

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DERİ FABRİKALARINDA SULU ORTAMDAN  
KROMUN UZAKLAŞTIRILMASI**

Kimyager Walid AMİN

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında  
Hazırlanan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Göksel AKÇİN, (YTÜ)

Prof. Dr. Ülker BEKER

Prof. Dr. Hüseyin AFSAR

**İSTANBUL, 2004**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Örnek Bir Tesis: İstanbul Organize Deri Sanayi Bölgesi Atık Su Geri Kazanımı ve Krom İyileştirme Tesisi .....	2
1.1.1 Genel Bilgiler .....	2
1.1.2 Influent (Giren Suyun) Karakteristiği.....	2
1.1.3 İyileştirilmiş Suyun Karakteristikleri .....	3
1.1.4 Arıtma Sistemleri.....	4
1.1.4.1 Fiziksel Arıtma .....	4
1.1.4.1.1 Büyük Partiküllerin Ayrılması.....	4
1.1.4.1.2 Homojenleştirme Havuzları.....	4
1.1.4.1.3 Krom Homojenleştirme Havuzları .....	5
1.1.4.2 Kimyasal Arıtma.....	5
1.1.4.2.1 Sülfid Oksidasyonu (Katalitik Oksidasyon).....	5
1.1.4.2.2 Kromun Çöktürülmesi .....	5
1.1.4.2.3 Kromun İyileştirilmesi.....	5
1.1.4.3 Biyolojik İyileştirme.....	5
1.1.4.4 Çamur Sistemi .....	5
1.1.4.4.1 Çamur Havuzu.....	5
1.1.4.4.2 Yoğunlaştırıcılar .....	5
1.1.4.4.3 Çamur Suyunun Uzaklaştırılması .....	6
1.1.5. Biyolojik Arıtma.....	6
1.1.5.1 Havalandırma Havuzları ve Çamur Ünitesi.....	6
1.1.5.2 Son Çöktürme Havuzu.....	6
1.1.6. Laboratuvar.....	6
2 GENEL BİLGİ .....	7
2.1 Çalışılan Kalsiyum ve Krom Hakkında Bilgi.....	7
2.1.1 Kalsiyum.....	7
2.1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	7
2.1.1.2 Bulunuşu .....	7
2.1.1.3 Biyolojisi.....	8
2.1.1.4 Element .....	8

2.1.2	Krom .....	8
2.1.2.1	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.1.2.2	Bulunuşu .....	9
2.1.2.3	Su Kalite Kriterleri.....	9
2.1.2.4	Bileşikleri.....	10
2.1.2.5	Kullanım Alanları .....	10
2.1.2.6	Kromun Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu.....	11
2.1.2.7	Kromun Canlılar Üzerine Etkisi .....	11
2.1.2.8	Biyolojisi.....	12
2.1.2.9	Element .....	13
2.2.	Kalsiyum ve Kromun Tayin Yöntemleri .....	13
2.2.1	Kalsiyum.....	13
2.2.1.1	Calcon Carboxylic Asit İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon .....	14
2.2.1.2	Puffer Tabletleri Kullanarak Yapılan Titrasyon .....	15
2.2.1.3	Mureksid İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon.....	16
2.2.1.4	(Mureksid+Naphtol Green B) İndikatörü ile Yapılan Direkt Titrasyon .....	17
2.2.1.5	Ftaleinpurpur İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon .....	17
2.2.1.6	Alaşımelerde Kalsiyum Tayini .....	18
2.2.1.7	Kalsiyumun Stronsiyum Mevcudiyetindeki Tayini .....	21
2.2.1.8	Kurşun, Magnezyum, Demir, Alüminyum ve Diğer Katyonlar Yanında Kalsiyum Tayini .....	22
2.2.1.9	Bazı Kalsiyum Mineral Numunelerindeki Endirekt Olarak Kısa CaO Tayinleri .....	22
2.2.1.10	Kalsiyum İyonunun Tayini .....	23
2.2.1.10.1	Kalitatif Tayini.....	23
2.2.1.10.2	Kantitatif Tayini.....	23
2.2.1.10.2.1	Volumetrik Metot .....	24
2.2.1.10.2.2	Komplekson (III) ile Titrimetrik Tayin .....	24
2.2.1.10.2.3	Gravimetrik Metot .....	25
2.2.2	Krom .....	25
3	KONU HAKKINDA ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....	27
3.1	Değişik pH Değerlerinde Ağır Metallerin Parametrik Pamping Yöntemi Kullanılarak Ayrılması, I.Bölüm: İkili Sistemlerde Katyon Değiştiricilerin Uygulamaları .....	27
3.2	Atıksulardan Altı Değerlikli Kromun Tanen Jel Partikülleri ile Taşınması ve İyileştirme Sistemi .....	27
3.3	Kromun Su ve Atıksulardan İyon Değiştirici Reçine ile Uzaklaştırılması .....	28
3.4	Atıksu ve Kaplama Banyolarındaki Hekzavalent Kromun Belirlenmesi İçin Spektrofotometrik Yöntem Uygulaması.....	30
3.5	Krom(III) ve Krom (VI)'nın Spektrofotometrik Olarak Ardı Ardına Tayini....	31
3.6	DPC, FAAS ve ETAAS Tekniklerinin Karşılaştırılması.....	32
4	DENEYSEL KISIM .....	33
4.1	Kullanılan Kimyasal ve Maddeler .....	33
4.1.1	Kimyasal Maddeler .....	33
4.1.2	Cihazlar .....	33
4.2	Deri Atıksu Sentetik Çamuru Bileşenleri .....	33
4.2.1	1. Sentetik Çamur Örneğinin Hazırlanması .....	33
4.2.2	2. Sentetik Çamur Örneğinin Hazırlanması .....	34

4.3	Denemeler.....	34
4.3.1	1. Yöntem.....	34
4.3.1.1	1. Sentetik Çamur Örneğinin Çözeltilerinin Hazırlanması.....	35
4.3.1.2	2. Sentetik Çamur Örneğinin Çözeltilerinin Hazırlanması.....	35
4.3.1.3	Krom Miktarının Tayin Edilmesi.....	36
4.3.1.4	Kalsiyum Miktarının Tayin Edilmesi.....	36
4.3.2	2. Yöntem.....	43
4.3.2.1	Standart Çözelti Hazırlanması.....	43
4.3.2.2	6 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Hazırlanması.....	43
4.3.2.3	Difenil Karbazid Çözeltisinin Hazırlanması.....	44
4.3.2.4	Standart Eğrinin Oluşturulması.....	44
4.3.2.5	Sentetik Çamur Örneklerinin Hazırlanması.....	44
4.3.2.5.1	1. Sentetik Çamur Örneği.....	44
4.3.2.5.1.1	Metodun Uygulanması.....	44
4.3.2.5.1.2	Krom Tayini.....	45
4.3.2.5.1.3	Kalsiyum Tayini.....	45
4.3.2.5.2	2. Sentetik Çamur Örneği.....	45
4.3.2.5.2.1	Metodun Uygulanması.....	45
4.3.2.5.2.2	Krom Tayini.....	46
4.3.2.5.2.3	Kalsiyum Tayini.....	46
4.3.3	3. Yöntem.....	46
4.3.3.1	Sentetik Çamur Örneklerinin Hazırlanması.....	46
4.3.3.1.1	Metodun Uygulanması.....	46
4.3.3.1.2	Krom Tayini.....	47
4.3.3.1.3	Kalsiyum Tayini.....	47
4	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	49
	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ.....	53

## **KISALTMA LİSTESİ**

ASV	Adsorptiv Stripping Voltametri
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
DBS	Dibromosüksinimid
DPC	1,5-Difenil Karbazid
EDTA	Etilen Daimin Tetraasetik Asit
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ICP-AAS	İndüktif Coupled Plazma-Atomik Emisyon Spektrofotometrisi
MINAS	Ulusal Minimal Standart
NIOSH	Kore Ulusal Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü
PLC	Programlanabilir Mantıksal Bilgisayar
RSD	Relatif Standart Sapma
SIA	Ardı Ardına Enjeksiyon Sistemi



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	1. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi.....	37
Şekil 4.2	1. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi.....	37
Şekil 4.3	1. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği .....	37
Şekil 4.4	1. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği .....	38
Şekil 4.5	1. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi .....	38
Şekil 4.6	1. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi .....	38
Şekil 4.7	1. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği.....	39
Şekil 4.8	1. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği.....	39
Şekil 4.9	2. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi.....	40
Şekil 4.10	2. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi.....	40
Şekil 4.11	2. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği .....	41
Şekil 4.12	2. Sentetik çamur örneğinin (suda yıkanmış) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği .....	41
Şekil 4.13	2. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi .....	41
Şekil 4.14	2. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi .....	42
Şekil 4.15	2. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği.....	42
Şekil 4.16	2. Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte yıkanmış) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği.....	42
Şekil 4.17	Standart eğri grafiği .....	44

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1	Toplam atıksu miktarı ve karakteristikleri .....	3
Çizelge 1.2	Farklı grup atıksuların karakteristikleri ve miktarları .....	3
Çizelge 1.3	İyileştirilmiş suyun karakteristikleri .....	3
Çizelge 4.1	1. Sentetik kuru çamur örneği (suda yıkanmış) .....	36
Çizelge 4.2	1. Sentetik kuru çamur örneği (seyreltik asitte yıkanmış) .....	36
Çizelge 4.3	2. Sentetik kuru çamur örneği (suda yıkanmış) .....	39
Çizelge 4.4	2. Sentetik kuru çamur örneği (seyreltik asitte yıkanmış) .....	40
Çizelge 4.5	UV spektrofotometresinde okunan absorbans değerleri .....	44
Çizelge 4.6	2. Yöntem ile yapılmış olan 1. sentetik çamur örneklerinden elde edilen değerler .....	45
Çizelge 4.7	2. Yöntem ile yapılmış olan 2. sentetik çamur örneklerinden elde edilen değerler .....	46
Çizelge 4.8	3. Yöntem ile yapılmış olan 1. ve 2. sentetik çamur örneklerinden elde edilen değerler .....	48



## ÖNSÖZ

Çalışmamı yönlendiren her aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, deneyimlerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım. Gerek laboratuvar gerekse araştırma çalışmalarında bana tüm gücü ile destek veren hocalarım Sayın Yrd.Doç.Dr. Sevgi KOCAOBA ve Sayın Dr. Gülten ÇETİN'e sonsuz saygı ve teşekkürü bir borç bilirim.



## ÖZET

Bu çalışmada, deri fabrikaları atık sularında bulunan krom ve kalsiyum tayini ve uzaklaştırılması araştırılmaktadır. Yapılan çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır.

- Atomik absorpsiyon spektrometre ile krom tayini
- Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre (UV-VIS spektrofotometre) ile krom tayini
- İyon değiştirici reçinelerle kromun tayini ve geri kazanımı. Kullanılan reçine, kuvvetli katyonik olan Amberjet 1200 Na'dur.

Kalsiyum tayini etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) ile titrimetrik olarak yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Krom, Kalsiyum, Reęine



## **ABSTRACT**

In this study, removal and determination of chromium and calcium from tannery wastewaters. This study was consisted of 3 different main parts.

- Determination of chromium by atomic absorption spectrometry.
- Determination of total chromium by flame atomic absorption spectrophotometry (UV-VIS spectrophotometry).
- Removal and determination of chromium by ion Exchange resins. The chosen resin was, a strong cationic Amberjet 1200 Na.

Determination of calcium at 3 parts was by ethylen diamine tetraacetic acid (EDTA).

**Keywords:** Atomic Absorption Spectrometry, Chromium, Calcium, Resin.



## 1 GİRİŞ

Krom çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan çevresel olarak önemli bir metaldir. Krom bileşikleri doğal sularda başlıca elektrokaplama ve tabaklama endüstrilerinden, boyama, beyazlatıcı kullanılan yıkama bölgelerinden ve su ile soğutma kulelerinden karışmaktadır. Ayrıca içme suyu dağıtım sistemlerine su borularındaki korozyon önleyicilerden karışmaktadır. Krom en yaygın kullanılan tabaklama ajanıdır. Üretilen derinin yaklaşık % 90'ı krom kullanılarak tabaklanır. Toksikitesi nedeni ile çevresel örneklerdeki kromun eser miktarlarının belirlenmesi önem taşımaktadır. Doğal sularda bulunan kromun başlıca oksidasyon basamakları krom (III) ve krom (VI) biyolojik, jeokimyasal ve toksik özellikleri açısından önemli ölçüde farklıdır. Düşük konsantrasyon aralıklarında krom (III) memelilerde glukoz, lipid ve protein metabolizmasının yürütülmesi için gerekli görülürken, krom (VI)'nın insanlar üzerinde toksik etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Krom (VI), krom kaplama tesislerinde çalışanlar için ciddi bir sağlık tehlikesi olarak görülmektedir ve çeşitli kanser hastalıkları için bir kaynak oluşturmaktadır.

