asetilen veya nitröz oksit-asetilen alevleri kullanılır.

Yakıcı-yanıcı gaz oranında alevdeki atom oluşumunu etkiler. En uygun oran deneysel olarak tayin edilebilir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için yakıcı ve yanıcı gazların akış hızları denetlenmelidir.

3.4.1.4 Dalga boyu seçiciler (Monokromatör)

Saptanacak atomun lambadan gelen ışınlarını aynı atomun alev ortamında oluşan ışınlardan ayırtmak için, lambadan gelen ışın demeti önüne demetin yolunu belirli aralıklarla kesen bir ışın demeti kesicisi konur. Böylece lambadan gelen ışın demeti alternatif akım haline dönüştürülür ve alevden gelen ışınların oluşturduğu akımlardan ayrılır.

3.4.1.5 Işın dedektörleri ve okuma sistemleri

Dedektör olarak genellikle fotokatlandırıcı tüpler kullanılır. Dedektör, ışık kaynağından gelen ışınları ve atomlaştırıcıda oluşan yayımları değerlendirmektedir. Dedektörün verdiği elektrik sinyali uygun elektronik devrelerle yükseltilerek bir galvanometre, potansiyometrik bir kaydedici veya digital okuyucularla ölçülür(Henden, 1987).

3.4.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygulama alanı spesifik olmasından dolayı son derece geniştir. Örnekler vermek gerekirse:

1-Tıp, biyokimya ve toksikoloji’de vücut sıvılarında ve dokularda Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn; eser elementler (Al, B, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, Sr) ; ve toksit elementlerin (Ag, As, Be, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Tl) miktar tayinlerinde,

2-Kimya alanında toprak gübre ve bitki analizlerinde,

3-Gıda kimyasında gıda analizlerinde, çevre kirlenmesi kontrolünde su ve hava analizlerinde,

4-Metal endüstrisinde,

5-Petrokimya alanında; ham petrol analizi, ara ürünlerde kirlilik ve katkı maddelerinin kontrolünde, kullanılmış yağlarda, metal miktar tayinlerinde,

6-Cam, seramik, çimento, plastik ve kağıt sanayisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir.

3.5 Çalışılan Metaller için Kabul Edilen İçme Suyu Standartı

3.5.1 İdeal bir suya ait standart

Çizelge 3.4 İdeal bir suya ait standart

Metaller	
Krom (Cr)	0,01 mg/L
Mangan (Mn)	0,01 mg/L
Demir (Fe)	0,05 mg/L
Bakır (Cu)	0,02 mg/L

3.5.2 İstanbul Su Kalitesi Raporu Şubat (2003)

Türk Standartları, Dünya Sağlık Organizasyonu, Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa Birliği'nin kabul etmiş oldukları bu çalışmada incelenen krom, bakır, demir ve mangan metalleri için içme sularında (genel olarak içme, yemek yapma, temizlik vb. amaçlar için kullanılan sular) müsaade edilen maksimum konsantrasyonlar Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Türkiye ve çeşitli ülkelerde içme sularında müsaade edilen maksimum konsantrasyonlar (İstanbul su kalitesi raporu Şubat 2003)

	Türk Standartları TSE 266 (mg/L)	Dünya Sağlık Teşkilatı WHO (mg/L)	Avrupa Birliği EC (mg/L)	ABD Çevre Koruma (mg/L)
Krom	0,005	0,05	0,05	0,05
Bakır	3	1	2	1
Demir	0,2	0,3	0,2	0,3
Mangan	0,05	0,1	0,05	0,05

Su örnekleri toplamada pilot bölge olarak seçilen Büyük Çekmece ve Kağıthane için genel çıkışta ortalama kalite değerleri mg/L düzeyinde olup şöyledir. Büyük Çekmece genel çıkıştaki tasfiye değerleri; krom için 0,001- bakır için 0,004 - demir için 0,007 ve mangan için 0,002'dir. Kağıthane genel çıkıştaki tasfiye değerleri; krom için 0,001- bakır için 0,004 - demir için 0,024 ve mangan için 0,003'dür.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 KULLANILAN ALET, KİMYASAL VE DENEY DÜZENEKLERİ

4.1.1 Kullanılan aletler

4.1.1.1 İyon değiştirici için:

Mangan tayini için Varian Spectr AA20 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS); demir ve krom tayinleri için Unicam model AAS ile yapıldı. pH ölçümleri için Metrohm Herisau E 510 model kombine elektrodlu pH metre kullanıldı. Reçinelerin optimum koşullarının belirlenmesindeki kesikli (batch) denemelerde karıştırma işlemi Nüve SL 350 model otomatik karıştırıcı ile yapılırken nem tayininde Heraew marka etüv kullanıldı. Tartım işlemleri için kullanılan terazinin modeli digital Sartorius Analytical'dır ve AAS'de okuma sırasında kullanılan katot lamba Photron hallow lambasıdır.

4.1.1.2 Flotasyon için:

Örneğin kolondan alınmasında kullanılan vakum pompası Oleinlain markalıdır. pH ölçümleri için Schottt Gerate CG 818 model pH metre, karıştırma ve ısıtma işlemleri için Chiltrern HS31 magnetik karıştırıcı kullanıldı.

4.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.1.2.1 İyon değiştirici için :

Krom, Mangan ve demir stok çözeltileri $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının çözülmesi ile hazırlandı. pH ayarlamaları için HNO_3 ve NH_3 ve pH metrenin 6'da kalibrasyonunu sağlamak için 0,05 N CH_3COONa ve CH_3COOH çözeltileri hazırlandı. Reçinelerin hazırlanmasında sırasında 1 M HCl çözeltileri kullanıldı. Katyon değiştirme kapasitelerinin titrimetrik tayininde 0,1 N NaOH (%5 NaCl içerisinde hazırlanmış), 0,1 N HCl ve fenolftalein indikatörü kullanıldı. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta Merck ürünleridir. Deneylerde bütün çözeltiler destile su ile hazırlandı.

4.1.2.2 Flotasyon için

Flotasyon işlemi sırasında sistemin iyon kuvvetini sabit tutmak için doygun KNO_3 çözeltisi, kolonu yıkamak için 4 M HNO_3 ve derişik HNO_3 , pH ayarlaması için %1,25- %2,5 ve %10'luk KOH çözeltileri, yine pH ayarlaması için 0.1 M HCl, reaksiyon oluşturması için 1 mg/mL olacak şekilde $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, metalle kompleks oluşturması için 0.1 M HMA-HMDTC

(%96'lık etanol çözeltisi içinde hazırlanmış) kullanıldı. Hekzemetilendiamin-hekzemetilenditiokarbomat çözelti uzun süre dayanmadığı için sürekli taze hazırlamak gerekmektedir; bu nedenle 25 mL'lik çözeltileri şeklinde hazırlandı. Yukarıda da belirtildiği gibi etanolde çözülmüş, filtre edilerek hazırlanmıştır. Yüzeide köpük oluşturması için %0.5'lik NaDDS (etanol çözeltisi içinde hazırlanmış) kullanıldı. Flotasyon kolonunun çalışma sonrası temizlenmesi için ise etanol kullanıldı. Çalışılan üç elementin (Mn, Cu ve Fe) 1000 ppm stok çözeltilerinden seyreltme yaparak Mn için 0,1-0,5-1-2 ppm standartları, Cu için 0,1-0,5-1-2-2,5 ppm standartları ve Fe için 0,1-1-5-25-50 ppm standartları hazırlandı. Kullanılan bütün kimyasallar sodyum dodesilsülfanat (NaDDS) hariç analitik saflıkta Merck ürünleridir. Deneylerde bütün çözeltiler destile su ile hazırlandı.

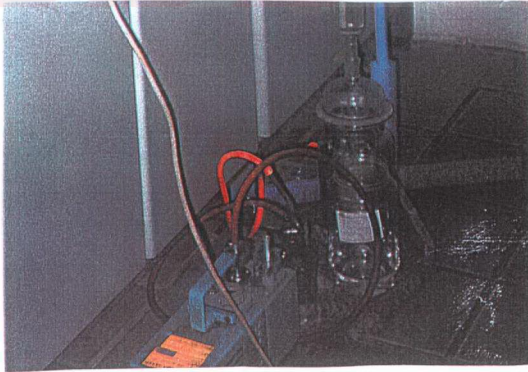
4.1.3 Deney Düzenekleri

4.1.3.1 İyon Değiştirici Kolon Çalışması

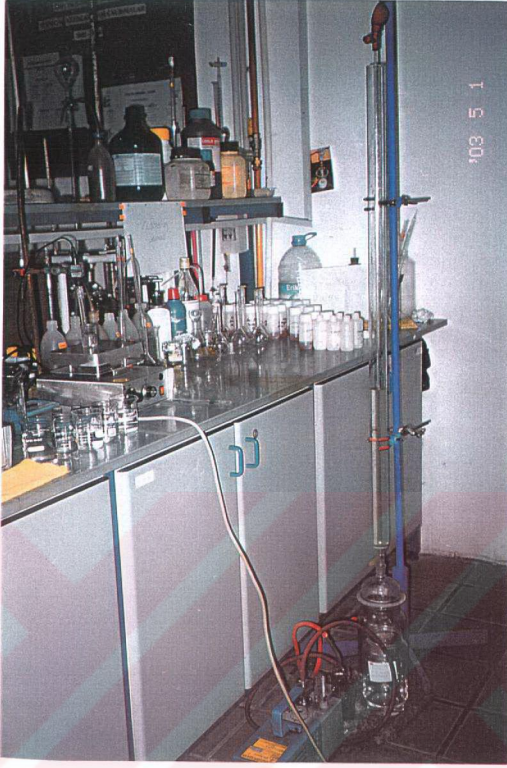
Reçinenin hazırlanması ve kapasite tayini için kullanılan kolonun yüksekliği 23 cm, kolon çapı 2,5 cm ve camın kalınlığı 0,1 cm'dir.

4.1.3.2 Flotasyon Kolon Çalışması

Flotasyon için kullanılan kolon yüksekliği 1,26 m kolon çapı ise 4,7 cm'dir. Kullanılan kapilerin yüksekliği 1,30 cm, çapı 0,5 cm ve cam kalınlığı 0,1 cm'dir. Desikatör ise 14,5 cm yüksekliğinde ve 13 cm çapındadır. Bu uzun kolonda, toplanan su örnekleriyle bakır, mangan ve demir flotasyon yöntemiyle zenginleştirildi.