Brezilya'da çevre koruma kanunlarına göre çevreye karışacak atıklardaki toplam krom miktarı 0.5 mg/L'yi geçmemelidir. Evlerde kullanılacak sulardaki krom (III) ve krom (VI) miktarı sırası ile 0.5 ve 50 µg/L olarak sınırlandırılmıştır. Bu nedenle toplam kromun belirlenmesi yararlı olmaktadır, buradan bir krom türü belirlenip çıkarılarak diğerinin miktarı hesaplanabilir.

Yukarıda anlatılanların ışığı altında kromun eser miktarlarda belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Analit element ayırımı ve ön konsantrasyon gibi örneğin ön hazırlık teknikleri kirlenme olasılığı, zaman kaybettiren ön işlemler ve ek kimyasallara gereksinim gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Bu yüzden yeterince duyarlıysa toplam elementin direkt olarak belirlendiği yöntemler tercih edilmektedir. Sıvı örneklerdeki eser miktardaki toplam kromun belirlenebilmesi için 1,5-difenil karbazid ile gerçekleştirilen spektrofotometrik yöntem (DPC), alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS), indüktif coupled plazma-atomik emisyon spektrofotometrisi (ICP-AES), adsorptiv stripping voltametri (ASV) ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak deri tabaklaması atıksularındaki toplam krom miktarının belirlenmesi için sadece kolorimetrik yöntem (DPC) bildirilmiştir.

Krom (VI)'nın DPC ile reaksiyonu Kanada, Amerika ve Brezilya'da resmi olarak toplam krom ve krom (VI) belirlenmesi için kullanılmaktadır.

ETAAS, bugün farklı örneklerdeki kromun belirlenmesi için en popüler tekniktir. ETAAS ile idrar, insan serumu, kıl gibi biyolojik materyallerdeki, toz ve sıvı süt örneklerindeki, deniz suyu, göl, nehir suları gibi doğal sulardaki, nehir sedimentleri, kanalizasyon çamurları, bitki yaprakları, zeytin yağı, bakır klorür örneklerindeki ve toprağın nitrik asit çözeltisindeki krom belirlenmektedir (Monterio ve arkadaşları 2002).

## **1.1 Örnek Bir Tesis : İstanbul Organize Deri Sanayi Bölgesi Atık Su Geri Kazanımı ve Krom İyileştirme Tesisi**

### **1.1.1 Genel Bilgiler**

Atık suyun geri kazanımı ve krom iyileştirme tesisi, yaklaşık 500 yıldır İstanbul – Kazlıçeşme’de faaliyet gösteren İstanbul organize deri sanayi bölgesinin bir projesidir.

Tesis İstanbul Organize Deri Sanayicileri Birliğinin üyeleri tarafından kurulmuş olan “İstanbul Arıtma Tesisleri İşletmesi ve Destek Hizmetleri A.Ş.” tarafından işletilmektedir.

20 kişilik bir teknik kadroya sahiptir ve bunlar 3 vardiyada çalışmaktadırlar. Tesis dünyadaki en büyük deri atıksuyu iyileştirme tesislerinden biridir.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma basamaklarının hepsi tesis içinde yapılmaktadır ve kullanılan cihazlar modern bir konsepte tasarlanmıştır.

Tüm bu sistem ve kimyasal dozajlar otomatik olarak PLC1 sistemi ile kontrol edilmektedir. PLC sistemi ana kumanda merkezindeki merkezi sisteme bağlı 4 farklı ana ünite içermektedir.

### **1.1.2 Influent (Giren Suyun) Karakteristiği**

Tesise gelen atık su 3 gruba ayrılabilir:

- Genel atığı
- Sülfid atığı
- Krom atığı

Her bir fabrikanın çıkışı 3 farklı kanalla toplanmaktadır. Tüm fabrikalar, çeşitli prosesler sonucu oluşan atıksularını boru hattı ile tesise vermek zorundadırlar.

Bu üç grup toplam atıksuyun karakteristikleri ve miktarları Çizelge 1.1’de verildiği gibidir.

---

<sup>1</sup> PLC : Programlanabilir mantıksal bilgisayar

Çizelge 1.1. Toplam atıksu miktarı ve karakteristikleri

Toplam Atıksu	
Günlük akış	36000 m <sup>3</sup>
COD (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	200 ton/gün
BOD <sub>5</sub> (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)	65 ton/gün
S.S. (Süspande Katı)	72 ton/gün
S <sup>2-</sup> (Sülfid)	2.16 ton / gün
Cr <sup>3+</sup> (üç değerlikli krom)	3.0 ton/ gün
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NH <sub>3</sub> -N (Azot)	6.25 ton/gün
NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tuzlar)	100 ton/ gün

Her bir grup atıksuyun karakteristiği ve miktarı Çizelge 1.2'deki gibidir.

Çizelge 1.2. Farklı grup atıksuların karakteristikleri ve miktarları

Parametreler	ATIKSU GRUPLARI		
	Genel Atıklar	Sülfid Atığı	Krom Atığı
Günlük akış	30500 m <sup>3</sup>	5000 m <sup>3</sup>	500 m <sup>3</sup>
pH	~7	10-13.5	3-4
Krom (Cr <sup>3+</sup> )	1.5 ton/gün	-	3 ton/gün
Sülfid (S <sup>2-</sup> )	0.3 ton/gün	2.16 ton/gün	-

### 1.1.3 İyileştirilmiş Suyun Karakteristikleri

İyileştirilmiş suyun karakteristik değerleri Çizelge 1.3'deki gibidir.

Çizelge 1.3. İyileştirilmiş Suyun Karakteristikleri

Parametreler	Değerler
Sıcaklık	30 °C
pH	6.5-9.0
S.S. (Süspande Katı)	< 60 mg/L
Cr <sup>3+</sup> (üç değerlikli krom)	4 mg/L
Cr <sup>6+</sup> (altı değerlikli krom)	0.5 mg/L
S <sup>2-</sup> (Sülfid)	2 mg/L
COD (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	% 80 Taşınabilir
BOD <sub>5</sub> (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)	% 90 Taşınabilir

### 1.1.4 Arıtma Sistemleri

Arıtma sistemleri 4 ana üniteden oluşmaktadır.

- Fiziksel Arıtma
- Kimyasal Arıtma
- Biyolojik Arıtma
- Çamur Sistemi

#### 1.1.4.1 Fiziksel Arıtma

Karakteristiğine göre gruplara ayrılmış atıksuyu fiziksel arıtma üniteleri aşağıda açıklanmaktadır.

##### 1.1.4.1.1 Büyük Partiküllerin Ayrılması

###### ***Genel Atıksu Hattı (Kanalı):***

Genel atıksu hattı ile tesise gelen atıksu kaba elek kısmına gelir, 3 mm den büyük olan partiküller alıkonur ve katı atık toplama bölgesine götürülür.

Elekten geçen atık su kum ve gres (yağ) kapanına gelir. Kum ve diğer büyük partiküller havuzun (kabın) dibinde çöktürülür, gres hava ile yüzdürülür ve yüzeyde toplanır. Kum ve gres ayrı ayrı toplanır. Kum ve gres havuzundan geçen su homojenleştirme havuzuna gelir.

###### ***Sülfid Atıksu Hattı (Kanalı):***

Genel atık su hattında gerçekleştirilmiş işlemler, bu hattan gelen atık su için de aynen uygulanır. Bununla birlikte, kum ve gres tuzaklarından sonra sülfid kanalından gelen atık su "Sülfid Oksidasyon Havuzlarına" gelir.

###### ***Krom Atıksu Hattı (Kanalı):***

Genel atık su hattında gerçekleştirilmiş işlemler, krom kanalından gelen atık su için de aynen uygulanır (1 mm büyüklüğündeki partiküller de elekte alıkonur). Kum ve gres tuzaklarından sonra krom kanalından gelen atık su "Krom Homojenleştirme Havuzlarına" gelir.

##### 1.1.4.1.2 Homojenleştirme Havuzları

Homojenleştirme havuzları her biri 9000 m<sup>3</sup>'lük kapasiteye sahip iki havuzdan oluşmaktadır. Farklı karakteristiklere sahip atıksular bu havuzlara gelmekte ve homojenleştirilerek tesise geri dönmektedir. Kireç, demir klorür ve köpük oluşmayı engelleyici üniteler havuzda yer almaktadır. Karıştırma hava ile sağlanmaktadır.

### 1.1.4.1.3 Krom Homojenleştirme Havuzları

Krom homojenleştirme havuzları 1000 m<sup>3</sup>'lük kapasiteye sahiptir. Karıştırma karıştırıcılarla sağlanmaktadır.

### 1.1.4.2 Kimyasal Arıtma

#### 1.1.4.2.1 Sülfat Oksidasyonu (Katalitik Oksidasyon)

Oksidasyon havuzlarında sülfat zararsız olan tiyosülfat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) formuna yükseltgenmektedir. Mangan sülfat katalizör olarak kullanılmaktadır.

#### 1.1.4.2.2 Kromun Çöktürülmesi

Kromun krom hidroksit şeklinde çöktürülmesi için krom atığının pH değeri, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesiyle 8.2-8.5'e yükseltilir ve krom hidroksit çöker.

#### 1.1.4.2.3 Kromun İyileştirilmesi

Krom Havuzunun dibinde çöktürülmüş çamur şeklindeki krom 2 filtreden oluşmuş ve gelen örneğin suyunu uzaklaştıran bir üniteye gönderilir. Günlük olarak 6 ton krom işlenir. %35 kurulukta çamur ayrılır ve krom iyileştirme tanklarına gönderilir ve burada sülfirik asitle karıştırılır. Sodyum karbonat eklenerek bazlık derecesi ayarlanır, üretilmiş sıvı haldeki bazik krom sülfat toplanır.

### 1.1.4.3 Biyolojik İyileştirme

- Havalandırma Havuzları ve Çamur Ünitesine Dönüş
- Son Çöktürme Havuzları

### 1.1.4.4 Çamur Sistemi

#### 1.1.4.4.1 Çamur Havuzu

Bu havuzda birincil ve ikincil çamur, birinci düzenleme havuzlarından ayrılır ve havalandırma havuzlarında karıştırılır ve şartlandırılmak üzere kireç eklenir.

#### 1.1.4.4.2 Yoğunlaştırıcılar

Bu havuzlarda çamur yoğunlaştırılır ve oluşan çamur sisteme verilir.

#### 1.1.4.4.3 Çamurun Suyunun Uzaklaştırılması

6 katlı filtre kullanılarak çamur % 22-25 kuruluğa kadar suyu giderilir. Bir günlük çamur üretim kapasitesi 320 tondur.

#### 1.1.5 Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma atıksu içindeki kimyasal maddelerin küçük miktarlarını ve çözünmüş organik maddeleri ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. İki kısımdan oluşur.

- Havalandırma Havuzları ve Çamur Ünitesi
- Son Çöktürme Havuzları

##### 1.1.5.1 Havalandırma Havuzları Ve Çamur Ünitesi

Düşük hızda havalandırma havuzları ve aktifleştirilmiş çamur prosesi kullanılmaktadır. İki havalandırma havuzu vardır her biri 55 m çapında ve 12 m derinlikte, 27500 m<sup>3</sup> hacimdedir ve 3 kısımdan oluşmuştur. Havuzların derin yapılması işlem kolaylığı ve enerji tasarrufu sağlar. Havalandırma havuzlarında oksijen gereksinimi 4 turbo hava üfleyici ile sağlanmaktadır. Hava üfleyiciler 15.400 Nm<sup>3</sup>/saat kapasiteye sahiptirler. Her bir havuzun 6 noktasında yer alan oksijen metre ile sürekli oksijen ölçümü yapılmakta ve gerekli miktardaki oksijen turbo üfleyiciler tarafından oluşturulmaktadır. Hidrolik alıkonma zamanı maksimum tesis kapasitesinde 1.5 gündür. Havalandırma havuzlarındaki fosfor ihtiyacını karşılamak üzere H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dozaj ünitesi yer almaktadır.

##### 1.1.5.2 Son Çöktürme Havuzu

44 m çapında iki tane son çöktürme havuzu vardır. Havuzun dibindeki çamur vakum sistemi ile emilir ve çamurun alıkonmasını keskinleştirir.

#### 1.1.6 Laboratuvar

Tesisin içinde ve dışında yer alan otomatik örnek alma cihazları ile 24 saat boyunca kompozit örnek alınmaktadır. Böylece tesisin önemli noktalarından örnekler alınarak analizler ve testler düzenli bir şekilde yapılmaktadır.

İstanbul Organize Deri Sanayi bölgesi atık su kazanımı ve krom iyileştirme tesisinin de verilerinden görüldüğü gibi çok fazla krom endüstriyel atık olarak çıkmaktadır. Kromun geri kazanımındaki karşılaşılan en büyük problemlerden biri kalsiyum ve kromun birbirinden ayrılması güçlüğüdür. Bu çalışmada da kalsiyum ve kromun birbirinden ayrılması üzerine çeşitli metodlar denenmektedir.

## 2 GENEL BİLGİ

### 2.1 Çalışılan Kalsiyum ve Krom Hakkında Bilgi

#### 2.1.1 Kalsiyum

##### 2.1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sembolü	: Ca
Atom Numarası	: 20
Atom Ağırlığı	: 40.078
Yoğunluğu	: 1.54 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	: 851°C
Kaynama Noktası	: 1439°C
Yükseltgenme derecesi	: +2
Elektronları	: 2, 8, 8, 2
İzotopları	: 40 (% 96.98); 42 (% 0.64); 43 (% 0.15); 44 (% 2.07); 46 (% 0.003); 48 (% 0.185)
Elektron düzeni	: [Ar 4s <sup>2</sup> ]
Elektronegativite	: 1.0

##### 2.1.1.2 Bulunuşu

Kalsiyum doğada serbest element olarak bulunmaz. Asıl bulunuş şekli kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>), yani kireç taşı veya mermerdir. Bundan başka kalsiyum, dolomit (CaCO<sub>3</sub> MgCO<sub>3</sub>) ve jips (CaSO<sub>4</sub>), yani alçı taşı halinde ve ayrıca silikat taşlarında % 1-10 Ca iyonu içeren kalsiyum silikatlar şeklinde de bulunur. Saf CaCO<sub>3</sub> (mermer, tebeşir) beyazdır. Bu cismin bazen sarı renkte oluşu yapısında demir bileşiklerinin bulunmasından ileri gelir. CaCO<sub>3</sub> kalsit denilen saydam kristaller şeklinde de bulunur, bu cisim çifte kırılma özelliği gösterir, yani üzerine düşen ışık demetini birbirine dikey iki düzlemde, polarizlenmiş ve kırılma açıları farklı olan iki ışık demetine böler. Polarizlenmiş ışığın titreşim düzleminin çevriliş miktarını ölçmekte kullanılan Nikol prizmaları genellikle kalsit kristallerinden kesilmek suretiyle yapılır.

Metalik kalsiyumun taze kesilmiş yüzeyi beyaz, parlak ve gümüş gibidir. Kırılmış yüzeyi çelikten daha parlaktır. Havada ve özellikle nemli havada mavimsi-gri renkli bir oksit tabakası ile kaplanır ki, metali daha ileri etkilerden korur. Erimiş halde iken çok kolay okside olduğundan, döküme elverişli değildir, fakat protektif eriticiler kullanılarak eritilip dökülebilir

ve mekanik olarak da şekillendirilebilir. Sodyum aksine olarak, tehlikesizce ele alınabilir. Ticari olarak tane, rende ve çubuk formlarında satılmaktadır (Ün, 1968).

### 2.1.1.3 Biyolojisi

$Ca^{2+}$ 'nin büyük bir biyolojik önemi vardır. Kemiklerimizin büyük bir kısmı kalsiyum tuzlarından [ $Ca_3(PO_4)_2$  ve  $CaCO_3$  ile % 1 kadar kalsiyum sitratdan] oluşur. Kanımızda da 100 mL de 10 mg kadar kalsiyum iyonları vardır. Bunların konsantrasyonu vücut tarafından tamamen sabit tutulur. Kandaki kalsiyum miktarında ufak bir değişiklikler olacak olursa, mesela bu, 100 mL'de 7 mg'a incek olursa ağır hastalıklar meydana gelir veya bu azalış ağır hastalıklarda ortaya çıkar. İçme suyu ve besinlerdeki kalsiyum miktarı az olursa kemikler iyi büyüyemezler. Diğer bir kalsiyum bileşiği olan  $CaF_2$ 'de az miktarda dişlerin minesinde bulunur. Kalsiyum tuzları kan dindirici ve diüretik olarak etki yaparlar; alerjilerde ve tüberkülozda da kalsiyum, kalsiyum glukonat halinde enjekte edilerek kullanılır.

### 2.1.1.4 Element

Kalsiyum metali eritilmiş bulunan halojenürünün elektrolizi ile elde edilir. Bu element havaya ve suya karşı dayanıksızdır; fakat alkali metallerine nazaran daha dayanıklıdır. Kalsiyum metalinin teknikte kullanılışı azdır.

### 2.1.2 Krom

#### 2.1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sembolü	: Cr
Kromum diğer isimleri	: Chrome, khroma ve frencktir
Renk	: Mavimsi beyaz parlak renkli bir metal
Atom Numarası	: 24
Atom Ağırlığı	: 51.996
Atom Hacmi	: 7.23
Özgül Ağırlığı	: 7.19 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	: 1907 °C
Kaynama Noktası	: 2671 °C
Yükseltgenme derecesi	: 2+, 3+, 6+
Elektron Düzeni	: [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Elektronegativite	: 1.6

Elektrik iletkenliđi	: 12
Elektronları	: 2, 8, 12, 2
İzotopları	: 50 (% 4.4); 52 (% 83.78); 53 (% 9.43); 54 (% 2.3)
Kristal Yapısı	: İki kristal biçimi vardır; gövde merkezli kubik(alfa) ve yakın birleşmiş heksagonaldır.

Standart oksidasyon potansiyeli : 0.74 V (Uyar,1995).

**Bulunduğu Yer** : Periyodik tablonun 4. periyot VI B grubunda yer alan kimyasal element, yer kabuğundaki 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. (FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).Yüksek tenörlü cevherleri yaklaşık, %42-56 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10-26 FeO ile değişen miktarlarda MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>3</sub> içerir.

**Aktiviteleri** : Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>,e hızla okside olmasına karşılık Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>3+</sup>,ya yavaş indirgenir. Cr<sup>3+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub> veya Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formuna hidroliz olurlar. Uçuculuđu önemsizdir. Organik maddeler üzerinde adsorpsiyon biyolojik birikime sebebiyet verir. Metal normal sıcaklıklarda deniz suyuyla ve nemli ya da kuru havayla tepkimeye girmez. Krom oda sıcaklığında seyreltik HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde yavaş çözünür, buna karşılık dumanlı HNO<sub>3</sub> 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 getiriler (Ün,1968; Budavari vd., 1989).

### 2.1.2.2 Bulunuđu

1797'de Vauquelin tarafından keşfedilen krom doğada demir oksitle beraber kromit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.FeO) minerali halinde ve PbCrO<sub>4</sub> şeklinde bulunur.

### 2.1.2.3 Su Kalite Kriterleri

İnsan sağlığı için, Cr<sup>3+</sup>,e izin verilen konsantrasyon : 170 µg/L, Cr<sup>6+</sup>,ya izin verilen konsantrasyon: 50 µg/L dir.

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

Krom doğal sulara çok nadiren bulunur. Yüzeysel sularındaki konsantrasyonu genellikle 0.010 mg/L'den daha azdır. Deniz suyunda, diğer elementler arasında yer alır ve genellikle 0.0001 mg/L konsantrasyonunun oldukça altındadır. Krom doğada en yaygın olarak Krom 3+ şeklinde bulunur.

#### **2.1.2.4 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 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 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 (U.S. Environmental Protection Agency, 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 çözücülerde çok çözünürler. Krom 6+ değerlikli tuzlarından potasyum, sodyum ve amonyum tuzları suda çözünür.

#### **2.1.2.5 Kullanım Alanları**

Kroma endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Krom, atmosfer korozyonuna, kimi kimyasal etkenlere, yükseltgenmeye, 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, 1993). Ayrıca, ısı değiştiricilerin korozyon inhibitörü olarak soğutma sularında pompaları korumada, metalürjide 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.

#### **2.1.2.6 Kromun Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu**

Krom sulu sistemler içinde hem krom 3+ değerli hem de krom 6+ değerli iyon halinde bulunur. Başlıca endüstriyel atıklar içinde mevcut olan altı değerlikli krom özellikle kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ve bikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) halinde bulunmaktadır. Krom bileşikleri soğutma suyuna korozyonu önlemek amacı ile ilave edilirler. Ayrıca mürekkeplerin, boyar maddelerin ve boya pigmentlerinin imalatında, krom dibağlanması, alüminyumun elektrolitik oksitlenmesi ve diğer metallerin temizlenmesi, kaplanması ve elektrolitik kaplanması işlemlerinde kullanılmaktadır.

#### **2.1.2.7 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 içme suyunu içebildiğini göstermiştir.

##### *B) Balık ve sudaki diğer canlı hayat*

Krom tuzlarının su canlıları üzerine olan zehirliliği, maddelerin türü, sıcaklık, ortamın pH'ı, kromun değerliliği, özellikle sertliğe bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir. Balıklar krom tuzlarına karşı nispeten dayanıklıdır. Ancak daha düşük yapıdaki su canlıları son derece hassastırlar. 6+ değerlikli kromun balıklar üzerine 3+ değerlikliden daha fazla toksik 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 : 1mg/L  
Diğer su canlıları : 0.05 mg/L

### 2.1.2.8 Biyolojisi

Kromun bilinen bir biyolojik rolü yoktur. Bu elementin tuzları zehirlidir. Krom bileşikleri ile çalışan fabrika ve imalathanelerde, mesela deri fabrikalarında çalışan işçilerde bazen kronik zehirlenmeler görülür.

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

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

Krom çoğunlukla biyolojik materyallerde, 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 yolunda meydana gelen pullanma gibi yaraların lokal ve cerrahi tedavisi yapılır. İdrar yapamama gibi durumlarda dializ önerilmektedir (Baykut vd., 1987; Dökmeci, 1988).

### 2.1.2.9 Element

Beyaz renkte ve çok sert bir metal olan krom eskiden alüminotermi yöntemine göre elde edilirdi. Bugün ise krom oksidin sıcak sülfürik asitte çözünmesi ile meydana gelen tuzun çözeltilsinin elektrolizi ile elde edilir. Diğer bir elde ediliş tarzı da kromit minerallerinin elektriksel direnç fırınlarında kok kömürü ile ısıtılmasıdır. Bu taktirde bir miktar karbon ile beraber % 35 demir ve % 65 krom içeren ferrokrom denilen bir alaşım meydana gelir; bu da krom ayrılmaksızın, krom çeliği yapılmasında kullanılır. Krom oksit yalnız başına kok kömürü ile muamele edilecek olursa krom karbürleri meydana gelir. Krom havanın etkisine dayanıklı olduğu için kullanılan birçok eşya örneğin, sofrta takımları, kapı tokmakları, otomobillerin soğutucuları kromla kaplanır. Kromun demir ile yaptığı ve krom çeliği denilen alaşımlar sertliklerinden ve adi çeliğin aksine olarak sıcakta yumuşamamalarından dolayı makböldürler ve torna aletlerinin çelikten olan kısımlarının yapılmasında kullanılırlar.

Metal halindeki krom anotta yükseltgenerek pasiflendirilebilir. Bu takdirde metalin yüzeyinde, görülemeyecek kadar ince bir oksit tabakasının meydana gelmiş olması muhtemeldir. Krom elektriksel gerilim sırasında hidrojenin solunda olmasına rağmen, pasiflendirilmiş halde iken sulu asitlerden kolay kolay etkilenmez. Krom HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te çözünür, fakat pasiflendirildiğinden dolayı HNO<sub>3</sub> gibi yükseltgen asitlerde çözünmez. Pasifleştirmenin krom (III) oksit filmi teşekkülünden meydana geldiği düşünülmektedir (Breusch ve Ulusoy, 1987; Ün, 1968).

## 2.2 Kalsiyum ve Kromun Tayin Yöntemleri

### 2.2.1 Kalsiyum

Kalsiyum her ne kadar indikatör Puffer Tableti kullanarak tayin edilebilirse de, Mureksid İndikatörü yardımı ile de titre edilebilir. Mamafih, İndikatör Puffer Tabletleri kullanarak yapılan titrasyon daha basittir ve daha da kesin bir dönüm noktası vermektedir.

Bununla beraber, titrasyon çözeltilsinde magnezyum ve diğer başka metaller mevcut ise, Puffer Tabletleri kullanarak yapılan bir titrasyon sağlam neticeler vermeyecektir. Magnezyum katyonlarının mevcudiyetinde, indikatör olarak mureksid kullanılması tavsiye edilmektedir.

Kalsiyumun kompleksometrik olarak tayini, tercihen, kalsiyum için spesifik ve çok hassas olan karboksilik asit indikatörü kullanarak da yapılmaktadır.

Aşağıda, bu üç indikatörün kullanılmaları ile yapılan titrasyonların tayin şekilleri ayrı ayrı verilmektedir. Bundan başka, % 5'ten daha fazla kalsiyum havi alaşımlara tatbik edilebilecek olan diğer bir kompleksometrik titrasyon metodundan da ayrıca bahsedilecektir.

Kalsiyumun kompleksometrik bütün tayinlerinde, analizi bozabilecek olan  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  ve diğer katyonlar, 2,3-dimerkaptopropanol ile birlikte trietanolamin kullanarak, başarılı bir şekilde elimine edilebilirler. Bu iş için, titre edilecek olan çözeltiliye birkaç damla trietanolamin ve damla damla % 10-12'lik 2,3-dimerkaptopropanol ilave edilmesi kafidir. Meydana gelen sarı renkteki çökelti 10-20 mL 2N NaOH ilavesi ile çözülür ve kalsiyum bilahare bilinen metodlardan biri ile tayin edilebilir.