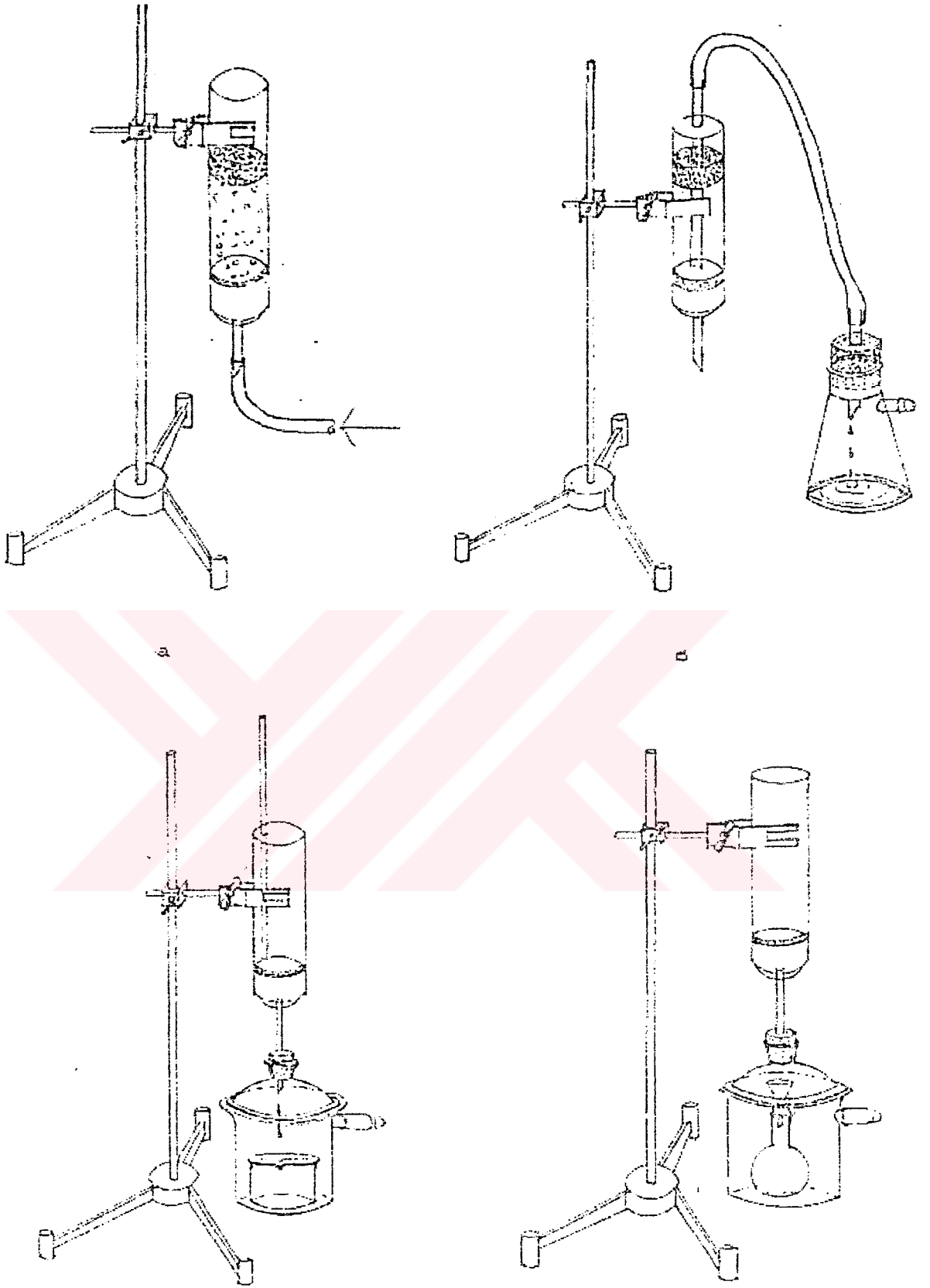


Şekil 4.1.1 Çalıştığımız flotasyon düzeneğinin alt kısmı



Şekil 4.1.2 Çalıştığımız tezgah, pompa, magnetik karıştırıcı ve flotasyon kolonu

Aşağıda Şekil 4.2 a'da üç ayağa kısaçla bağlanmış kolon görülmektedir. Kolonun alt kısmı sinterle kaplanmış ve çözelti kolona boşaltılmış durumdadır. Kompleksler kolonun dibinde yüzeyle ve yukarıda dağınık olarak görülmektedir. Kolonun uç kısmına hava göndererek köpük oluşturmak ve oluşan bu hava yardımıyla kompleksin tamamını üst kısma taşımaya çalışılır. b'de görüldüğü gibi ince bir kapiler boruya destile su çekerek, kolona yerleştirilir. Tamamen berraklaşan çözelti ve üst kısma taşınan kompleksi gözlemlendikten sonra su trompu çalıştırılıp kolonun dip kısmından çözelti çekmeye başlanır. Daha sonra şekil c'de görüldüğü üzere desikatör içine yerleşmiş behere; su trompunu durdurarak vakum pompası ile çözeltiyi aktarılır. Tüm çözelti aktarıldıktan sonra ince kapiler ve beher kaldırılarak d'de görüldüğü gibi desikatör içine küçük bir balon joje ve balon jolenin ağız kısmına yerleşecek incelikte bir huni yerleştirilir. Asitle kolon yıkanarak kompleksin tamamını çözeltiyeye aktarılır ve flotasyon işlemi sona erdikten sonra temizlenmek üzere çeşitli basamaklardan geçirilir.



Şekil 4.2 Flotasyon düzeneği

4.2 REÇİNENİN HAZIRLANMASI

4.2.1 Kolon çalışmasında kullanılan Amberjet 1200 Na'un hazırlanması

Rohm and Haas firmasından alınan ve kolon çalışmasında kullanılan Amberjet 1200 Na (kuvvetli katyonik reçine)'nin hazırlanmasında kolonun 1/3'ü destile su ile dolduruldu ve reçine beherde su ile ıslatılarak bir huni yardımıyla kolona aktarıldı. Kolonun %60'ı reçine ile dolduruldu. Reçinenin üstüne su ilavesiyle kolonun %80'i doldurulmuş oldu. Biraz beklenip reçine yatağı oturduktan sonra ters akımla yıkama yapıp su kenarlardan taşırıldı. Sonra alttaki musluk açılıp kolon içindeki suyun fazlası reçinenin üstünde bir miktar su kalacak şekilde boşaltıldı.

Reçinenin istenilen forma geçirilmesinde 1 M (1000 ml) HCl çözeltisi kullanıldı. Ayırma hunisi yardımıyla düz yıkama yapıldı. Yıkama başlangıcında pH kontrol edildi. pH:5'di. Asit çözeltisi geçirildikten sonra pH'ın değeri 1'di. 1-2 L kadar destile su geçirildi; çıkış suyunun pH'ı kontrol edildi. Nötralleştikten sonra (pH:5.5) reçine hazır duruma getirilmiş oldu.

4.2.2 Reçinenin nem tayini

İstenilen iyonik forma geçirilmiş reçineden 1 gr petri kutusunda dikkatli bir şekilde tartıldı. 105 °C'de 2 saat etüvde kurutuldu. Desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Bu işleme sabit bir ağırlığa erişene kadar devam edildi. Reçinenin nem %leri hesaplandı ve Çizelge 4.2'de verildi.

4.2.3 Reçinenin iyon değiştirme kapasitesinin tayini

Kapasite tayini yapılacak katyonik reçineden 6 gr tartılarak kolona yerleştirildi. Reçine 4.2.1 bölümünde de anlatıldığı gibi H^+ formuna geçirildi. 10 ppm Cr^{3+} çözeltisi geçirildi ve belli aralıklarla örnek olarak Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözeltideki krom miktarı ölçülerek, reçinenin iyon değiştirme kapasitesi bulundu. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verildi. Ayrıca katyon değiştirme kapasitesi titrimetrik olarak tayin edildi.

4.2.3.1 Katyon değiştirme kapasitesinin titrimetrik tayini

Bu yöntem kuvvetli katyon değiştirici reçine olan Amberjet 1200 Na için uygulandı. H^+ formuna geçirmiş reçineden 1 g tartıldı ve kuru bir 250 ml'lik şifli erlen içerisine yerleştirildi. Üzerine tam 200 ml 0,1 N NaOH (%5'lik NaCl içerisinde hazırlanmış) çözeltisi ilave edildi. Erlenin ağzı kapatılarak bütün gece reçine ile NaOH'in teması sağlandı. Erenden alınan 50 ml'lik örnek 0,1 N HCl ile geri titre edildi. Titrasyon işlemi üç kez tekrarlanarak katyon değiştirme kapasitesi hesaplandı. Sonuç Çizelge 4.2'de verildi (Rohm& Haas 1988).

4.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Çalışma Şartları

Krom, mangan ve demir metalleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin atomik absorpsiyon modunda tayin edilmiştir. Standart ve örnek çözeltilerinin hepsi için absorbans okumaları üçer kez yapılmıştır. Krom ölçümlerinde indirgen alev, havaya göre asetilen oranının artması ile elde edilmiştir. AAS ile tayinleri yapılan metaller için dalga boyu, slit aralığı, yakıt ve destek türü, lamba akımı, optimum çalışma aralığı ve alev özelliği Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Çalışma Şartları
(Unicam Çalışma Kitabı)

Metal	Dalga Boyu(nm)	Slit Aralığı(nm)	Yakıt- Destek	Lamba akımı(mA)	Alev özelliği
Cr	357,9	0,2	Asetilen- hava	7	İndirgen
Mn	279,5	0,2	Asetilen- hava	5	Yükseltgen
Fe	348,3	0,2	Asetilen- hava	5	Yükseltgen
Cu	324,7	0,5	Asetilen- hava	10	Yükseltgen

4.4 Çalışılan Reçinenin Kapasite ve Nem Miktarının Hesabı

Çizelge 4.2 Çalışılan Reçinenin Kapasite ve Nem Miktarı

Amberjet 1200 Na	H ⁺ formu
Kapasite (eg/L) (Titrimetrik)	1,58
Kapasite (eg/L) (Kolon)	0,77
Nem Miktarı (%)	41,58

4.5 Çalışılan Ağır Metallerin Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler

İski Büyük Çekmece, İski Kağıthane temiz ve ham sularında ve Harem deniz suyunda yaygın olarak bulunan 3+ değerlikli krom metalinin seçilen reçineyle giderilmesinde optimum koşulların belirlenmesi amacıyla, metal bağlanması üzerine konsantrasyonun, pH'ın, reçine miktarının, karıştırma sürelerinin etkileri ayrı ayrı incelendi. Mn'in uzaklaştırılması için seçilen Amberjet 1200 Na reçinenin de Mn için optimum koşulları belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde denemeler 2'şer kez yapılarak tekrarlanmıştır.

4.5.1 Amberjet 1200 Na

4.5.1.1 Krom tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi

H⁺ formunda 4.2.1. bölümünde anlatıldığı gibi hazırlanmış kuvvetli katyonik Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. Değişik konsantrasyonlarda (5, 10, 20, 30, 50, 60, 75, 100 ppm), 50 ml'lik krom çözeltileri hazırlanarak (pH:5) 20 dakika süre ile karıştırıldı ve bu sürenin sonunda çözeltiler süzülerek krom miktarları AAS ile tayin edildi. H⁺ formundaki reçine için başlangıç krom(III) konsantrasyonu, AAS'de okunan çözeltide kalan krom(III) konsantrasyonu(mg/L), reçinede alıkonulan krom konsantrasyonu ile reçinede krom tutulma yüzdesi Çizelge 4.3'de verilmiştir. Başlangıçtaki krom konsantrasyonu ile reçinede krom tutulma yüzdesi için olan grafik Şekil 4.3'de başlangıç konsantrasyonu ile çözeltide kalan krom miktarı için olan grafik Şekil 4.4'de verilmiştir.

4.5.1.2 Krom tutulması üzerine pH'ın etkisi

H⁺ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 50 ml, 10 ppm'lik krom çözeltileri hazırlanarak başlangıç pH'ları 1 ile 6 arasında ayarlandı. 20 dakika süre ile reçineyle karışan çözelti süzüldü ve çözeltide kalan krom miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.4'de verildi. Krom tutulma yüzdesi ile pH arasında çizilen grafik Şekil 4.5'de pH'a karşılık çözeltide kalan krom miktarı ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

4.5.1.3 Krom tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

H⁺ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 50 ml, 10 ppm'lik krom çözeltileri hazırlandı. (pH:5) ve değişik karıştırma zamanlarında reçine ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan krom miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.5'de verildi. Krom tutulma yüzdesi ile karıştırma süresi arasındaki grafik Şekil 4.7'de, çözeltide kalan krom miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

4.5.1.4 Krom tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi

H⁺ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 50-1000 mg arası tartım alındı. 50 ml 10 ppm'lik krom çözeltileri hazırlandı. (pH:5) ve 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan krom miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verildi. Krom tutulma yüzdesi ile reçine miktarı arasındaki grafik Şekil 4.9'da, reçinede alıkonulan krom miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

4.5.2 Amberjet 1200 Na

4.5.2.1 Mangan tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi

H⁺ formunda 4.2.1 bölümünde anlatıldığı gibi hazırlanmış kuvvetli katyonik Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. Değişik konsantrasyonlarda (5, 10, 20, 30, 50, 60, 75, 100 ppm), 50 ml'lik mangan çözeltileri hazırlanarak (pH:3,3) 20 dakika süre ile karıştırıldı ve bu sürenin sonunda çözeltiler süzülerek mangan miktarları AAS ile tayin edildi. H⁺ formundaki reçine için başlangıç mangan(II) konsantrasyonunu, AAS'de okunan çözeltide kalan mangan(II) konsantrasyonu(mg/L), reçinede alıkonulan mangan konsantrasyonu ile reçinede mangan tutulma yüzdesi Çizelge 4.7'de verilmiştir. Başlangıçtaki mangan konsantrasyonu ile reçinede mangan tutulma yüzdesi için olan grafik Şekil 4.11'de başlangıç konsantrasyonu ile çözeltide kalan mangan miktarı için olan grafik Şekil 4.12'de verilmiştir.

4.5.2.2 Mangan tutulması üzerine pH'ın etkisi

H⁺ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 50 ml, 10 ppm'lik mangan çözeltileri hazırlanarak başlangıç pH'ları 1 ile 10 arasında ayarlandı. 20 dakika süre ile reçineyle karışan çözelti süzüldü ve çözeltide kalan mangan miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verildi. Mangan tutulma yüzdesi ile pH arasında çizilen grafik Şekil 4.13'de pH'a karşılık çözeltide kalan mangan miktarı ise Şekil 4.14'de verilmiştir.

4.5.2.3 Mangan tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

H⁺ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 0,1'er g'lık örnekler alındı. 50 ml, 10 ppm'lik mangan çözeltileri hazırlandı. (pH:3,3) ve çeşitli karıştırma zamanlarında reçine ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan krom miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.9'da verildi. Mangan tutulma yüzdesi ile karıştırma zamanı arasındaki grafik Şekil 4.15'de, çözeltide kalan mangan miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise Şekil 4.16'da verilmiştir.

4.5.2.4 Mangan tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi

H^+ formundaki Amberjet 1200 Na reçineden 50-1000 mg arası tartım alındı. 50 ml 10 ppm'lik mangan çözeltileri hazırlandı. (pH:3,3) ve 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan krom miktarları AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.10'da verildi. Krom tutulma yüzdesi ile reçine miktarı arasındaki grafik Şekil 4.17'de, reçinede alıkonulan mangan miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik ise Şekil 4.18'de verilmiştir.

4.6 Flotasyon

4.6.1 Flotasyon öncesi işlemler

pH'ı 6 olarak hazırlanan tampon çözeltiyle pH metrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra analizi yapılmak istenilen su örneğinden 1 L alındı. İlk olarak çeşme suyu örnekleri için 6 mL, deniz suyu örnekleri için 1,5 mL doymun KNO_3 çözeltisi katıldı. Sonra 1 mL 2+ değerlikli Co katarak pH'ı 6 ile 6,5 arasında %10-2,5 ve 1,25'lik KOH çözeltilerinin ilavesiyle ayarlandı. Eğer pH 6,5'in üzerine çıkarsa 0,1 M HCl ile pH ayarlaması yapıldı. Daha sonra çözeltiliye 0,1 M HMA-HMDTC çözeltisinden 3 mL katılarak 15 dakika reaksiyonun gerçekleşmesi için beklendi. Bütün bu işlemler sırasında 1 L'lik beherde karıştırıcı üzerinde karıştırma yaparak pH'ın 6-6,5 civarında olmasını sağlandı. pH'dan sapmalar olduğu zaman gerekli çözelti ekleyerek olması gereken pH sabit tutuldu. Bu sürenin sonunda son olarak çözeltiliye 1 mL % 0,5'lik NaDDS çözeltisinden katıldı. pH elektrodun yüzeyini 0,1 M NH_4NO_3 çözeltisi ile yıkandıktan sonra kolona magneti düşürmeden dikkatli bir şekilde çözeltiyi aktararak flotasyon işlemine başlandı.

4.6.2 Flotasyon işlemi

Flotasyon işlemi için kullanılan kolon 1,26 metre uzunluğundadır. Bu nedenle çalışma koşulları oldukça zordur. Kolonun üst kısmından çözelti alınması için basit bir su trompu kullanılmaktadır. Sisteme vakum pompası uygulanarak örneğin alttan alınması sağlanır. Öncelikle dikkatli bir şekilde beherdeki çözelti kolonun üst kısmından boşaltılır daha sonra beherin cepherlerinde yapışıp kalan kompleksi çok az miktarda 0,1 M NH_4NO_3 çözeltisi ile yıkılarak alınır. Kolonun uç kısmına otomatik buretler için kullanılan puarlardan takıp hızlı bir şekilde hava gönderilerek hava kabarcıklarının oluşması sağlanır. Tamamen çözelti berraklaştıktan sonra ince kapiler boruya bir miktar destile su çekerek, kolonun içine yerleştirilir. Oluşan köpük ve hava yardımıyla kompleksin tamamını kompleksin üst kısmına taşıdığını gördükten sonra, su trompunu çalıştırıp kolonun dip kısmından çözelti çekmeye

başlanır. Kolonun üst kısmına yakın bir bölgede su trompunu durdurup kompleksin taşınması riski ortadan kaldırılır. Sonra vakum pompası çalıştırılarak tamamen çözelti alttan alınır. Tüm çözelti alındıktan sonra alt kısımdaki desikatöre 25 mL'lik bir balon joje ve üstünede küçük bir huni yerleştirilir. Bu işlemler hazırlandıktan sonra ilk önce çeker ocakta buharları çıkıncaya kadar ısıtılan 5 mL derişik HNO_3 ile kolonu yıkanır. Buradaki yıkama geri kazanım açısından çok önemli olduğundan oluşan kompleksin tamamının çözeltiye alınması sağlanır. Kolona aktarılan 5 mL'lik asit çözeltisi ince kapilere bir puar takılarak tamamen çekilerek, kolonun iç duvarlarına aktarılır, böylelikle bütün kolonun iç duvarına yapışan kompleksin tamamı çözünmüş olur. Bu işlem tamamlandıktan sonra vakum pompası çalıştırılıp çözelti 25 mL'lik balon jojeye alınır. Daha sonra 3 kez yine buharları çıkıncaya kadar ısıtılmış 5 mL 4 M HNO_3 'le yıkanarak ve yine her bir yıkama sonrası pompayı çalıştırarak işleme devam edilir. Bütün bu işlemler bittikten sonra 25 mL'lik balon joje destile su ile 25 mL'ye tamamlanılıyor. Böylelikle flotasyon elde edilen oldukça asidik bir çözeltiyle tamamlanmış olur. Her bir flotasyon işleminden sonra kolon 2 kez destile su ile yıkanır. Bir günlük çalışma sona erdiğinde kolon iki kez destile su ile son olarak da etanol ile yıkanır(Cundeva; Stafilov; Plavlovska, 2000).

4.6.3 Model örnek, örnek, blank (kör) ve standart hazırlanması.

4.6.3.1 Model örnek hazırlanması

Bu model çözeltinin içinde 28 gram sodyum klorür, 5 gram magnezyum klorür 6 mol hidrat, 7 gram magnezyum sülfat 7 mol hidrat, 1,6 gram kalsiyum klorür 2 mol hidrat, 0,2 gram sodyum bi karbonat içermektedir. Bu çözeltinin pH'ı yaklaşık 7,7-8,0 civarındadır ve bu çözelti kullanılarak pH optimizasyonu yapılır. Daha sonrada HMA-HMDTC miktarı optimize edilip optimizasyon işlemleri bittikten sonra gerçek örneklerle çalışılmaya başlanılır(Cundeva; Stafilov; Plavlovska, 2000).

4.6.3.2 Örnek hazırlanması

Analizini yapılmak istenilen örnekten 1 L olarak pH metrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra pH'ı kontrol edilir. pH 2-3 arasında olmalıdır. Çeşme suyu örnekleri için 6 mL, deniz suyu örnekleri için 1,5 mL doygun KNO_3 çözeltisi eklendikten sonra 1 mL Co(II) katarak %10-2,5- 1,25'lik KOH çözeltilerinin ilaveleriyle pH 6-6,5 civarında ayarlanır. Eğer pH 6,5'in üzerine çıkarsa 0,1 M HCl ile pH ayarlaması yapılır. Daha sonra çözeltiye 0,1 M HMA-HMDTC çözeltisinden 3 mL katarak 15 dakika reaksiyonun gerçekleşmesi için beklenir. Bütün bu işlemler sırasında 1 L'lik beherde karıştırıcıd üzeride karıştırma yaparak pH'ın 6-6,5

civarında olmasını sağlar. Sapmalar olursa gerekli çözeltiler eklenerek olması gereken pH aralığına getirilir. Bu sürenin sonunda son olarak çözeltiliye 1 mL % 0,5'lik NaDDS çözeltilisinden katılır, pH elektrodun yüzeyini 0,1 M NH_4NO_3 çözeltisi ile yıkayıp flotasyona başlanır. Diğer işlemlere bölüm 4.6.2'de anlatıldığı gibi devam edilir(Cundeva; Stafilov; Plavlovska, 2000).

4.6.3.3 Blank (kör) hazırlanması

Örnek hazırlamasıyla blank hazırlaması arasındaki tek fark, blank hazırlamasında analiz edilecek örnek kullanılmaz saf su kullanılır 1 L saf su alınarak 4.6.1. ve 4.6.2. bölümünde anlatıldığı gibi flotasyon uygulanır. 4 tane kör hazırlanıyor. 2 tanesi içme suyuymuş gibi düşünülüp 6 mL doygun KNO_3 çözelti ilave edilir, diğer 2 tanesinde deniz suyuymuş gibi işlem görerek 1,5 mL doygun KNO_3 eklenir(Cundeva; Stafilov; Plavlovska, 2000).

4.6.3.4 Standart hazırlanması

Flotasyon çalışması sonunda elde edilen örnekler ve standartlar aynı koşullarda hazırlandı. 8 elementin standartlarının hazırlanması için son hacim 25 ml olacak şekilde her bir metal iyonunu belli miktarda içeren standart çözeltiler hazırlandı ve flotasyonun son basamağındaki gibi 1 lt destile suya katılarak flotasyon işlemine başlandı. pH ayarlaması ve gerekli reaktifler katılarak sonuçlandırıldı. Burada amaç, aynı anda 8 element için kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ve toplanan örneklerdeki bu 8 elementin konsantrasyonunun saptanmasıdır.