Eğer kalsiyumu havi çözeltide aynı anda fosfat anyonu da bulunuyorsa, kalsiyumun bazik ortamda yapılan titrimetrik tayinini bozacağından, bu anyonun titrasyondan evvel ortamdan uzaklaştırılması icab etmektedir.

Bu iş şöyle yapılır : 100-150 mL'lik titrasyon çözeltilisine metil sarısının etil alkoldeki % 0.1'lik çözeltilisinden 1-2 damla ilave edilir. Sonra pembemsi sarı renk elde edilinceye kadar 2N amonyak çözeltisi katılır (Renk hiçbir zaman bariz sarı olmamalıdır). Bu çözelti şimdi, içerisinde anyon değiştirici "Amberlite IR-4B" reçinesi bulunan bir kolona konur (Bu reçine daha evvelce 100 mL 2 N HCl ile muamele edildikten sonra 200 mL destile su ile yıkanmış olmalıdır). Kalsiyum daha sonra aşağıdaki metodlardan herhangi biri ile kolaylıkla tayin edilebilir.

### 2.2.1.1 Calcon Carboxylic Asit İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon

Bu metod bilhassa,  $Mg^{2+}$  katyonu mevcudiyetindeki kalsiyumun tayinine yaramaktadır. Titrasyon esnasında Ba, Sr ve Pb katyonları da titrasyon ortamında bulunabilirler. Titrasyona menfi tesirde bulunabilecek olan  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $Ti^{4+}$  katyonları trietanolamin ilavesi ile elimine edilmelidirler.

$Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Hg^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  katyonları da, bir parça sulp KCN ve hidroksilamin hidroklorür ilavesi ile maskelenebilirler.

#### Reaktifler:

- Calcon Carboxylic Asit çözeltisi, [2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphtyl azo)-3-naphtalene carboxylic acid] İndikatör olarak, Calcon Carboxylic asidin metanoldeki % 0.4'lük çözeltisi kullanılır. Mamafih, bu çözeltilinin dayanıklılığı kesin değildir.

Buna karşılık, toz edilmiş 1 g indikatör ile 99 g anhidrid sodyum sülfat karışımının daha etkili olduğu ortaya konmuş bulunmaktadır. Bu indikatör kalsiyum için spesifik mahiyette olup, bilhassa kalsiyumun magnezyum mevcudiyetindeki tayinine imkan vermektedir.

- Dietilamin,
- Özel indikatör kağıdı, (pH : 9.5 -13.0)
- Extra pure KOH,
- Titripleks-III çözeltisi, 1/10 molar

**Tayinin yapılışı :** En fazla 50 mg kadar kalsiyum katyonu ihtiva eden takriben 100 mL hacmindeki çözeltiye, mevcud magnezyumu çöktürmek ve pH'ı 12'ye yükseltmek için, 2.5 g potasyum hidroksidin 10 mL destile sudaki çözeltisi (yahut 5 mL dietilamin) ilave edilir. Çözeltinin pH'ı özel indikatör kağıdı kullanılarak kontrol edilmelidir. Daha sonra da, 5-10 damla Calcon Carboxylic asit indikatörü çözeltisi veya 0.2-0.4 g (Calcon Carboxylic asit + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı) ilave edip 1/10 M Titripleks-III çözeltisi ile çalkalamak gerekmektedir. Hatta bu iş için bir magnetik karıştırıcı cihazı daha uygun olacaktır. Tityrasyon sonunda renk, sarap renginden maviye dönecektir.

1 mL 1/10 M Titripleks-III çözeltisi : 4.008 mg Ca

### 2.2.1.2 Puffer Tabletleri Kullanarak Yapılan Titrasyon

#### Reaktifler:

- Sodyum Hidroksit çözeltisi, (% 10'luk)
- İndikatör Puffer Tableti,
- Amonyak, d = 0.910
- Trietanolamin,
- Özel indikatör kağıdı, (pH : 9.5 – 13.0)
- Titripleks-III çözeltisi, 1/10 M

**Tayinin yapılışı :** Takriben 50 mg kadar kalsiyum katyonu ihtiva edebilen çözelti, destile su ile 100 mL'ye seyreltilir. Eğer ortam çok kuvvetli asidik ise, sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile takriben nötrleştirilir. Bilahare 1 adet İndikatör Puffer Tableti ve bunun da çözünmesinden sonra 1 mL amonyak çözeltisi ilave edilir ve hemen, renk kırmızıdan yeşile (açık gri ton üzerinden) kesin bir şekilde dönünceye kadar titre edilir.

1 mL 1/10 M Titripleks-III çözeltisi : 4.008 mg Ca

Dönüm noktasının kesinliğinden dolayı, bu titrasyon, 1/1000 M Titripleks-III çözeltisi ile mikrometrik olarak da yapılabilir. Ortamda mevcut olabilen Fe, Mn ve Ti katyonları trietanolamin ile örtülebilir.

Kalsiyum eğer fosfat anyonu ile birlikte bulunuyorsa, asitli çözeltinin önce hemen hemen yetecek kadar Titripleks-III çözeltisi ile karıştırılması uygun olur. 1 adet indikatör Puffer Tableti ve 1 mL de amonyak çözeltisi ilavesinden sonra titrasyon tamamlanır. Çözeltinin pH değeri 10-11 olmalıdır. İcab ettiği taktirde pH, amonyak ilavesi ile de ayarlanabilir. Daha emin olarak fosfat, bir iyon değitiricisi ile uzaklaştırılabilir.

### 2.2.1.3 Mureksid İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon

#### Reaktifler :

- Sodyum hidroksit çözeltisi, (% 10'luk)
- Mureksid indikatörü çözeltisi, (Purpur asidi amonyum tuzu) İndikatör olarak her defasında taze hazırlanan doymuş bir çözeltisi kullanılır. Bu doymuş çözelti takriben 0.17 g mureksidin 20°C'deki 100 mL suda çözülmesi ile hazırlanır. Bunun için de, 0.1 g mureksid birkaç mL su ile ıslatılır ve iyice çalkalanıp çökmesi beklenir. Üstteki doymuş çözelti indikatör olarak kullanılır. Bakiye, su ile yeniden ıslatılarak aynı şekilde kullanılabilir.
- Trietanolamin,
- Potasyum siyanür,

**Tayinin yapılışı :** 100 mL'de azami olarak 50 mg kalsiyum katyonu ihtiva edebilen çözeltiye, pH değeri 12 oluncaya kadar sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Müteakiben derhal Mureksid indikatörü çözeltisi katılır ve 1/10 M Titripleks-III çözeltisi ile, çözeltinin rengi portakal renginden menekşe rengine dönünceye kadar titre edilir. Kalsiyum hidroksit ayrılmasını önlemek için titrasyon mümkün olduğu kadar süratli yapılmalıdır.

1 mL 1/10 M Titripleks-III çözeltisi : 4.008 mg Ca

Bu şekildeki tayin, Mg<sup>2+</sup> ve Ba<sup>2+</sup> katyonları mevcudiyetinde de yapılabilir. Ancak stronsiyum kalsiyum ile beraber titre edilmektedir.

Çözeltide mevcut olabilen Fe, Mn ve Ti, trietanolamin ile, Cd, Co, Cu, Ni, Pt, Hg ve Zn ise, sulp KCN ilavesi ile örtülebilmektedir.

Titrasyon çözeltisindeki  $Mg^{2+}$  iyonları miktarı fazla olduğu takdirde, bu kation renk dönüm noktasına fena tesir edecektir. Ortam bazik yapılmakla bu kation  $Mg(OH)_2$  şeklinde çöktürülebilir de, bu arada bir miktar da kalsiyum sürüklenir. Bu takdirde de, çözelti kalevi yapılmadan evvel, önce aşırı miktarda Titripleks-III çözeltisi ilave edilir ve bu çözeltinin fazlası bilahare ayarlı bir kalsiyum çözeltisi ile geri titre edilir.

Not : Kalsiyum tayini, ftaleinpurpur indikatörü kullanarak Ba ve Sr tayinlerine benzer bir şekilde de yapılabilir. Ancak, bu metotta magnezyum kasyonu da işe karıştığından, ftalein purpur indikatörü kullanarak yapılacak böyle bir titrasyonun Puffer Tabletleri ile yapılan tayinlere nazaran bariz bir üstünlüğü olmayacaktır.

#### 2.2.1.4 (Mureksid + Naphtol Green B) İndikatörü ile Yapılan Direkt Titrasyon

İndikatör olarak sadece mureksidin kullanıldığı hallerde, titrasyon nihayet noktasının teşhisi tam arzu edildiği gibi olamamaktadır. Halbuki, indikatör olarak Mureksid ile Naphtol Green B karışımı kullanılırsa, daha kesin sonuçlar alınabilmektedir.

##### Reaktifler :

- İndikatör karışımı, 0.2 g mureksid 0.5 g naphtol Green B ve 100 g NaCl karışımı çok ince öğütülerek homojen bir toz haline getirilir.
- Titripleks-III çözeltisi, 0.05 M. 0.1 M Titripleks-III çözeltisinin hassas olarak 2 misli seyreltilmesi ile hazırlanır.

**Tayinin yapılışı :** 150 mg kadar  $Ca^{2+}$  ihtiva eden takriben nötral 100 mL çözeltiye 2 mL 0.5 N NaOH çözeltisi ve 0.2 g da indikatör karışımı ilave edilir. 0.05 M Titripleks-III çözeltisi ile titre edilir. Ekivalens noktasındaki renk dönüşümü pembemsi griden berrak maviye doğrudur.

1 mL 0.05 M Titripleks-III çözeltisi : 2.004 mg Ca

#### 2.2.1.5 Ftaleinpurpur İndikatörü Kullanarak Yapılan Titrasyon

Bu indikatör ile yapılan titrasyon direkt'tir. Numune çözeltisinin pH'ı 10-11 olmalıdır. Daha düşük pH'larda indikatörün rengi aşırı derecede keskin olmaktadır. Mevcut olabilen ağır metal kasyonları KCN ilavesi ile maskelenmelidirler.  $Mg^{2+}$  kasyonu zararlıdır. Eğer titrasyon ortamında  $Sr^{2+}$  ve  $Ba^{2+}$  kasyonları da varsa, sarfiyat her üç toprak alkali metali için olacaktır.

**Reaktifler :**

- pH : 10 Tampon çözeltisi, (amonyak-amonyum klorür çözeltisi) 54 g NH<sub>4</sub>Cl, takriben 200 mL destile suda çözülür. Bu çözeltiye 350 mL amonyak (d : 0.910) ilave edilir. Karışımın hacmi bilahare destile su ile bir litreye tamamlanır.
- İndikatör çözeltisi, 0.1 g Ftaleinpurpur, 1-2 mL amonyak çözeltisinde (d : 0.910, % 25) çözülür. Çözelti bilahare destile su ile 100 mL'ye tamamlanır. Bu indikatör çözeltisi takriben bir hafta dayanıklıdır. İndikatörün renk değişimini daha keskinleştirmek için ise, titre edilen çözeltiye % 30-50 oranında alkol ilave edilebilir. Bu indikatör toprak alkalilerin tayinine yaramaktadır. Bilhassa Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının tayinlerinde kullanılmaktadır.

**Tayinin yapılışı :** Titre edilecek olan çözeltinin her bir 10 mL'sine 5 mL pH : 10 Tampon çözeltisi ile 1 damla indikatör çözeltisi katıldıktan sonra, 0.1 M Titripleks-III çözeltisi ile, ani bir kırmızı renk teşekkülüne kadar titre edilir.

1 mL 1/10 M Titripleks-III çözeltisi : 4.008 mg Ca

**2.2.1.6 Alaşımlarda Kalsiyum Tayini**

Bu metod, kalsiyumun alaşımlarda % 5'ten daha yüksek oranlarda bulunabildiği hallerde uygulanmaktadır. Sonuçların % 1 kadar hatalı olabileceğini peşinen kabul etmek gerekmektedir.

% 5'ten daha az kalsiyumu havi alaşımların analizinde ise spektrofotometrik çalışmalar bilindiği gibi daha iyi sonuçlar vermektedir.

Bu çalışmada kalsiyum, fazla miktarda bulunan magnezyumdan kalsiyum tungstat olarak ayrılır. Ayrılan kalsiyum tungstat bilahare sodyum hidroksit ve EDTA çözeltisinin biraz fazlasında çözülür. EDTA'nın fazlası ise Cal-Red indikatörü mevcudiyetinde ayarlı bir kalsiyum çözeltisi ile geri titre edilir.

Eğer ortamda Fe<sup>3+</sup> ve Al<sup>3+</sup> kationları bulunuyorsa, bunlar reaksiyonu bozacaktır. Mamafih bu kationlar benzoat halinde çöktürülebilirler. Ba<sup>2+</sup> ve Sr<sup>2+</sup>, da aynen kalsiyum gibi hareket ederler. Fakat bunlara magnezyum alaşımlarında hemen hiç rastlanmayacağından, analiz rahatlıkla yapılabilir.

**Reaktifler :**

- Amonyaklı yıkama çözeltisi; Bir miktar suya 20 mL tampon çözeltisi katılıp 1 litreye seyreltmekle elde edilir.
- Tampon çözeltisi; 67.5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  300 mL suda çözülür. Üzerine 570 mL amonyak ilave edilerek destile su ile litreye seyreltilir.
- Amonyaklı yıkama çözeltisi; 100 g pure amonyum benzoat ( $\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ), 1 litre ılık suda çözülür ve koruyucu olarak 1 mg timol ilave edilir.
- Amonyum benzoat yıkama çözeltisi, 100 mL amonyum benzoat çözeltisine 900 mL destile su ve 20 mL buzlu sirke ilave ederek hazırlanır.
- Standart Kalsiyum çözeltisi, (0.05 M) (1 mL = 2.004 mg Ca) 5.005 g saf kalsiyum karbonat tartılarak 400 mL'lik bir behere konur. 500 mL su ve ufak porsiyonlar halinde 10.6 mL HCl ilave edilir. Çözünme tamamlandıktan sonra,  $\text{CO}_2$ 'nin tamamen uzaklaştırılması için kaynatılır. Çözelti daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur. 1 litrelik ölçü balonuna aktarılır ve su ile litreye seyreltilir.
- Cal-Red indikatörü; Bu indikatör "Scientific Service Laboratory, Inc, Dallas, Texas, USA" adresinden temin edilebilir.
- EDTA çözeltisi, (0.05 M) 18.61 g Titrileks-III tuzu bir miktar suda çözülür ve bilahare litreye seyreltilir. Bu şekilde hazırlanan çözelti ayrıca standart kalsiyum çözeltisine karşı da ayarlanabilir ve neticede her iki çözeltinin gerek hacim ve gerekse gram olarak karşılıklı oranları bilinmiş olur.
- Sodyum Hidroksit çözeltisi, 500 g saf NaOH 400 mL destile suda çözülür. Bu çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur ve litreye seyreltilerek polietilen bir şişede saklanır.
- Sodyum Tungstat çözeltisi, 10 g saf sodyum tungstat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bir miktar destile suda çözülür ve daha sonra gene su ile 100 mL'ye seyreltilir. Bu çözelti ihtiyaç duyulduğu zaman taze hazırlanmalıdır.

**Tayinin yapılışı :** (A) mg hassasiyetinde olmak üzere 1 g numune tartılır ve 400 mL'lik bir behere konur. Üzerine 40 mL su ve küçük porsiyonlar halinde 10 mL HCl ilave edilir. Çözünme tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan bu çözelti 250 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır ve çizgisine kadar destile su ile doldurulur.

Bu balondan şimdi, bir pipet vasıtası ile, asgari 10, azami 100 mg  $\text{Ca}^{2+}$  ihtiva eden muayyen bir hacim çekilir ve 400 mL'lik bir behere konur (Çekilen bu hacim içindeki alüminyum

miktarı, eğer mevcut ise, 125 mg'dan fazla olmamalıdır). Eğer numunede alüminyum yoksa, işlem aşağıdaki (C)'ye göre yürütülür.

(B) 400 mL'lik behere alınan muayyen hacimdeki bu kalsiyum çözeltisine, devamlı karıştırılarak amonyak çözeltisi ilave edilir. Fakat bu iş öyle yapılır ki, alüminyum hidroksidin görünür bir çökeltisi teşekkül etmeden ortamdaki serbest asit nötrale edilmiş olsun.

Sonra 1 mL glacial asetik asit (buzlu sirke), takriben 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve 25 mL de amonyum benzoat çözeltisi ilave edilir. Devamlı karıştırmak şartı ile çözelti kaynayıcaya kadar ısıtılır ve böylece kaynar halde 5 dakika kadar tutulur. Bilahare süzülür. Beher birkaç defa sıcak benzoat çözeltisi ile yıkanır. Aynı şekilde, filtre kağıdı üzerindeki çökelti de 8-10 defa yıkanır. Beherdeki bütün çökeltiyi filtre kağıdı üzerine almak için fazla gayret sarfetmeye lüzum yoktur. Süzgeç kağıdı ve çökelti muhteviyatı atılır.

(C) (B)'den elde edilen süzüntüye veya (A)'da alınan muayyen hacim çözeltiye 25 mL tampon çözelti ile 15 mL sodyum tungstat çözeltisi katılır. Kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve 5 dakika kadar bu halde tutulur. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve filtreli bir G4 krozesinden süzülür.

Çökeltinin hepsini kroze almaya lüzum yoktur. Beher ve çökelti, 4 defa amonyaklı yıkama çözeltisi ile yıkanır. Krozedeki bütün çökelti daha sonra, çöktürme yapılan behere aktarılır.

Bu behere şimdi, 100 mL su, 10 mL amonyum hidroksit çözeltisi ve belirli bir miktar 0.05 M EDTA çözeltisi katılır. EDTA çözeltisi, kalsiyuma ekivalent olan miktarlardan 10-15 mL fazla olmalıdır.

Karışım kaynayıcaya kadar ısıtılır ve bu halde bütün çökelti çözününceye kadar bekletilir (Genellikle kalsiyum ile beraber çok az miktarda magnezyum da çökebilir. Ancak magnezyum tungstat EDTA mevcudiyetinde bile kuvvetli kalemelerde çözünmeyeceğinden bu reaksiyona bir zararı olmayacaktır).

Kroze çözeltiden çıkarılır ve su ile iyice yıkanır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti su ile takriben 200 mL'ye kadar seyreltilir. Bir karıştırıcı üzerine yerleştirilir ve 0.2 g Cal-Red indikatörü ilave edilerek renk maviden şarap kırmızısına dönünceye kadar standart 0.05 M kalsiyum çözeltisi ile titre edilir.

Bu titrasyon, "Sargent-Malmstadt Automatic Titrator Model SE" tipi bir spektrofotometre ile de yapılabilir. Böyle bir titrasyonda, çözeltinin büretten akış hızının, ilk 10 mL için,

5-6 mL/dak olmasına dikkat edilmelidir. Aynı zamanda, 650 mμ'lük bir polarize ışıkla çalışmak gerektiğini de bilhassa belirtmek icab etmektedir.

Hesaplama:

Kalsiyum yüzdesi şöyle hesaplanır:

$$\%Ca = \frac{(A - BC).D.100}{E}$$

- A : İlave edilen 0.05 M EDTA çözeltisi, (mL)  
 B : Geri titrasyonda kullanılan 0.05 M kalsiyum çözeltisi, (mL).  
 C : 0.05 M kalsiyum çözeltisine ekivalent EDTA çözeltisi.  
 D : 1 mL 0.05 M EDTA çözeltisinin mg olarak tekabül ettiği Ca miktarı.  
 E : 250 mL'lik ölçülü balondan alınan muayyen hacim içindeki numunenin gram olarak miktarı.

#### 2.2.1.7 Kalsiyumun Stronsiyum Mevcudiyetindeki Tayini

Disodyum EDTA, kalsiyum katyonu ile, pH = 5 olan bir çözeltide 1 atom-g kalsiyum başına 2 H<sup>+</sup> açığa çıkaracak şekilde reaksiyona girerken, stronsiyum katyonu ile hiçbir reaksiyon vermemektedir. Bu titrasyonda kullanılan Titripleks-III çözeltisinin pH'ı da zaten 5.3'tür.

**Reaktifler:**

- Titripleks-III çözeltisi, 1/10 M.
- Sodyum Hidroksit çözeltisi, 1/10 M.
- Metil kırmızısı,
- Bromkrezol yeşili,

**Tayinin yapılışı :** Kalsiyum muhteviyatı bilinmeyen çözeltiliye azar azar 1/10 M Titripleks-III çözeltisi katılır. İndikatör olarak Metil Kırmızısı veyahut da Metil Kırmızısı-Brom Krezol karışımı (1:5) kullanılır. Bu anda açığa çıkan H<sup>+</sup> iyonları, 0.1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile seri olarak titre edilir (Daha fazla Titripleks-III çözeltisi ilavesi ile bir renk değişimi olmayıncaya kadar).

1 mL N/10 Sodyum hidroksit çözeltisi : 2.004 mg Ca

Daha evvelce pH:8.6'da, mureksid indikatörü ile ve Titripleks-III çözeltisi kullanarak Ca-Sr miktarı total olarak tayin edilmiş olduğundan, bu şekilde hesaplanan kalsiyum miktarının çıkarılması ile stronsiyum miktarı da kolaylıkla hesap edilebilir.

Kalsiyum bunlardan başka, Phthalein komplekson, Chromogen Blue K ve Chromogen Dark Blue indikatörleri kullanarak da titre edilebilmektedir.

Kalsiyumun ayrıca, spektrofotometrik ve High Frequency titrasyonları da yapılabilmektedir.

Kalsiyum için geliştirilen mikro ve ultramikro titrasyonlar, bu katyonun bir çok özel tayinlerini de imkan dahiline sokmuş bulunmaktadır.

### **2.2.1.8 Kurşun, Magnezyum, Demir, Alüminyum ve Diğer Katyonlar Yanında Kalsiyum Tayini**

Bu şekilde tayinler için, 2,3-dimerkaptopropanol ve trietanolamin kullanılmaktadır. Çünkü, adı geçen bu iki organik madde ile çok sayıdaki iyonlar elimine edilmiş olabilmektedir.

**Tayinin yapılışı :** Analiz edilecek olan çözelti birkaç mL trietanolamin ile muamele edilir ve sonra, 2,3-dimerkaptopropanol'ün % 10-25'lik çözeltisinden, sarı renkteki kurşun veya bizmut çökeltisi daha fazla çökmeyinceye kadar damla damla ilave edilir. Çökelti 10-20 mL 2 N sodyum hidroksit ilavesi ile çözülür. Kalsiyum mureksid indikatörü kullanarak, 0.1 M Titripleks-III çözeltisi ile titre edilir.

Ni, Co, Mn ve U katyonlarının ortamda bulunmamaları iyi olacaktır. Çünkü, adı geçen katyonlar, 2,3-dimerkaptopropanol ile çok renkli kompleksler vermektedir.

Kalsiyumun titrasyonu, mureksid indikatörü kullanarak eğer  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Mn^{2+}$  katyonları mevcudiyetinde yapılacaksa, sadece trietanolamin kullanarak, aşağıda tarif edilen şekilde bir tayin gerçekleştirilebilir.

**Tayinin yapılışı :** Hafifçe asidik olan numune çözeltisine 10-20 mL % 30'luk trietanolamin çözeltisi ile 10 mL 0.5 N sodyum hidroksit (amonyum tuzlarından arı) çözeltisi katılır. En fazla 100-150 mL hacminde olması gereken çözelti, mureksid indikatörü kullanarak bilinen tarzda titre edilir. Ekvivalens noktasındaki renk dönüşümü, kırmızımsı portakal renginden menekşe rengine doğru olacaktır.

### **2.2.1.9 Bazı Kalsiyum Mineral Numunelerindeki Endirekt Olarak Kısa Cao Tayinleri**

Kolemanit ( $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ ), Uleksit ( $Na_2O, 2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ ), Pandemit ( $4CaO.5B_2O_3.7H_2O$ ) v.s. gibi bazı kalsiyum borat mineralleri ile mermer, aragonit ve kalsit gibi diğer bazı karbonatlı mineraller ve keza Jips ( $CaSO_4.2H_2O$ ), 0.1 M disodyum EDTA çözeltisinde rahatlıkla ve tamamen çözünebilmektedirler. Böyle bir özellikten faydalanarak,

tabiatta bulunabilen adı geçen bu minerallere ait kristal numunelerinde %CaO miktar tayinleri (veya diğer bir tarifile kristallerin sarfiyat dereceleri) kolaylıkla tayin edilebilmektedir.

Adı geçen minerallerin bu şekildeki çözünmeleri, bunların çözünmeyen diğer minerallerden (bilhassa SiO<sub>2</sub> ve silikatlardan) ekstrakte edilmeleri manasına da gelmektedir.

Bu örnek olmak üzere aşağıda kolemanit kristali numunesinde CaO tayin şekli anlatılmış bulunmaktadır.

**Tayinin yapılışı :** 400 mL'lik bir beher içine, gayet ince toz edilmiş tam 1.000 g kristal numunesi konur ve üzerine 100 mL 0.1 M Titripleks-III çözeltisi ilave edilir. Beher muhteviyatı, adi sıcaklıkta 1 saat müddetle, bir manyetik karıştırıcı yardımı ile orta süratte karıştırılır. Çözünme tamdır. Elde edilen çözelti, destile su ile, ölçülü bir balonda 250 mL'ye seyreltilir. Buradan alınan 25 mL numune, bir beher içinde tekrar 100-150 mL'ye seyreltilir. 2-3 g NH<sub>4</sub>Cl, 5 mL amonyak ve 1 tane de indikatör Puffer Tableti katıldıktan sonra rengi yeşil olan çözelti kırmızı dönüşüm noktasına kadar, 0.1 M magnezyum sülfat çözeltisi ile titre edilir.

$$\% \text{CaO} = (10 - S) \times 5.6$$

S = Sarfedilen 0.1 M MgSO<sub>4</sub> çözeltisi mL sayısı

Böyle bir titrasyon, mureksid, calcon asidi v.s. gibi indikatörler ile de yapılabilir.