A. 0,1 ppm (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn) - 0,5 ppm Fe - 1 ppm Zn için 1-1 ve 1-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

B. 0,5 ppm (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn) - 1 ppm Fe - 5 ppm Zn için 2-1 ve 2-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

C. 0,5 ppm (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn) - 1 ppm Fe - 5 ppm Zn için 2-1 ve 2-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

D. 1 ppm (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn) - 5 ppm Fe - 25 ppm Zn için 3-1 ve 3-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

E. 2 ppm (Cd, Ni, Cu, Pb, Cr, Mn) - 25 ppm Fe - 50 ppm Zn için 4-1 ve 4-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

F. 2,5 ppm (Cu, Pb, Cr) - 50 ppm Fe - 100 ppm Zn için 5-1 ve 5-2 şeklinde paralel 2 çalışma yapıldı.

Yukarıda da belirtildiği gibi toplam 10 flotasyon işlemi yapıldı. AAS'de okuma esnasında

hangi elemente bakılacaksa o elementin lambası takıldıktan sonra önceden hazırlanan 4 tane kör'den biri blank olarak verildi ardından o elemente ait standartlar ard arda verilerek değerler okundu; sonra bu değerler yardımıyla örnekler okunarak konsantrasyonlar hesaplandı.

4.6.4 Gerçek su örneklerine flotasyonun uygulanması

4.6.4.1 Su örneklerinin toplanması

Çalışma süresince biri Makedonya'dan diğer ikisi Türkiye'den olmak üzere bir yıl içerisinde dört ay gibi bir zaman dilimiyle toplam 3 kez su örneği alındı. Örnek kaplar önceden HNO₃ ile güzel bir şekilde temizlendi. Makedonya ve Türkiyede özellikle sanayinin yoğun olduğu iki plot bölge seçildi ve seçilen bu iki bölgeden toplam 9 adet 20 litrelik kaplar kullanarak su örnekleri toplandı. Alınan örnekler şöyledir:

Makedonyadan gelen bir örnek hiç işlem görmemiş nehir suyundan özellikle sanayiye yakın olan bölgeden alındı, diğer bir örnek içme suyu üreten firmanın filtrasyon işleminden sonra alındı, daha sonraki göletten yani birikmiş sudan alındı, en sonuncusu ise çok basit bir iyon değiştirici kolondan ayrıldıktan sonra alındı. Bütün örnekler dikkatli bir şekilde süzüldü. Örneklerin uzun bir süre bozulmaması için ortamın asidik olması sağlandı; litre başına 1 ml olacak şekilde derişik HNO₃ saklama kabına ilave edildi. Böylelikle örneklerin pH'ı yaklaşık 2-3 arasında bir değere düşürülerek flotasyon işlemi için hazır konuma getirilmiş oldu. Türkiye'de alınan örnekler içme suyu ve deniz suyu olarak 2'ye ayrılır. İçme suları arıtmadan önce yani ham su ve arıtmadan sonra yani temiz su olmak üzere iki bölgeden toplam 4 adet örnek alınmak suretiyle gerçekleştirildi. Ham sular oldukça kirlilik içerdiğinden oldukça zor ve geç süzüldü, deniz suyuda oldukça fazla mikroorganizma içerdiğinden oda zor süzüldü. Arıtma sonrası yani temiz diye adlandırılan sular rahat süzüldü.

Harem deniz suyu; Kız kulesi karşısından, akıntılı açık denizden, kıyıya yaklaşık 200 m uzaklıktan ve 5 m derinlikten alınmıştır.

Su örneklerinin alındığı yerler:

Türkiye'de: İski Büyük Çekmece temiz su, İski Büyük Çekmece ham su, İski Kağıthane ham su, İski Kağıthane temiz su, Harem deniz suyu.

Makedonya'da: Topalka nehir suyu, Mavrika göl suyu ,Veles ve Nikola şehri çeşme suyu

Çizelge 4.11 Örnek alınma zamanları

YER	ÜLKE	YIL	MEVSİM	AY
Aritmadan önce	Makedonya	2002	YAZ	TEMMUZ
Aritmadan sonra	Makedonya	2002	YAZ	TEMMUZ
Veles Şehri (Topolka nehri)	Makedonya	2002	YAZ	TEMMUZ
Nikola Şehri	Makedonya	2002	YAZ	TEMMUZ
İski Kağıthane Ham Su	Türkiye	2002	YAZ	TEMMUZ
İski Kağıthane Temiz Su	Türkiye	2002	YAZ	TEMMUZ
İski Büyükçekmece Ham Su	Türkiye	2002	YAZ	TEMMUZ
İski Büyükçekmece Temiz Su	Türkiye	2002	YAZ	TEMMUZ
Harem Deniz Su	Türkiye	2002	YAZ	TEMMUZ
İski Kağıthane Ham Su	Türkiye	2003	KIŞ	OCAK
İski Kağıthane Temiz Su	Türkiye	2003	KIŞ	OCAK
İski Büyükçekmece Ham Su	Türkiye	2003	KIŞ	OCAK
İski Büyükçekmece Temiz Su	Türkiye	2003	KIŞ	OCAK
Harem Deniz Su	Türkiye	2003	KIŞ	OCAK

4.6.5 Gerçek su örneklerinin AAS'de okunması

Süzülmüş, asitlendirilmiş flotasyon için hazır duruma getirilmiş su örneklerinden 50'şer mL alınarak pH:6'ya getirildikten sonra AAS'de okuma yapılarak bakır, mangan ve demir konsantrasyonların bakıldı. Bakır için sonuçlar Çizelge 4.12'de , mangan için sonuçlar Çizelge 4.13'de ve demir için sonuçlar Çizelge 4.14'de Flotasyon Öncesi başlığı altında verilmiştir..

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Giriş kısmında da belirtildiği gibi bu çalışmanın temel amacı, içme ve deniz sularında eser miktarda bulunan ağır metallerin (Cr ve Mn) iyon değiştiricilerle uzaklaştırılması, seçilen kuvvetli katyonik reçine Amberjet 1200 Na ile bu metallerin optimum uzaklaştırma koşullarını incelenmesidir. Bununla birlikte içme ve deniz sularında eser miktarda bulunan ağır metallerin (Mn, Fe ve Cu) zenginleştirilmesi ve tayini için alınan su örneklerinde flotasyon tekniği uygulandı. AAS'de okunan değerler Çizelge 4.12'de, Çizelge 4.13'de ve Çizelge 4.14'de flotasyondan önce ve flotasyondan sonra olmak üzere belirtildi ve bu değerlerle % flotasyon verimi hesaplandı

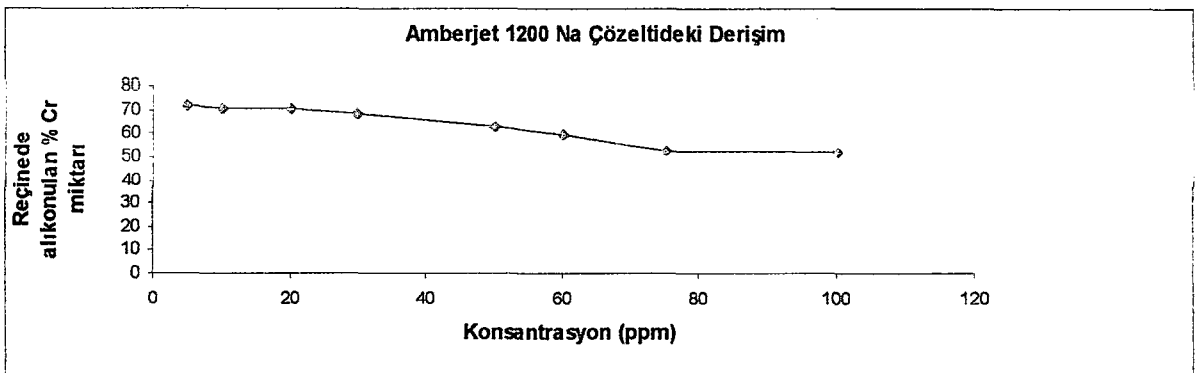
5.1 Kromun Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler

5.1.1 Amberjet 1200 Na

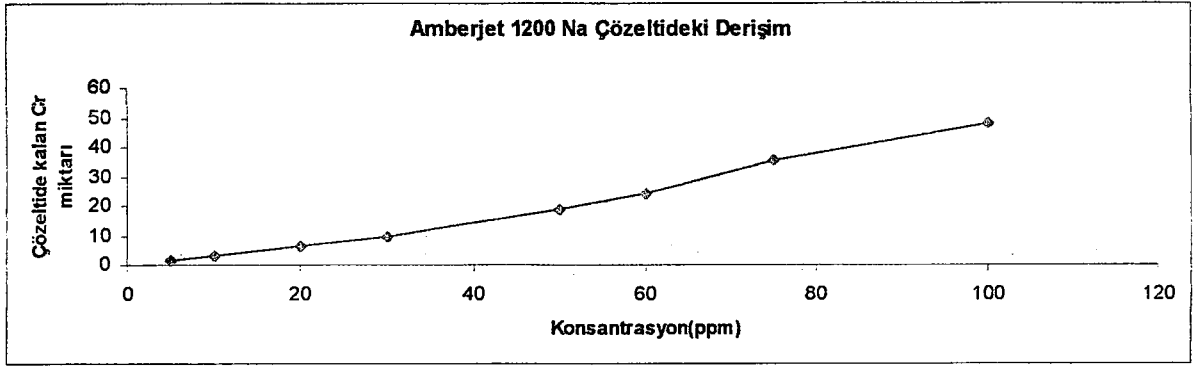
5.1.1.1 Krom tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi

Çizelge 4.3 Krom tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi (H⁺ formu)

Başlangıç Cr ³⁺ konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan Cr ³⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Cr ³⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Cr ³⁺ miktarı (Hesaplanan)
5	1,56	3,61	72,10
10	3,01	7,04	70,36
20	6,23	14,02	70,11
30	9,64	20,56	68,54
50	18,69	31,60	63,20
60	24,53	35,51	59,19
75	35,69	39,53	52,70
100	48,37	51,79	51,79



Şekil 4.3 Krom konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan %Cr



Şekil 4.4 Krom konsantrasyonuna bağı olarak çözeltide kalan Cr miktarı

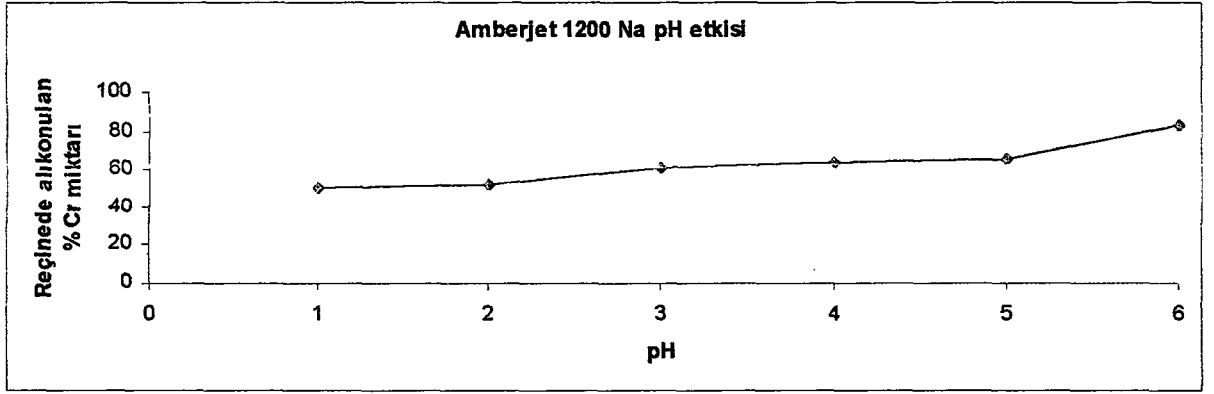
4.6.1.1 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

H^+ formunda çalışılmış reçine için krom tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.3 ve 4.4'de verildi. 5 ile 100 ppm arasında değişen konsantrasyon aralığında 30 ppm'e kadar konsantrasyon artışları ile % Cr alımlarında büyük farklılık görülmediği için düşük konsantrasyonlarda çalışmanın uygun olacağı saptandı. Bu nedenle 10 ppm optimum konsantrasyon olarak seçildi. 30 ppm'den sonraki konsantrasyonlarda hafif düşme gözlemlendi.

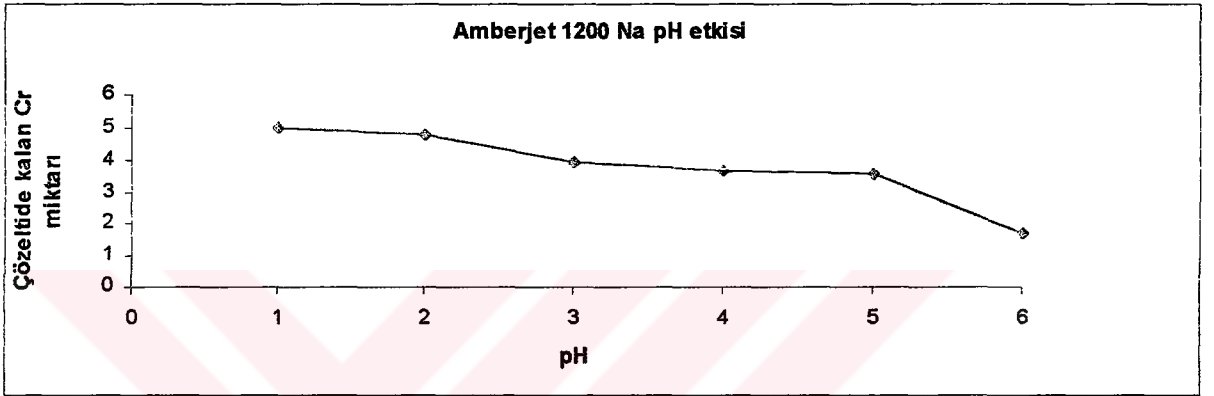
5.1.1.2 Krom tutulması üzerine pH'ın etkisi

Çizelge 4.4 Krom tutulması üzerine pH'ın etkisi (H^+ formu)

Başlangıç pH	Çözeltide kalan Cr^{3+} miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Cr^{3+} miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) % Cr^{3+} miktarı (Hesaplanan)
1	4,97	5,076	50,76
2	4,79	5,256	52,56
3	3,93	6,116	61,16
4	3,66	6,386	63,86
5	3,54	6,506	65,06
6	1,72	8,326	83,26



Şekil 4.5 pH 'a bağlı olarak reçinede tutulan %Cr miktarı



Şekil 4.6 pH' a bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı

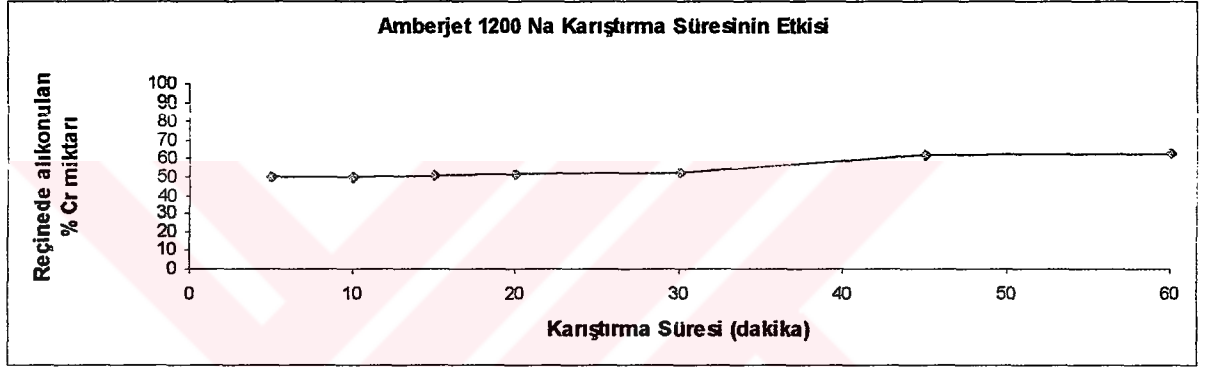
4.6.1.2 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı. H^+ formunda çalışılmış reçine için krom tutulması üzerine pH 'ın etkisi Çizelge 4.4'de ve Şekil 4.5 ve 4.6'da verildi.

H^+ formunda % Cr alımında pH 1-5 arasında bir artış gözlemlendi. 6'da oldukça fazla bir yükselme gözlenmektedir. pH 5'den sonra ki çalışmalarda görülen bulanıklıktan da anlaşılacağı üzere Cr(III) çökme pH'ına yaklaşmaktadır. Bu nedenle pH:5'den sonra % Cr alımı biraz daha yüksek olmasına rağmen uygun çökme pH'ına yakın olması istenmediğinden pH:5 optimum pH olarak seçildi.

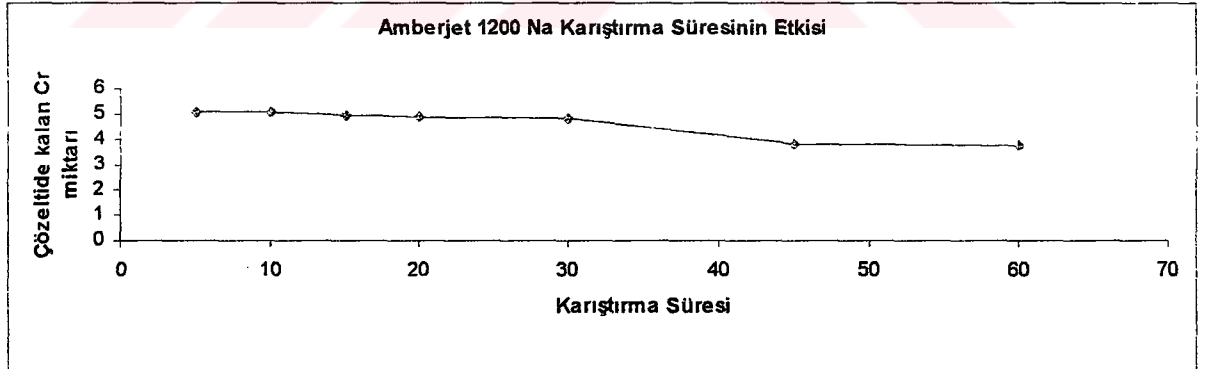
5.1.1.3 Krom tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Çizelge 4.5 Krom tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi (H⁺ formu)

Karıştırma Süresi (dakika)	Çözeltide kalan Cr ³⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Cr ³⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Cr ³⁺ miktarı (Hesaplanan)
5	5,07	4,97	49,73
10	5,05	5,00	50,00
15	4,96	5,09	50,86
20	4,90	5,15	51,46
30	4,80	5,25	52,46
45	3,84	6,21	62,06
60	3,73	6,32	63,16



Şekil 4.7 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % Cr miktarı



Şekil 4.8 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı

4.6.1.3 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

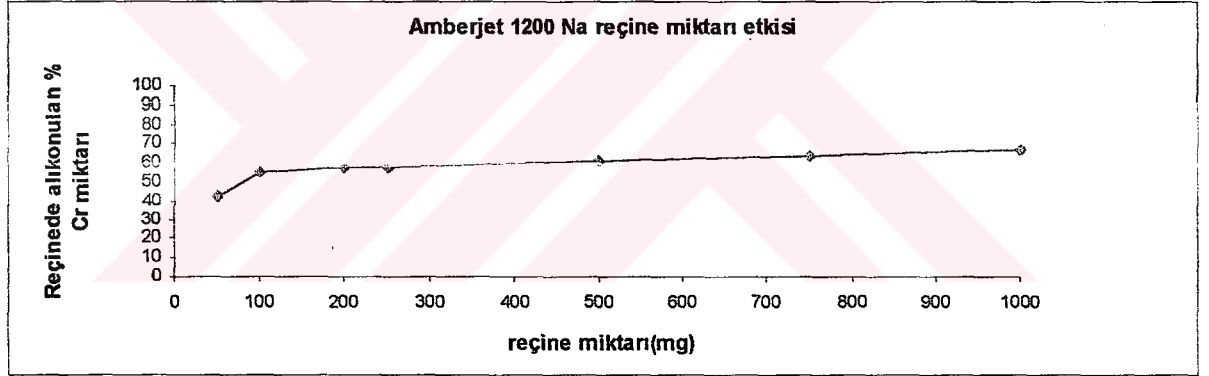
H⁺ formunda çalışılmış reçine için krom tutulması üzerine karıştırma süresi'nin etkisi Çizelge 4.5 de ve Şekil 4.7 ve 4.8'de verildi. H⁺ formunda % Cr alımı karıştırma süresi ile büyük artış göstermemektedir. 15 ile 30 dakika arasındaki karıştırma sürelerinde % Cr alımı birbirine çok yakın olduğu için 20 dakika karıştırma süresinin çalışılan reçine miktarında dengeye

erişilmesi için yeterli olduğuna karar verildi. 20 dakika optimum karıştırma süresi olarak seçildi ve bu değer kullanıldı.

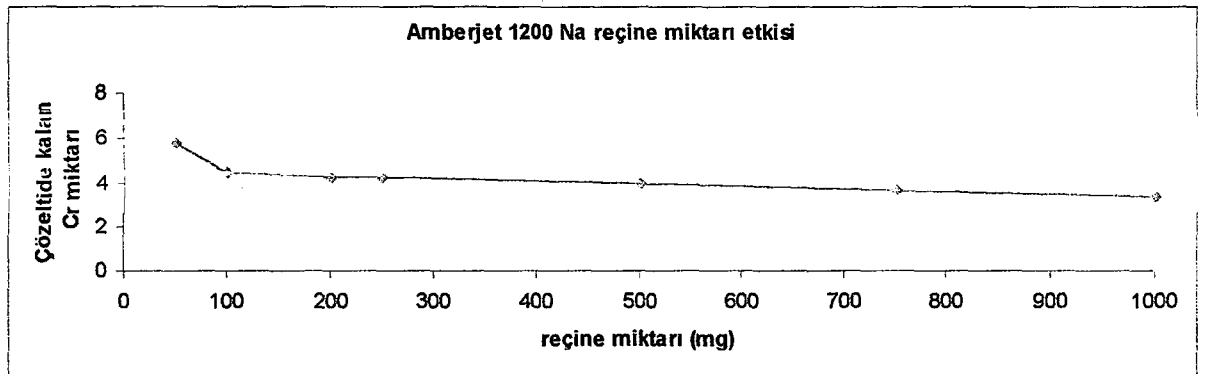
5.1.1.4 Krom tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi

Çizelge 4.6 Krom tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi (H⁺ formu)

Reçine miktarı (mg)	Çözeltide kalan Cr ³⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Cr ³⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Cr ³⁺ miktarı (Hesaplanan)
50	5,80	4,25	42,5
100	4,50	5,55	55,5
200	4,27	5,78	57,8
250	4,26	5,79	57,9
500	3,93	6,12	61,2
750	3,69	6,36	63,6
1000	3,37	6,68	66,8



Şekil 4.9 Reçine miktarı oranına bağlı olarak reçinede tutulan % Cr miktarı



Şekil 4.10 Reçine miktarı oranına bağlı olarak çözeltide kalan Cr miktarı

4.6.1.4 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

H⁺ formunda çalışılmış reçine için krom tutulması üzerine reçine miktarı 'nın etkisi Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.9 ve 4.10'da verildi. H⁺ formunda % Cr alımı reçine miktarının artışı ile çok yavaş değişmektedir. Diğer bir deyişle artan reçine miktarı ile tutulan krom alımında çok büyük bir artış olmamıştır. Diğerlerine oranla 100-200 mg'da daha yüksek ve kararlı bir alım göstermiştir. Fazla reçine harcanması için 100 mg optimum reçine miktarı olarak seçildi.