### 2.2.1.10 Kalsiyum İyonunun Tayini

#### 2.2.1.10.1 Kalitatif Tayini

Kalsiyum iyonları, amonyum oksalat gibi suda çözünen oksalatlarla, amonyaklı veya asetik asitli ortamda beyaz renkli kalsiyum oksalat çökeltisi verir. Bu çökelti kuvvetli asitlerle çözünür.

Su numunesi bir deney tüpünde seyreltik asetik asit ile asitlendirilir ve buna soğukta doyurulmuş amonyum oksalat çözeltisi damlatılır. Kalsiyum miktarı fazla ise çökelti soğukta hemen meydana gelir. Az ise çökelti bir süre bekletildikten sonra meydana gelir.

#### 2.2.1.10.2 Kantitatif Tayini

Demir ve magnezyum iyonları ve fazla miktarda organik madde bu tayini bozar. Bunun için ortamdan uzaklaştırılmalı veya tesirsiz hale getirilmelidirler.

Demir iyonlarını uzaklaştırmak için, numune HCl ile asitlendirilir. Birkaç damla % 3'lük  $H_2O_2$  ilavesi ile kaynatılır. Ufak bir hacme kadar buharlaştırılır ve amonyum hidroksit ile demir çöktürülür. Süzülür, süzüntüye 3 mL % 20'lik  $NH_4Cl$  çözeltisi ilave edilerek magnezyum tesirsiz hale getirilir. Organik madde fazla ise, demiri uzaklaştırırken 3 mL % 10'luk amonyum persülfat ilavesi ile 10 dakika kaynatılarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu şekilde hazırlanan numunede kalsiyum iyonu aşağıdaki metodlardan biri ile tayin edilir.

#### 2.2.1.10.2.1 Volumetrik Metot

Alınacak numune miktarı, evvelce yapılmış olan sertlik tayini ile tahmin edilir. Çoğu zaman 200 mL su numunesi yeterli gelir. Numuneden demir, magnezyum iyonları ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı şekilde uzaklaştırıldıktan sonra bakiyeye 3 mL % 30'luk asetik asit ilave edilir ve damıtık su ile 100-150 mL'ye seyreltilir. Hafifçe kaynatılarak damla damla % 4'lük amonyum oksalat ilavesi ile kalsiyum çöktürülür. Çökelti tamamen dibeye oturduktan sonra beyaz bant bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelti sıcak asetik asitli su ile, yıkama suları oksalat reaksiyonu göstermeyinceye kadar, yani 20 mL yıkama suyuna 1 damla N/20'lik  $KMnO_4$  çözeltisi damlatıldığında pembe renk kaybolmayıncaya kadar yıkanır.

Süzgeç kağıdının dip tarafı bir bagetle delinir ve çökelti 20 mL % 25'lik  $H_2SO_4$  çözeltisi ile bir erlenmayer içine yıkanır. Bu şekilde kalsiyum oksalattan sülfat asidi tesiri ile meydana gelmiş olan oksalik asit  $60^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta N/20'lik ayarlı  $KMnO_4$  çözeltisi ile titre edilir.

1 mL N/20  $KMnO_4$  = 1 mg Ca

#### 2.2.1.10.2.2 Komplekson (III) ile Titrimetrik Tayin

Önce su numunesi N/10 HCl ile karışık indikatör (15 mL % 0.1'lik sulu metilen mavisi ile 100 mL % 0.03'lük metil kırmızısı karıştırılır. Dönüm noktasında renk yeşilden kırmızıya dönüşür) kullanarak nötralleştirilir. Asidin 0.5 mL fazlası ilave edilerek  $CO_2$ 'nin tamamı uzaklaşmıncaya kadar kaynatılır.  $50^\circ C$ 'ye kadar soğuyunca 0.2 mL % 30'luk NaOH ilavesi ile pH : 12-13'e yükseltilir. 1 mL soğukta doymuş ve taze hazırlanmış sulu mureksid çözeltisi ilave edilir ve 6.65 g komplekson (III) ün 1 L'ye tamamlanması ile hazırlanmış olan çözelti ile, renk kırmızıdan mavi-mor'a değişinceye kadar titre edilir.

1 mL Komplekson (III) çözeltisi = 1 mg Ca

### 2.2.1.10.2.3 Gravimetrik Metot

200-500 mL su numunesine, gerekirse demir, magnezyum ve organik maddeleri giderildikten sonra 5 mL % 30'luk asetik asit ilave edilir ve 100-150 mL ye kadar buharlaştırılır. Kaynar halde iken 20-25 mL % 4'lük amonyum oksalat çözeltisi damlatılır. 1 saat su banyosu üzerine bırakıldıktan sonra soğutulur ve süzülür. Çökelti, yıkama suları klorür reaksiyonu göstermeyinceye kadar amonyum oksalatlı su ile yıkanır. Az miktarda sıcak HCl ile çözülür. % 25'lik amonyum hidroksit ile nötrleştirilip % 30'luk asetik asit ile hafifçe asitlendirildikten sonra 20 mL % 4'lük amonyum oksalat ile tekrar çöktürülür. Bu ikinci çökelti, 105°C'de sabit tartıma kadar kurutulur ve  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  olarak tartılır.

1 mg  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.2743 mg  $\text{Ca}^{2+}$  veya 0.3838 mg CaO'ya eşdeğerdir.

1 milival  $\text{Ca}^{2+} = 20.03$  mg  $\text{Ca}^{2+}$

1 mg  $\text{Ca}^{2+} = 1.4$  mg CaO

### 2.2.2 Krom

Mangan (II) iyonlarının EDTA ile yapılan titrasyonunda elde edilen kesin nihayet noktasından faydalanılarak kromun tayini için de bir metot geliştirilmiştir. Krom, 1/10 M Titripleks-III çözeltisi fazlasının ilavesinden sonra, çözeltinin en az 15 dakika kaynatılması lazım geldiğini de işaret etmek yerinde olacaktır.

#### Reaktifler:

- Sodyum sülfid,
- Amonyak ( $d = 0.910$ ),
- Glasial asetik asit, % 96'lık
- Askorbik asit,
- Eriochromschwarz T indikatörü, EDTA titrasyonlarında çok geniş uygulama alanı bulunan bu indikatör sulu çözeltide dayanıklı değildir. Gerektiğinde alkolde % 0.2 oranında çözülerek hazırlanır. Daha dayanıklı olan şekli, bu boyar maddenin 0.2 gramının 15 mL trietanolamin ile 5 mL absolü alkol karışımındaki çözeltisidir. İndikatör en uygun şekilde, sulp halde ve NaCl ile karışık olarak (1 kısım indikatör + 99 kısım kristalize sodyum klorür), titrasyonu yapılacak olan çözeltiye ilave edilebilir. Eriochromschwarz T titrasyon esnasında şarap kırmızısından maviye dönen bir renk değişmesi verir. Tayinler pH : 10-11'de yapılır. Bunun için de en iyisi aşağıdaki

bileşimde hazırlanan bir tampon çözeltisinin (pH : 10) titre edilecek olan çözeltiliye katılmasıdır. Tampon çözelti : 350 mL amonyak ve 54 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bir miktar suda çözülerek litreye tamamlamak sureti ile hazırlanır.

- Titripleks-III çözeltisi,
- $\text{MnSO}_4$  çözeltisi, 0.01 M; 27.71 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bir balon jodede destile su ile çözülerek bir litreye seyreltilir. Bu çözeltinin 25 ml'si ölçülü bir kapta 250 mL'ye seyreltilir.

**Tayinin yapılışı** : 400 mL'lik beherde bulunan  $\text{Cr}^{3+}$ 'ün hafifçe asidik çözeltisine 0.5-1.0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  katılır. Çözeltinin rengi mavi oluncaya kadar ısıtılır. Bu mavi renk, çözeltideki indirgenmenin tam olduğunu göstermektedir. Bundan sonra, 1/10 M Titripleks-III çözeltisinin biraz fazlası ilave edilir. Çözelti bu halde en az 15 dakika kadar kaynatılmalıdır. Bilahare amonyak ile nötralize edilir.

Daha sonra glasiyal asetik asit ilavesi ile çözeltinin pH'ı 2-4 yapılır ve kaynayınca kadar ısıtılır. Soğuk su ile 200-300 mL'ye seyreltilir ve takriben 0.1 g askorbik asit ilave edilerek amonyak ile hafifçe kalevilendirilir. Birkaç damla % 0.1'lik Eriochromschwarz T indikatörü katılır ve 1/10 M Titripleks-III çözeltisinin fazlası 0.01 M  $\text{Mn}_2\text{SO}_4$  sülfat çözeltisi ile geri titre edilir.

1 mL 1/10 M Titripleks-III çözeltisi : 5.201 mg Cr

### 3. KONU HAKKINDA ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Değişik pH Değerlerinde Ağır Metallerin Parametrik Pamping Yöntemi

##### Kullanılarak Ayrılması, I.Bölüm : İkili Sistemlerde Katyon Değiştiricilerin Uygulamaları

Parametrik pamping yöntemi, metalurjik atık sularında ve hidrometalurji işlenmemiş sularında uygulanabilecek alternatif bir yöntemdir. Bunun prensibine göre orijinal çözelti bir sorbentle temasta bulunan iki bölüme ayrılmaktadır. Sorbent olarak genellikle iyon değiştirici reçine kullanılır. Ayırma verimi, katı-sıvı faz arasındaki denge gereğince termodinamik parametrelerin bileşenlerin ayrılması üzerindeki etkilerinin sonucu olarak, iki yarım çözeltiden elde edilen farklı değerlere bağlıdır. Eğer parametre değerleri uygun olarak belirlenirse, çözeltideki bileşenlerin birbirinden ayrılması mümkün olacaktır. En önemli özellik parametrik pamping yönteminin rejenerant gerektirmeyen bir yöntem olmasıdır.

Parametrik pamping için mümkün olan termodinamik parametreler iyonik kuvvet, sıcaklık ve pH'dır. İyonik kuvvet ve pH'nın zayıf etkisine karşın sıcaklık, sonuca etki eden en kuvvetli parametre olarak belirlenmiştir (Bartosch ve arkadaşları, 2000).

#### 3.2 Atıksulardan Altı Değerlikli Kromun Tanen Jel Partikülleri İle Taşınması ve İyileştirme Sistemi

Sulu sistemde krom genellikle üç değerlikli ve altı değerlikli olarak bulunur. Kromun altı değerlikli yapısı zehirliliği açısından ayrı bir önem taşımaktadır. Krom, elektrokaplama, metal kaplama, deri fabrikaları, tekstil boya gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Özellikle iyon değişimi ve çöktürme olmak üzere iki teknik altı değerlikli kromun atıksulardan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Çöktürme metodu, altı değerlikli kromu indirgemek, final çöktürmesi için asidik çözeltileri nötralize etmek için bir dizi kimyasal ajan gerektirmektedir. İyon değiştirme metodu yardımıyla altı değerlikli krom doğrudan, anyon değiştirme reçinesi içeren kolon veya membrandan kromik asit çözeltisinin geçirilmesi ile giderilebilir. Bununla birlikte altı değerlikli kromun güçlü oksidasyonu nedeni ile kolon ortamında break-through'lar meydana gelir. Çöktürme yöntemi ile büyük miktarda ikinci bir atık oluşur. Altı değerlikli kromun uzaklaştırılması ve iyileştirilmesi için daha az miktarda atık oluşturan kolay ulaşılabilir maddelerin kullanıldığı düşük maliyetli bir sisteme ihtiyaç vardır.

Tanen jel partikülleri altı değerlikli krom için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu partiküller bitki kabuklarından ekstrakte edilen Mimosa taneninin kontrollü olarak jel haline getirilmesi ile geliştirilmiştir. Bunlar pahalı olmayan maddelerdir. Hidrolize olabilen ve sıvılaşmış tanenler doğada geniş ölçüde bulunmaktadır. Jel partikülleri formaldehid ile reaksiyona sokularak polimerleştirilmiştir (Nakano ve arkadaşları, 2000).

Cr(VI)'nın adsorpsiyon mekanizmasının dört reaksiyon basamağı içerdiği görülmüştür:

- Kromat ile tanen moleküllerinin esterleştirilmesi,
- Cr(VI)'nın üç değerlikli kroma indirgenmesi,
- Tanen molekülünün oksidasyonu ile karboksil grubunun oluşumu,
- İndirgenmiş Cr(III)'ün karboksil ve hidroksil grupları ile iyon değişimi.