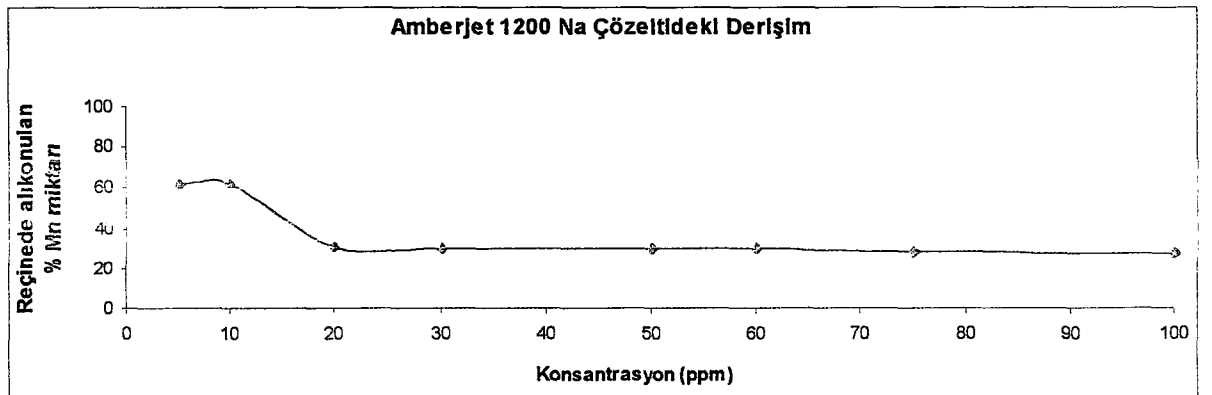
5.2 Manganın Seçilen Reçineyle Uzaklaştırılmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler

5.2.1 Amberjet 1200 Na

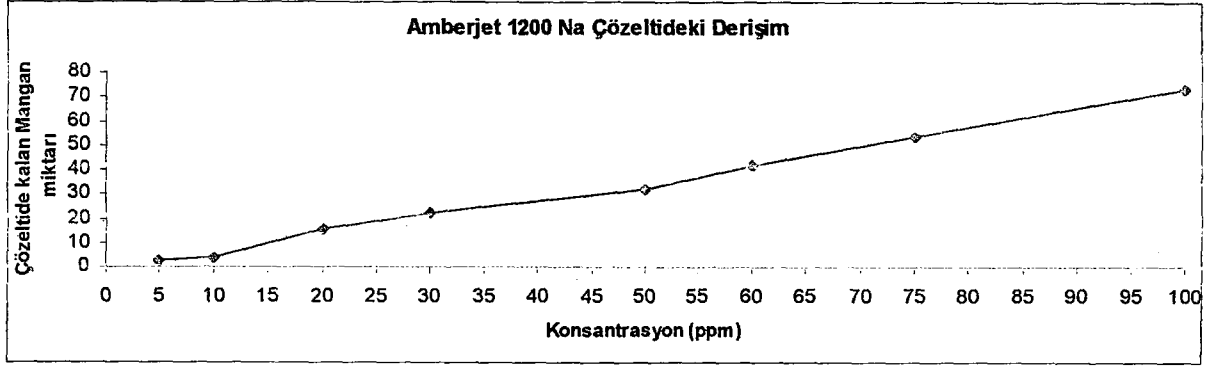
5.2.1.1 Manganın tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi

Çizelge 4.7 Mangana tutulması üzerine mangana konsantrasyonunun etkisi (H⁺ formu)

Başlangıç Mn ²⁺ konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan Mn ²⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Mn ²⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Mn ²⁺ miktarı (Hesaplanan)
5	2,32	3,10	62,00
10	3,75	6,19	61,94
20	15,99	6,12	30,60
30	22,01	9,03	30,10
50	32,28	15,17	30,34
60	42,27	17,89	29,82
75	53,86	21,14	28,96
100	73,38	27,56	27,56



Şekil 4.11 Mangana konsantrasyonuna bağlı olarak reçinede tutulan %Mn



Şekil 4.12 Mangan konsantrasyonuna bağı olarak çözeltide kalan Mn miktarı

4.6.2.1 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

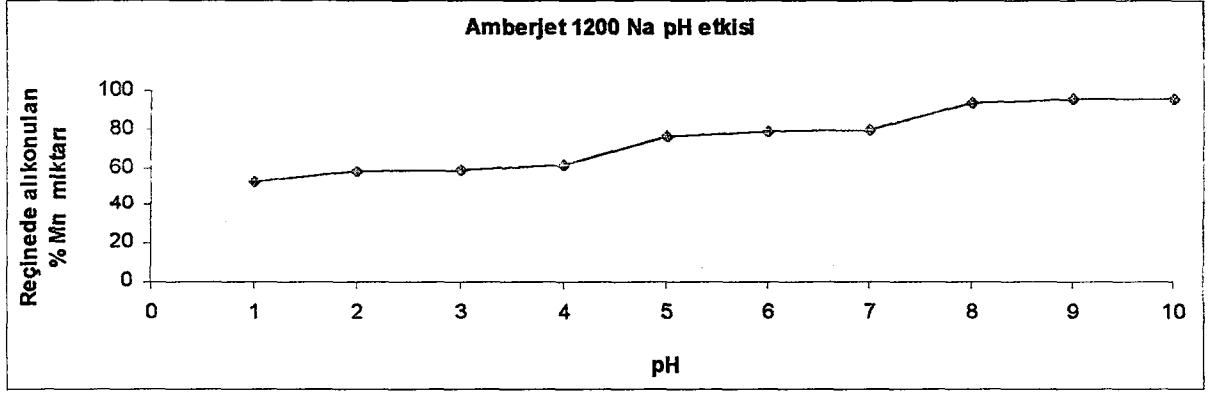
H⁺ formunda çalışılmış reçine için mangan tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.11 ve 4.12'de verildi. 5 ile 100 ppm arasında değişen konsantrasyon aralığında diğer parametreler sabit olmak koşuluyla konsantrasyon etkisi araştırıldı. 10 ppm konsantrasyonda daha kararlı bir alım gözüktüğünden diğer parametrelerle çalışırken konsantrasyon 10 ppm olarak kullanıldı.

Özetlemek gerekirse, optimum konsantrasyon 10 ppm olarak alınmıştır.

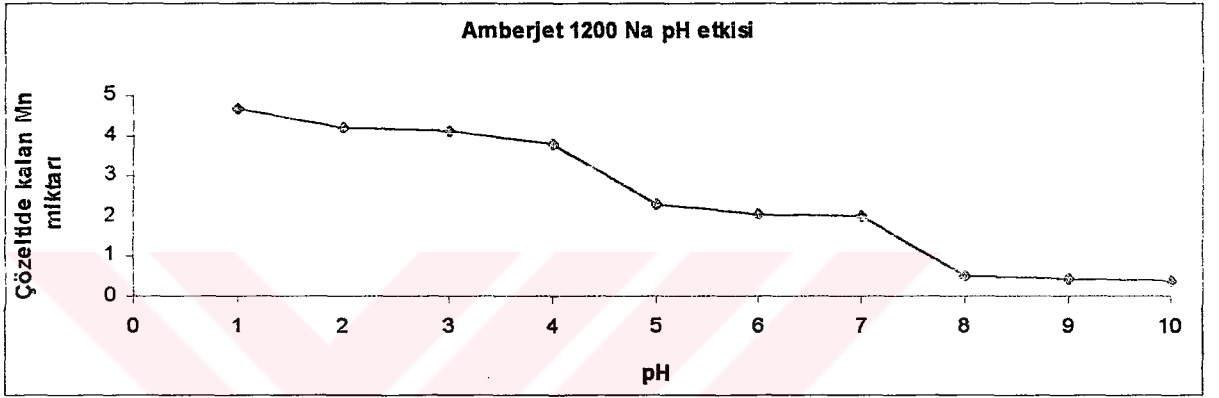
5.2.1.2 Mangan tutulması üzerine pH'ın etkisi

Çizelge 4.8 Mangan tutulması üzerine pH'ın etkisi (H⁺ formu)

Başlangıç pH	Çözeltide kalan Mn ²⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Mn ²⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Mn ²⁺ miktarı (Hesaplanan)
1	4,65	5,29	52,93
2	0,19	9,75	97,47
3	0,49	9,45	94,48
4	0,58	9,36	93,62
5	0,51	9,44	93,35
6	0,53	9,41	94,13
7	0,17	9,77	97,66
8	0,51	9,43	94,28
9	0,40	9,54	95,36
10	0,38	9,56	95,58



Şekil 4.13 pH'a bağlı olarak reçinede tutulan %Mn miktarı



Şekil 4.14 pH'a bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı

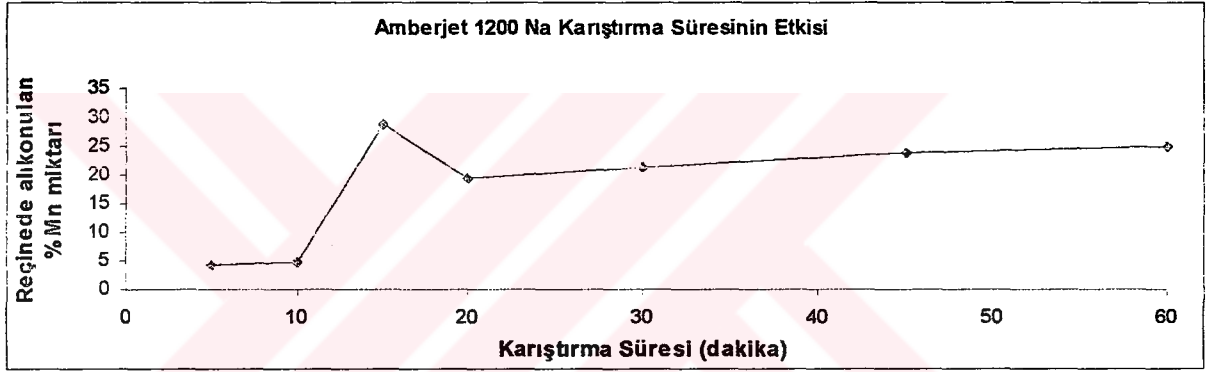
4.6.2.2 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

H^+ formunda çalışılmış reçine için mangan tutulması üzerine konsantrasyonun etkisi Çizelge 4.8'de ve Şekil 4.13 ve 4.14'de verildi. 1 ile 10 arasında değişen pH'larda % Mn alımına bakıldı ve sürekli bir artışın olduğu görülmektedir. pH 7'den sonra çalışma sırasında çözelti renginden de görüldüğü üzere çökme pH'ına yaklaştığından yüksek artışlar gözlemlendi. pH 1-3 arasında bir çalışma yaparak elde edilen verilerden optimum pH 2,5 olarak belirlendi.