### 3.3 Kromun Su ve Atıksulardan İyon Değiştirici Reçine ile Uzaklaştırılması

Endüstriyel atıksular uygun bir şekilde artılmadığında çevre ve insan sağlığı için tehlike oluşturan ağır metalleri önemli miktarlarda içermektedir. Pb, Hg, Cr, Cr, Ni, Cd, Cu ve Zn gibi ağır metaller toksik olmaları nedeni ile de önem taşımaktadırlar. Çevrede bulunan ağır metallerin başlıca kaynakları metal ekstraksiyonu, metal işlenmesi, yüzey parlatılması, boyalar, pigmentler ve pil üretimidir. Krom, elektrokaplama, deri tabaklamada, metal parlatımında, nükleer güç santrallerinde, tekstil endüstrisinde ve kromat hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir metal olduğundan krom kirliliği de oldukça önem taşımaktadır.

Endüstriyel atıksulardaki krom konsantrasyonları litrede onlarca miligramdan yüzlerce miligrama kadar değişmektedir. Krom, IARC tarafından önemli kromozomik değişikliklere neden olarak DNA proseslerini modifiye eden güçlü bir kanserojen olarak tanımlanmaktadır. Diğer taraftan Muir tarafından da belirtildiği gibi sulara kromun varlığı ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Kore Ulusal Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH) sudaki krom miktarının  $10^{-3}$  mg/m<sup>3</sup>'e düşürülmesini önermektedir. Metalin ayrıca bitki ve hayvanlar üzerinde birikerek ekolojik problemlere neden olduğu bildirilmiştir. Cr (III) bileşiklerinin çözünürlüğünün düşük olması ve bu nedenle çevresel dolaşımının sınırlanmasından dolayı kromun memeliler ve suda yaşayan canlılar için toksisitesi diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Ancak, organik ligandlar ve asidik koşulların varlığının Cr(III)'ün dolaşımını arttırdığı, toprakta bulunan mangan oksitlerin Cr(III)'ü daha toksik olan Cr(VI)'ya yükselttiği gözardı edilmemelidir. Endüstriyel atıksulardaki kromun Ulusal Minimal Standartlara (MINAS) göre üst sınırı 0.1 mg/mL'dir. Bu sınırlama nedeni ile

endüstriyel atıksuların krom içeriklerinin kabul edilebilir sınırlara getirilebilmesi için arıtılması gerekmektedir.

Araştırmacılar ağır metallerin ekosistemde birikerek verebilecekleri zararı önlemek amacı ile suların uzaklaştırılması için ekonomik ve teknolojik açıdan yararlı çeşitli yöntemler bildirmişlerdir. Belirtilen çeşitli arıtma yöntemleri arasında en yaygın kullanılanlar:

- İndirgeme ve çöktürme
- İyon değişimi
- Adsorpsiyon

Bu yöntemler yüksek yatırım ve işlem maliyetleri ya da oluşan metal çamurun yok edilmesi gibi çeşitli dezavantajları ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal çöktürmeye göre iyon değişiminin başlıca avantajları metalin seçimli olarak geri kazanılması, daha az çamur oluşumu ve atık spesifikasyonlarına daha çok uymasındadır. İyon değişimi sistemlerinde genellikle polimerik reçineler kullanılır. Sentetik reçinelerin kullanıldığı iyon değişimi anorganik kirleticilerin suların ve atıksulardan uzaklaştırılması için en çok tercih edilen yöntemdir. Tirivanti ve çalışma grubu (1997) atıksulardan Cr(III)'ün uzaklaştırılması ve geri kazanılması için bir iyon değiştirme prosesi ile ön arıtımını incelemiş, kimyasal madde kullanımının önemli ölçüde azaldığını, geleneksel yöntemlere göre % 80 daha az çamur oluştuğunu ve çamurun yok edilmesi maliyetinin daha düşük olduğunu bulmuşlardır.

Vagliasindi ve Benjamin (1998), yeni ve NOM-önceden yüklenmiş iyon değiştirici adsorpsiyon reaktörlerinde arseniğin uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. NOM-önceden yükleme sistemleri etkilememiş, fakat ön yükleme ve sonraki adsorpsiyon basamaklarında adsorplanan sülfat adsorplanmış arseniğin kromatografik olarak yer değiştirmesine neden olmuştur.

Chiarle ve grubu (2000) ise iyon değiştirici reçine adsorpsiyonu ile sudan civa uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu araştırmacılar reçinenin ağırlıkça % 30-40'lara ulaşan yüksek adsorpsiyon gücü olduğunu ve  $H^+$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları arasındaki yarış nedeniyle pH'ın azalmasıyla etkinliğinin de azaldığını bildirmişlerdir.

Jorgensen (1979), selüloz iyon değiştiricilerin su ve atıksu arıtımında kullanılabilirliğini araştırmıştır. Üç selüloz iyon değiştirici incelenmiş ve bunların proteinler, azoboyarmaddeler, DBS, hümkik asit, kromat ve ağır metaller iyonlarını uzaklaştırabildiği bulunmuştur. İyon değiştiricilerin bu bileşiklerin uzaklaştırılmasındaki seçiciliği çok yüksektir; bu durum, üç selüloz iyon değiştiricinin kapasitesinin düşük olmasına rağmen incelenen bileşikler yüksek

yeterlik ve kapasite ile uzaklaştırma yeteneklerini açıklamaktadır. Su arıtımında hümik asitlerin iyon değişimiyle uzaklaştırılması Brattebo ve grubu (1987) tarafından araştırılmıştır. Sonuç olarak, kromun endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması ilgi çekici bir araştırma konusudur.

Rengeraj ve grubunun (2001) yapmış olduğu çalışmanın amacı, kation değiştirici reçineler olan IRN77 ve SKN1'in kromun sudan uzaklaştırılmasındaki etkinliğinin incelenmesi ve iyon değişim davranışının karşılaştırılmasıdır. Sentetik soğutma suyundan kromun alımındaki iyon değişimi parametreleri ve absorpsiyonu belirlemek için testler yapmışlardır. Başlangıçtaki krom konsantrasyonu, ajitasyon süresi ve pH gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Kromun IRN77 ve SKN1 ile uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalara dayanarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. IRN77 ve SKN1 kation değiştirici reçineler 100 mg/L kromu sulu çözeltilerden çözelti pH'ında % 98'e varan oranlarda uzaklaştırabilmektedir. Adsorpsiyon prosesi Freundlich adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon kapasiteleri IRN77 ve SKN1 için 35.38 ve 46.34 mg/g adsorpsiyon şiddetleri 6.6 ve 1.83 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti değerleri kromun bu reçinelere ilgisini göstermektedir. Kromun bu reçinelerle adsorpsiyon kinetikleri birinci derece reversibl kinetikleri izlemektedir. Düşük  $k_2$  (desorpsiyon prosesi) değeri adsorplanan kromun reçine üzerinde hemen hemen geri dönüşümsüz olarak kaldığını göstermektedir. Kinetik veriler atıksu arıtım sistemlerinin dizaynı ve kurulması için uygundur (Rengeraj ve arkadaşları, 2001).

### **3.4. Atıksu ve Kaplama Banyolarındaki Hekzavalent Kromun Belirlenmesi İçin Spektrofotometrik Yöntem Uygulaması**

Gao ve arkadaşlarının (1993) yaptığı bir çalışmada atıksu ve kaplama banyolarındaki hekzavalent kromun belirlenmesi için yeni bir spektrofotometrik yöntem tanımlanmıştır. Yöntem beryllon III'ün krom (VI) ile 0.02 M sülfürik asitli ortamda yükseltgenmesine dayanmaktadır. Beryllon III'ün absorbansındaki azalma 482 nm'de  $5.15 \times 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>'lik bir molar absorptivite ile ölçülmüştür. Krom(VI)'nın 0-25 µg/25 mL konsantrasyonlarında Beer yasasına uygunluk görülmektedir. Krom(III)'ün amonyum persülfatla krom(VI)'ya yükseltgenmesinden sonra toplam krom belirlenmektedir. Toplam krom miktarından krom(VI) miktarının çıkarılmasıyla krom(III) miktarı bulunmaktadır. Belirleme sınırı krom(VI) için 0.015, toplam klor için 0.020 µg/25 mL'dir. Beryllon III'ün oksidasyonu sülfürik asitli ortamda seyreltik krom(VI) ve Beryllon III karışımının 3 dakika su banyosunda tutulması ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonra karışım istenilen hacime tamamlanmakta ve

yükseltgenmiş Beryllon III ile boş deneme çözeltisinin 482 nm'deki absorbanları ölçülmektedir. Toplam kromun belirlenmesi için önce 250 µg'a kadar krom içeriği olan uygun hacimdeki krom çözeltisine 0.01 g amonyum persülfat katılarak 100°C'de 10 dakika kaynatılarak amonyum persülfatın tamamen bozunması sağlanmıştır. Çözelti uygun hacime seyreltilerek Beryllon III'ün yükseltgenmesiyle krom (VI)'nın belirlenmesindeki işleme devam edilmektedir. Ortamda bulunan K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının fazla miktarlarında bile yöntemin güvenilirliğini etkilemediği görülmüştür.

Yöntem, atıksulardaki ve kaplama banyolarındaki farklı yükseltgenme basamaklarındaki kromun doğrudan belirlenmesi için basit ve uygun bir yol sağlar. Elde edilen sonuçlar yeterince güvenli ve doğrudur (Gao ve arkadaşları, 1993).

### 3.5 Krom (III) ve Krom (VI)'nın Spektrofotometrik Olarak Ardı Ardına Tayini

Staden ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada ise krom (III) ve krom (VI) spektrofotometrik ardı ardına enjeksiyon sistemi (SIA) ile belirlenmiştir. SIA, rutin laboratuvar ölçümleri için basit oluşu ve örnek manuplasyonunun otomatik olarak yapılabilmesi nedeni ile potansiyel bir tekniktir. En büyük avantajı örnek manuplasyonunun otomatik olarak yapılabilmesinin yanısıra örnek ve reaktif hacminin en aza indirilmiş olmasıdır. SIA'da örnek ve reaktif bölgeleri ardarda bir tutulma bölgesine alınır. Böylece iyi tanımlanmış bölgeler akış geri dönerken bir bölgede tutulur. Bu bölgeler daha sonra bir reaksiyon bölgesi içinden dedektöre yönlendirilir.

Çalışmada önerilen sistemde tek dedektör kullanılmakta ve önce krom (VI) belirlenmekte daha sonra krom (III) seryum (IV) ile krom (VI)'ya yükseltgenerek toplam krom belirlenmektedir. Seçilen spektroskopik yaklaşım krom (VI)'nın difenil karbazid (DPC) ile olan spesifik reaksiyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon asidik ortamda meydana gelmekte ve spektrofotometrik olarak 548 nm'de gözlenebilen koyu kırmızı-mor kompleks oluşturmaktadır. Ligand diğer geçiş metalleri ile azda olsa reaksiyon vermektedir, fakat bu kompleksler krom (VI)'dan farklı renkler oluşturmakta böylece etkileme olasılıkları minimuma indirilmektedir. Sistemde örnekleme sıklığı % 1.1'lik bir örnek girişimi ile saatte 30 belirlemedir. Lineer aralık krom (III) için 0.85-25 mg/L krom (VI) için 0.16- 20 mg/L'dir. Belirleme sınırı ise sırasıyla 0.042 ve 0.023 mg/L'dir.

Daha önce de belirtildiği gibi sistem tamamen otomatik olarak çalışmaktadır. Tüm bileşenler sistemde uygun yerlere yerleştirilmekte ve cihazdan çıktı olarak zamana göre önce krom (VI)

sonra toplam kroma ait relatif yüksekliklerde pikler elde edilmektedir (Mulaudzi ve arkadaşları, 2002).

### **3.6 DPC, FAAS ve ETAAS Tekniklerinin Karşılaştırılması**

Monterio ve arkadaşları (2002) üç analitik tekniği (DPC, FAAS, ETAAS) karşılaştırılması ve laboratuvar ölçekli olarak tabaklama atıksularındaki toplam kromun eser miktarlarının belirlenebilmesi için hızlı ve güvenilir bir yöntem bulmuşlardır. Üç yöntem yaklaşık 60 sentetik tabaklama atığı örneğine uygulanmıştır. Örneklerin çoğunda (yaklaşık % 90) düşük krom konsantrasyonu nedeni ile FAAS ile toplam krom miktarı ölçülememiştir. Yöntemlerin üçüyle de elde edilen sonuçlar arasında iyi bir uyum vardır. Gerçek örneklerdeki krom sadece ETAAS ile belirlenebilmiştir. Analit katma tekniğinin % 97-104 geri kazanım ile ve daha önceden çalışılmış olan % 80 geri kazanımlı standart kalibrasyon tekniğinden daha uygun olduğu görülmüştür. Analit katma tekniği uygulanan örnekler için relatif standart sapma (RSD) % 15'den azdır.

Üç yöntemle de elde edilen sonuçlar 0.5 mg/L'den az krom içerikli atıkların ölçümü için uygundur. Ancak FAAS sistematik çalışma için uygun bir analitik yöntem değildir. DPC, eser miktardaki kromun belirlenmesi için en yaygın kullanılan analitik yöntem olmasına rağmen, ETAAS hızlı, daha az örnek ve ön işlem gerektiren bir yöntem olması nedeni ile toplam kromun belirlenmesi için önerilen yöntemdir.