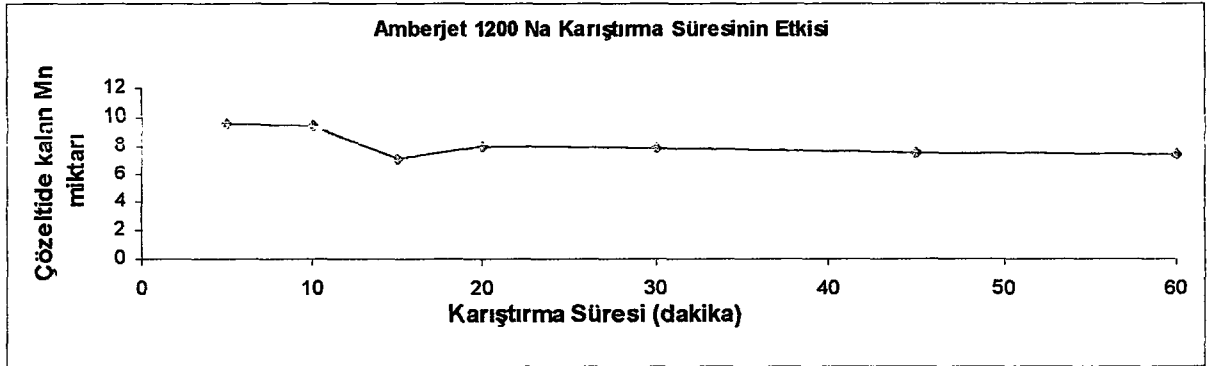
5.2.1.3 Mangan tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi

Çizelge 4.9 Mangan tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi (H⁺ formu)

Karıştırma Süresi (dakika)	Çözeltide kalan Mn ²⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Mn ²⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Mn ²⁺ miktarı (Hesaplanan)
5	9,53	0,41	4,11
10	9,46	0,49	4,84
15	7,05	2,89	28,92
20	7,99	1,94	19,44
30	7,81	2,14	21,35
45	7,56	2,38	23,80
60	7,45	2,49	24,88



Şekil 4.15 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede tutulan % Mn miktarı



Şekil 4.16 Karıştırma süresine bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı

4.6.2.3 bölümünde belirtilen şartlarda çalışıldı.

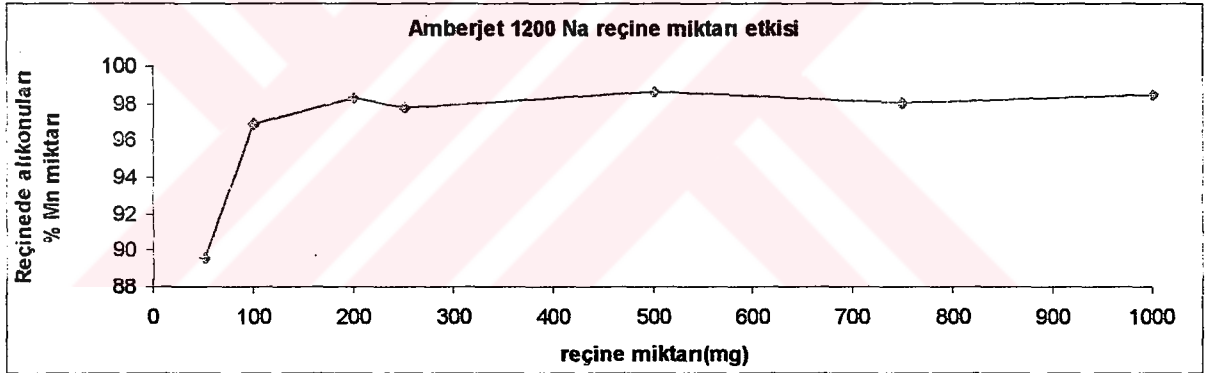
H⁺ formunda çalışılmış reçine için mangan tutulması üzerine karıştırma süresinin etkisi Çizelge 4.9 da ve Şekil 4.15 ve 4.16'da verildi. 5 ile 60 dakika arasında değişen karıştırma

sürelerinde % Mn alımına bakarak yavaş bir artışın olduğu görülmüştür. 15. dakika % Mn alımı en üst seviyeye geldiği gözlemlenmiştir.

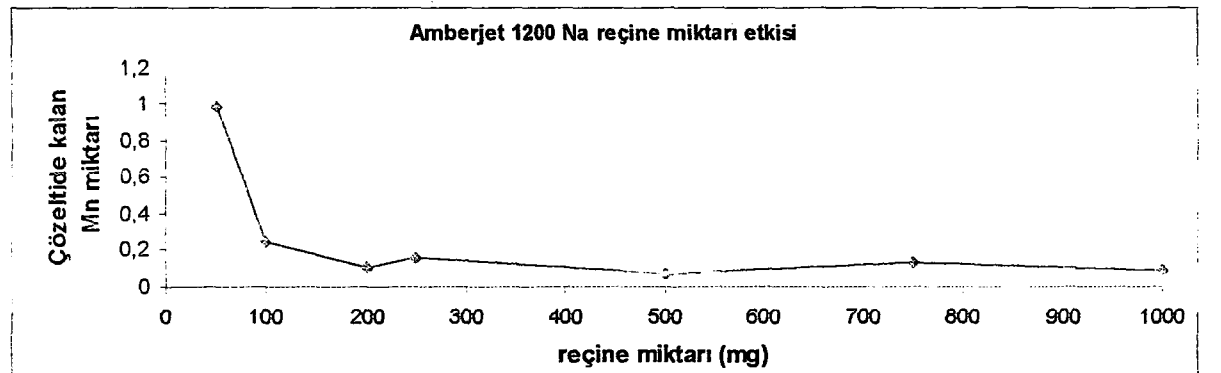
5.2.1.4 Mangan tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi

Çizelge 4.10 Mangan tutulması üzerine reçine miktarı oranının etkisi (H⁺ formu)

Reçine miktarı (mg)	Çözeltide kalan Mn ²⁺ miktarı (mg/L) (AAS'de okunan)	Reçinede alıkonulan Mn ²⁺ miktarı (mg/0,1 g reçine) (Hesaplanan)	Reçinede alıkonulan (tutulan) %Mn ²⁺ miktarı (Hesaplanan)
50	0,98	8,96	89,57
100	0,25	9,69	96,88
200	0,11	9,84	98,35
250	0,16	9,78	97,79
500	0,07	9,87	98,70
750	0,13	9,81	98,06
1000	0,09	9,85	98,52



Şekil 4.17 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede tutulan % Mn miktarı



Şekil 4.18 Reçine miktarına bağlı olarak çözeltide kalan Mn miktarı

4.6.2.4 bölümünde beliriilen şartlarda çalışıldı.

H⁺ formunda çalışılmış reçine için mangan tutulması üzerine reçine miktarının etkisi Çizelge 4.10'da ve Şekil 4.17 ve 4.18'e verildi. 50 ile 1000 mg arasında değişen miktarlarda % Mn alımına bakıldı ve 200 mg'a kadar bir artış olduğu daha sonra da bir kararlılık görülmektedir.

5.3 Flotasyon değerlerinin analizi

Bölüm 4.6.5 ve 4.6.3.2'de de belirtilen şartlarda çalışıldı.

Çizelge 4.12 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Cu miktarı

Su örnekleri	Flotasyon Öncesi (Cu)/ (mg/L)	Flotasyon Sonrası (Cu)/ (mg/L)	% Flotasyon Verimi
Temiz Su – İski BÇ – Y	2,55	0,16	0,16
Temiz Su – İski KH – Y	1,91	0,16	0,21
Ham Su - İski KH – Y	0,94	0,63	1,68
Ham Su – İski BÇ – Y	2,75	0,37	0,34
Deniz Suyu - Harem –Y	0,61	0,95	3,89
Deniz Suyu - Harem –K	2,07	0,78	0,94
Temiz Su – İski BÇ – K	1,81	0,13	0,18
Temiz Su – İski KH – K	1,58	0,20	0,32
Ham Su - İski KH – K	2,75	0,16	0,15
Ham Su – İski BÇ – K	1,29	0,43	0,83
Ham Su - Topalka Nehri	2,16	0,23	0,27
Çeşme suyu - Veles şehri	2,34	0,47	0,50
Toplama su - Mavrivica gölü	1,25	0,60	1,20
Çeşme suyu - Nikola şehri	3,10	0,64	0,52

Çizelge 4.13 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Mn miktarı

Su örnekleri	Flotasyon Öncesi (Mn)/ (mg/L)	Flotasyon Sonrası (Mn)/ (mg/L)	% Flotasyon Verimi
Temiz Su – İski BÇ – Y	2,26	2,89	3,20
Temiz Su – İski KH – Y	2,14	3,27	3,82
Ham Su - İski KH – Y	2,22	3,21	3,61
Ham Su – İski BÇ – Y	2,70	3,42	3,17
Deniz Suyu - Harem –Y	2,32	3,06	3,30
Deniz Suyu - Harem –K	2,32	1,71	1,84
Temiz Su – İski BÇ – K	2,14	1,96	2,29
Temiz Su – İski KH – K	2,10	2,39	2,85
Ham Su - İski KH – K	2,18	2,13	2,44
Ham Su – İski BÇ – K	2,14	2,70	3,15
Ham Su - Topalka Nehri	1,96	0,79	1,01
Çeşme suyu - Veles şehri	2,02	1,11	1,37
Toplama su - Mavrivica gölü	2,14	1,29	1,51
Çeşme suyu - Nikola şehri	2,06	1,52	1,84

Çizelge 4.14 Flotasyon öncesi ve sonrasında su örneklerinde AAS ile Fe miktarı

Su örnekleri	Flotasyon Öncesi (Fe)/ (mg/L)	Flotasyon Sonrası (Fe)/ (mg/L)	% Flotasyon Verimi
Temiz Su – İski BÇ – Y	2,85	2,98	2,61
Temiz Su – İski KH – Y	2,50	2,89	2,89
Ham Su - İski KH – Y	1,30	1,45	2,79
Ham Su – İski BÇ – Y	1,23	1,40	2,85
Deniz Suyu - Harem –Y	2,40	2,76	2,86
Deniz Suyu - Harem –K	2,28	2,55	2,80
Temiz Su – İski BÇ – K	2,42	2,66	2,75
Temiz Su – İski KH – K	2,02	2,43	3,01
Ham Su - İski KH – K	2,30	2,50	2,72
Ham Su – İski BÇ – K	2,55	2,80	2,75
Ham Su - Topalka Nehri	2,45	2,84	2,90
Çeşme suyu - Veles şehri	2,03	1,96	2,41
Toplama su - Mavrivica gölü	2,35	2,50	2,66
Çeşme suyu - Nikola şehri	2,63	2,56	2,43

Y – Yaz Dönemi, K – Kış Dönemi, BÇ – Büyük Çekmece, KH- Kağıthane

Çizelge 4.12 'de de görüldüğü üzere flotasyon sonrası Cu iyonları için beklenen değerlerden daha düşük değerler saptanıldığı görüldü. Bunun nedeni diğer metal iyonlarının ligandla kompleks oluşturma isteğinin daha fazla olabileceği üzerinde durulmaktadır. Periyodik tabloda aynı periyotta bulunan Cr, Mn, Fe ve Cu metal iyonları ;IV. periyottalar ve grup numaraları peşpeşe. Cr VIB, Mn VIIB, Fe VIIIB, Cu IB. Bu durumda soldan sağa giderken atom numaraları artarken, atom çapı küçülür. İyonlaşma enerjisi artar. Ametal özelliği artar dolayısıyla metal özelliği azalır. Elektron verme zorlaşır. HMA-HMDTC'ne göre daha seçici olduğundan ve bu yüzden yine aynı periyotta bulunan bakır 2. plana atıyor ve metal ligand kompleksi oluşmadığından ortamda bulunan bakır reaksiyona girmeden suyla atılıp gidiyor. Daha ilerki çalışmalarda bu konu üzerinde çalışmalar yoğunlaşacaktır.

Flotasyon sonunda beklenildiği gibi Fe ve Mn metal iyonları için zenginleştirme işleminin başarıyla gerçekleştiği Mn ve Fe çizelge 4.13 ve 4.14'de görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adato, N., 1993 “ Adsorption of Cu, Cd and Cr” , M:S: Tez, Boğaziçi Üniversitesi
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1998), Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- A.G. Hamza, A.B. Farag, T.A. Amireh; (December 1990) Analytical Sciences, Vol. 6, 889-891,
- Akçin, G.; 2002 “İyon Değiştiriciler” Ders Notları.
- Al-Layla, M.A., Ahmad, S., Middlebrooks, E.S., Water Supply Engineering Design, Second Edition, Mc-Graw Hill Inc., Singapore, 1989
- Amberjet, Ion Exchange Resins, Rohm-Haas Com. Philadelphia 1992
- American Public Health Association, (1989), Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 17th ed., Washington, DC:
- Ball J. W.; and Bassett R.L.; (2000), “Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric analysis.” Chemical Geology, 168:1-2:123-134
- Baykut Fikret, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1979 “Modern Genel Anorganik Kimya.”
- Baykut Fikret, Prof Dr. Adnan Aydın, Prof Dr. Sacide Baykut. İstanbul Üniversitesi Yayınları. [122-152], 1987 “Çevre Sorunları ve Koruması.
- Bhattacharyya, S., Das, H. R.; (1983), “Preparation and Properties of A New Polystyrene-based Chelating Resin Containing the o-Hydroxyaldoxime Group : Part I - Separation of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Magnesium(II) and Calcium(II).”
- Blake, D.M., Webb, J., Turchi, and Magrini, K., (1991), “Kinetic and Mechanistic Overview of TiO₂- Photocatalyzed Oxidation Reactions in Aqueous Solution” Solar Energy Materials, Vol. 24, p.p. 584-593
- Budavari, S., O’Neil, M.J., Smith, A. Ve Heckelman, P.E., (1989), The Merck index; An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biological, 11. Baskı, Merck&Co., Rahway, N.J., USA
- Chang, Y.; Jiang, S., (2001). “Determination of Chromium Species in Water Samples by Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Dynamic Reaction Cell-Mass Spectrometry.” J. Ana, Atomic Spec., 16(8), 858-862
- Chapman, D., (1996), Water Quality Assesments, A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Enviromental Monitoring, 2. Baskı, University Press, Cambridge, U.K. 80-82
- Comprehensive Inorganic Chemistry, Trotman, A.F., (1973), Pergamon, Oxford, UK. (<http://www.webelements.com/chromium-manganese/> internet sitesinden alınmıştır.
- Cundeva K, Stafilov T., Plavlovska G.; (2000), “Preconcentration and separation of iron in water by coflotation using lead(II) hexamethylenedithiocarbamate.” Spectrochim. Acta B, 55, 1081
- Cundeva K., Stafilov T., Plavlovska G.; (2000), “Flotation separation of cobalt and copper from fresh waters and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry.”

Microchem. J., 62, 165

Cundeva K., Stafilov T., Plavlovska G.; (2000), "Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2000,55:7:891-904

Cundeva K., Stafilov T., Plavlovska G.; (2000), "Flotation Preconcentration of Cobalt and Nickel by Lead(II) Hexamethylenedithiocarbamate." *Separation Science and Technology*, 35:16:2663:2677

Cundeva K., Stafilov T., Plavlovska G.; (2002), "ETAAS Method for Copper Determination in Fresh Waters Following Flotation Separation by Cobalt (III) Heptyldithiocarbamate and Cobalt(III) Hexamethylenedithiocarbamate." *Anal. Lett.*, 35:14:2347-2362.

DAS, S., Muneer, M., and Gopidas, K.R.; 1994 "Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants. Titanium Dioxide- Mediated Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons" *J.J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, Vol. 77, p.p.83-8

Dökmeci, İ., (1988) *Toksikoloji, Akut Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi*, Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul, 336-354

Figura Paul, Bruce McDuffie, *Analytical Chemistry*, Vol. 52, No:9, August, 1980

Gode F.; and Pehlivan E.; (2003), "A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials*, 100:1-3:231-243

Gölhan Mehmet, Sıtkı Doğan, Cilt I, [3-11], (1970), "Suların Arıtılması"

Harben, P.W., (1995), *The Industrial Mineral Handbook A Guide to Markets, Specifications and Priceo*, second edition, Industrial Minerals Division, Metal Bulletin, Great Britain.

Henden E., (1987), "Atomik Soğurma Spektroskopisi"

Hirata S.; Honda K.; Shikino O.; Maekawa N.; Aihara M.; (2000) "Determination of chromium(III) and total chromium in sea water by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry.

Horst, J.; Höll, W H.; (1997), "Description of Sorption Equilibria For Ions onto Activated Carbon Using The Surface Complexation Theory", *Water Science and Technology*, 35,7,287-294

Höll, W.H.; Lehto, J.; Streat, M.; Dale, J.; Greig, J.; Yli-Pentti, A., (1996), "Development of Advanced Ion Exchange Materials and Methods for the Removal of Toxic Metals from Metallurgical Waste Effluents", in *Proceedings of Conference on Separative techniques and Environment*, Lyon, France.

Hydes, David J. (1980), "Reduction of Matrix Effects with a Soluble Organic Acid in the Carbon Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt, Copper, and Manganese in Seawater." *Anal.Chem.* 52:6:959-963

Klinkhammer, Gary P. (1980), "Determination of Manganese in Seawater by Flameless Atomic Absorption Spectrometry after Pre-concentration with 8-Hydroxyquinoline in Chloroform." *Anal.Chem.* 52:1:117-120

Kocaoba, S., (1999), "Deri Atık Sularından Kromun Uzaklaştırılması ve Geri Kazanılması",

Doktora Tezi, (Tez Yöneticisi, Prof. Dr. Göksel Akçin)

Korkisch, J., (1989), CRC Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry

Lehto, J.; Harjula, R.; (1996), "Harmonization of Ion Exchange Nomenclature and Formulations, in Ion Exchange Developments and Applications", The Royal Society of Chemistry, 234.

Liberti, L., Millar, J.R., (1985) Fundamentals and Applications of Ion Exchange, (1985), Martinus Nijhoff Publishers, USA

Matthews, R.W., (1993), "Photocatalysis in Water Purification: Possibilities, Problem and Prospects" in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: in Ollis, D.F.; and Al-Ekabi, H. (Editors), Elsevier Science Publishers, p.p. 121-138

Mc Kee, J.E., ve Wolf, H.W., (1972), "Water Quality Criteria", California State Water Resources Control Board. Publication No:3-A, California, USA.

Nagosa, Yukio, Kawabe, Hiroki, Bond, Alan M. (1991), "Separation and simultaneous determination of aluminium, iron, and manganese in natural water samples by using high-performance liquid chromatography with spectrophotometric and electrochemical detection." *Anal.Chem.*, 63:1:28-33

Nakayama, Eichihiro, Isshiki, Kenji, Sohrin, Yoshiki, Karatani, Hajime, (1989), "Automated Determination of Manganese in Seawater by Electrolytic Concentration and Chemiluminescence Detection." *Analytical Chem.* 61:13:1392-1396

Ollis D.F., (1985), "Contaminant Degradation in Water" *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19 (No: 6), p.p. 480-484

Owens L.D., (1985), Practical Principles of Ion Exchange Water Treatment, Toll Dakss Publishing, Inc.

Pavlovska, Gorica, Stafilov, Trajce, Cundeva Katarina, (1998), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361(2), 213-216,

Petruzelli, D.; Tiravanta, G.; Liberti, L.; Passino, R.; (1990), "Specific Resins for Metal Ion Separation . The Cr(III), Fe(III), Al(III) System", Elsevier Sci. Pub., London.

Petruzelli, D.; Alberga, L.; Passino, R.; Santori, M.; Tiravanti, G., (1992), "Exhaustion-Regeneration Behaviour of Carboxylic Resins. The Cr(III), Fe(III), Al(III) System." *Reactive Polymers*, 18,95-105

Pesavento M.; Biesuz R.; Baffi F.; and Gnecco C.; (1999), "Determination of metal ions concentration and speciation in seawater by titration with an iminodiacetic resin."

Rengaraj S.; Yeon K.; and Moon S.-H.; (2001) " Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins." *Journal of Hazardous Materials* , 87:1-3:273-287

Resing, Joseph A., Mottl, Michael J. (1992), "Determination of Manganese in Seawater Using Flow Injection Analysis with On-Line Preconcentration and Spectrophotometric Detection." *Anal.Chem.* 64:22:2682-2687

Rohm and Haas (1988), Techniques of Ion Exchange.

Shen, L. H., Yeh, S. J., Lo, J. M. (1980), "Determination of Extraction Constant for Lead(II),

Zinc(II), Thallium(I), and Manganese(II) Dithiocarbamates by a Two-Step Extraction Method.” *Anal.Chem.*, 52:12:1882-1885

Stobbaerts, R. F. J., Deelstra, H. A. (1989), “Influence of Several Factors on the Determination of Manganese Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Bull. Soc. Chim .Belg.* 98:8:513-522

Türk Standartları Enstitüsü, İçme Suları, TS 266, (1984).

Türk Tabipler Birliği, 1998

Türker, A.R.; Bağ, H. And Erdoğan, B, (1997), “Mangan ve çinkonun Amborsorb 572’de zenginleşme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini.” *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357:351-353

U.S. Environmental Protection Agency, (1998), Toxicology Review of Hexavalent Chromium, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.

Uyar, T., (1995), Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar, Altıncı baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 82-864

Ün, R., (1968), Metal Kimya Dersleri: Metaller, Alaşımlar ve Bileşikleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 1335, şirket Mürettibiye Basımevi, İstanbul.

Vaorama K., and Lehto Jukka, (2002), “Removal of metals and ions from drinking water by ion exchange . (Mn, An, Ca)

Zaqaniaris E.J.; (1974), “Review of Ion Exchange Resins”, European Laboratories Rohm and Haas, Valbonne.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 17.04.1977
Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1995 Özel Moda Lisesi

Lisans 1996-2000 Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fak.
Kimya Öğretmenliği Bölümü

Yüksek Lisans 2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2000-2002
2002 -2003

Aydın Örme San ve Tic. A.Ş
YTÜ Fen B. Enstitüsü Analitik Kimya Asistanı