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

#### 4.1.1 Kimyasal Maddeler

<u>Kimyasal Adı</u>	<u>Marka</u>
Krom (III) klorür heksahidrat	Merck 102487
Kalsiyum hidroksit	Merck 102047
Sodyum sülfat	Merck 106645
Hidroklorik asit (% 37)	Merck 100314
EDTA	Merck 100944
Müreksid indikatörü	Merck 106161
1,5-Difenil karbazid	Merck 103091
Perklorik asit (% 60)	Merck 100512
Sülfürik asit (95-98)	Merck 100713
Aseton	Merck 100013
Alüminyum oksit	Merck 101095
Sodyum nitrat	Merck 106535

#### 4.1.2 Cihazlar

<u>Cihaz Adı</u>	<u>Marka ve Model</u>
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre	Varian AA 20
UV-VIS Spektrofotometre	Pharmacia LKB Novaspec II
pH metre	Prazisions E-510
Isıtıcı	Chiltern HS-31
Terazi	Sartorius A 200S
Küvet	Hellma Q100S

### 4.2 Deri Atıksu Sentetik Çamuru Bileşenleri

% 27  $\text{Ca(OH)}_2$

% 13  $\text{Cr(OH)}_3$

% 60 inert madde

#### 4.2.1 1. Sentetik Kuru Çamur Örneğinin Hazırlanması

27.00 g  $\text{Ca(OH)}_2$

33.63 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

39.37 g İnerit madde ( $\text{NaNO}_3$ )

Bu miktarlar alındı havanda ezilerek karıştırıldı

#### 4.2.2 2. Sentetik Kuru Çamur Örneğinin Hazırlanması

45.00 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

34.00 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

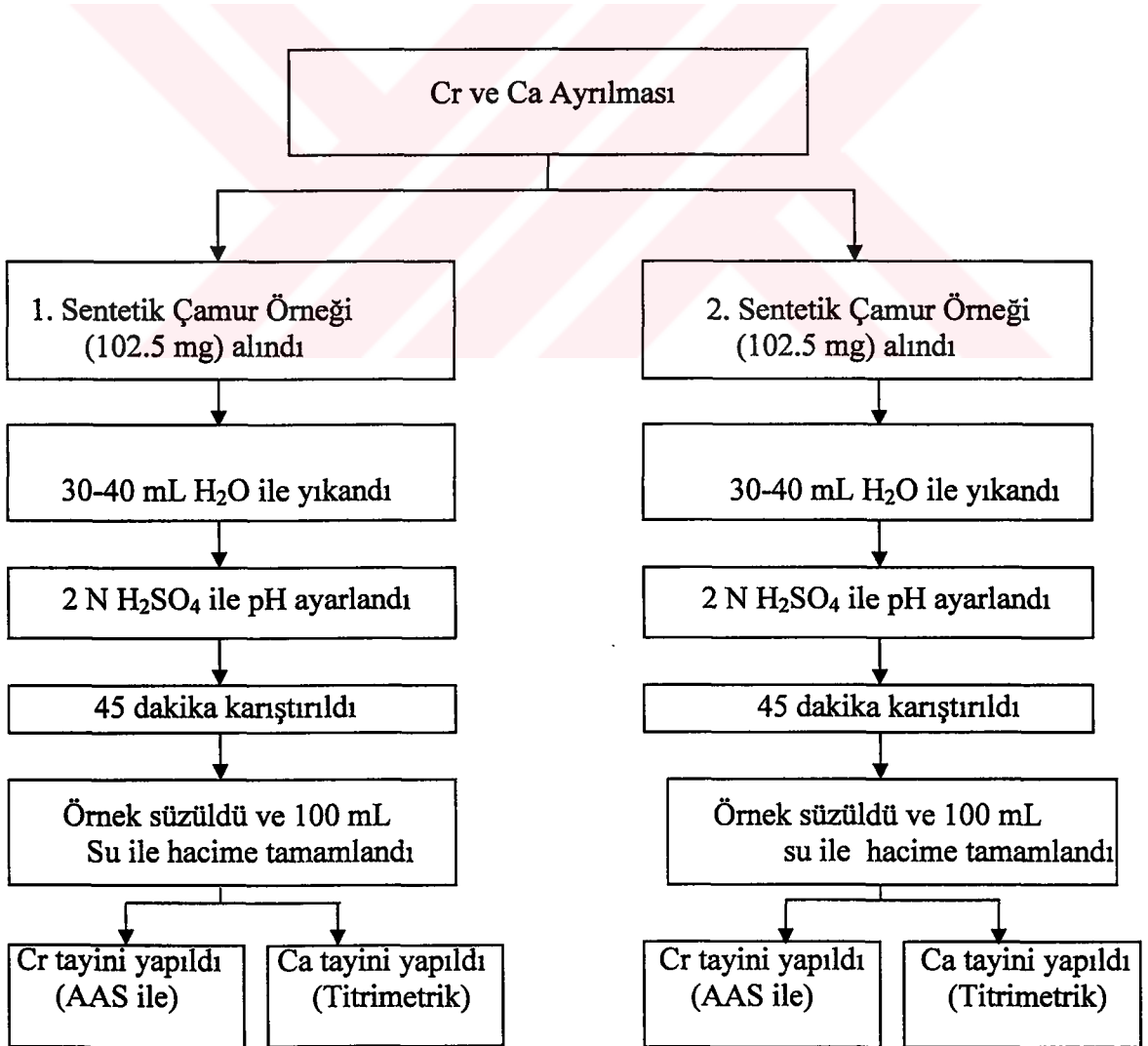
21.00 g İnerit madde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

#### 4.3 Denemeler

Denemeler 3 yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

##### 4.3.1 1. Yöntem

Su ve seyreltik sülfürik asitte yıkanan sentetik çamur örneklerinde krom tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, kalsiyum tayini için titrasyon yöntemi kullanıldı.



#### 4.3.1.1 1. Sentetik Kuru Çamur Örneğinin Çözeltilerinin Hazırlanması

4.2.1’de Kurutulmuş olan sentetik kuru çamur örneklerinden 102.5 mg tartıldı.

Su ile dağıtılan sentetik kuru çamur örneği 30-40 mL suda dağıtılarak başlangıç pH’ları 10-11 arasında ölçüldü. Seyreltik sülfürik asit çözeltisi kullanarak sırası ile pH 0.5, 0.93, 1.54, 1.96, 2.34 ve 3.04 olan sentetik çamur çözeltileri elde edildi. pH’ı ayarlanan çözeltiler 1 saat süreyle 20°C’de magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra örnekler kantitatif süzgeç kağıdı ile 100 mL’lik balon jöjeler içine süzüldü ve balonlar su ile hacmine tamamlandı.

Aynı işlem su yerine çok seyreltik sülfürik asit bile tekrarlandı.

#### 4.3.1.2 2. Sentetik Çamur Örneğinin Çözeltilerinin Hazırlanması

Ca(OH)<sub>2</sub> ve CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O’dan 4.2.2’de belirtilen miktarlarda alınarak az miktarda su içersinde çözümlenerek birleştirilen karışıma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katıldı. Karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzülerek 2 gün dinlenmeye bırakıldı. Süzüldükten sonra etüvde kurutulularak havanda ezme suretiyle homojenize edildi. Hazırlanan sentetik çamur örneği ayrı ayrı hem suda hem de seyreltik asitte yıkanarak kurutuldu. Kurutulmuş olan sentetik kuru çamur örneklerinden 102.5 mg tartıldı.

Sentetik kuru çamur örneklerinden 102,5 mg alındı yine seyreltik asit ile yıkanan sentetik kuru çamur örneği 30-40 mL seyreltik asit ile karıştırılarak başlangıç pH’ları 10-11 arasında ölçüldü. Seyreltik sülfürik asit çözeltisi kullanarak sırası ile pH 0.48, 0.90, 1.66, 1.96, 2.56 ve 2.99 olan sentetik çamur çözeltileri elde edildi. pH’ı ayarlanan çözeltiler 1 saat süreyle 20°C’de magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra örnekler kantitatif süzgeç kağıdı ile 100 mL’lik balon jöjeler içine süzüldü ve balonlar su ile hacmine tamamlandı.

#### 4.3.1.3 Krom Miktarının Tayin Edilmesi

4.3.1.1 ve 4.3.1.2 de anlatılan deneyler sonucu ele geçen 100 ml’lik çözeltiler pH’ı ayarlanmış olan çözeltilerin alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde Cr miktarları okundu.

#### 4.3.1.4 Kalsiyum Miktarının Tayin Edilmesi

5 mL yukardaki çözeltilerinden alındı üzerinde 0.5-1.0 mL amonyak çözeltisi ve birkaç damla mureksid indikatörü ilave edildi. Çözelti kırmızıdan menekşe rengi oluşana kadar EDTA ile titre edildi. Çözünen Ca miktarları  $m = E \times N \times S \times (100/5)$  formülünden hesaplandı

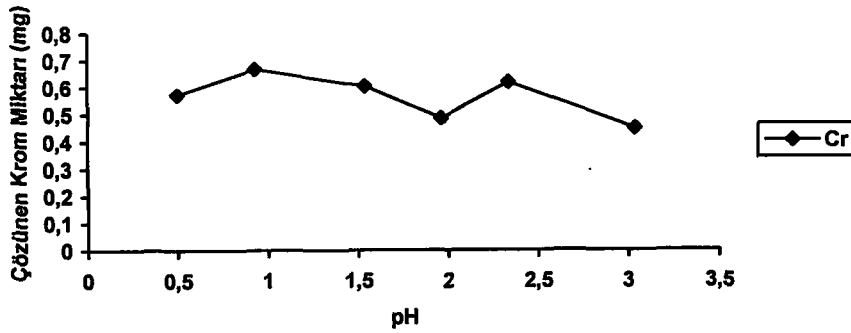
Hem 1. hem de 2. sentetik çamur örneklerinden okunan ve hesaplanan değerler Çizelge 4.1- Çizelge 4.4'de, okunan parametrelerin birbirleri arasındaki ilişkinin grafiğinde Şekil 4.1- Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 1.Sentetik kuru çamur örneği (suda dağıtılan)

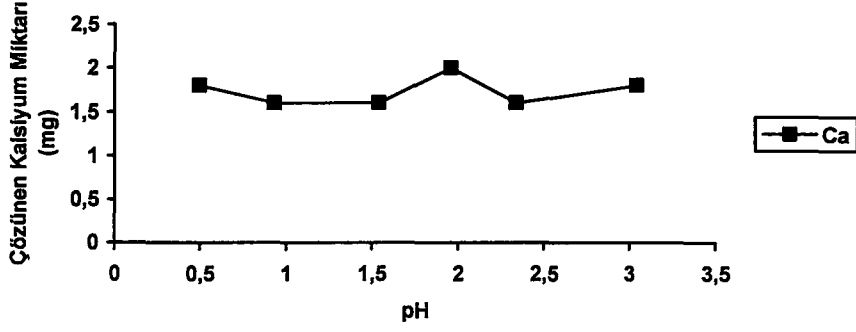
pH	Çözünen krom miktarı (mg)	Çözünen kalsiyum miktarı (mg)	% Krom geri kazanımı	% Kalsiyum geri kazanımı
0.50	0.5753	1.80	22.68	12.33
0.93	0.6699	1.60	26.41	10.97
1.54	0.6065	1.60	23.91	10.97
1.96	0.4866	2.00	19.18	13.71
2.34	0.6195	1.60	24.42	10.97
3.04	0.4480	2.00	17.66	12.33

Çizelge 4.2 1.Sentetik kuru çamur örneği (seyreltik asitte dağıtılan)

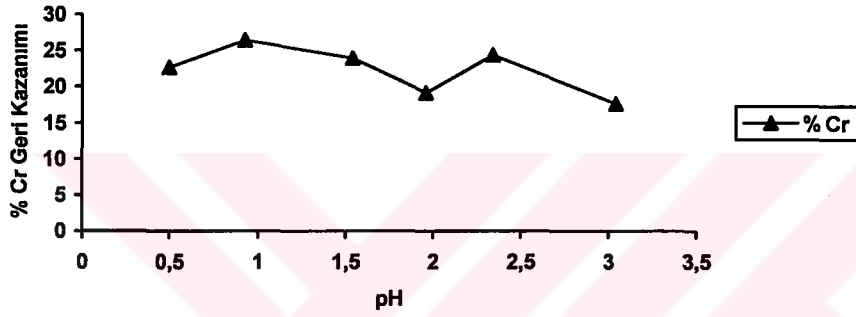
pH	Çözünen krom miktarı (mg)	Çözünen kalsiyum miktarı (mg)	% Krom geri kazanımı	% Kalsiyum geri kazanımı
0.63	0.5943	1.26	23.43	8.64
0.85	0.6203	1.26	24.47	8.64
1.21	0.6148	1.29	24.23	8.84
1.66	0.5454	1.32	21.50	9.04
2.88	0.4478	1.20	17.65	8.22
3.17	0.4945	1.30	19.43	8.91



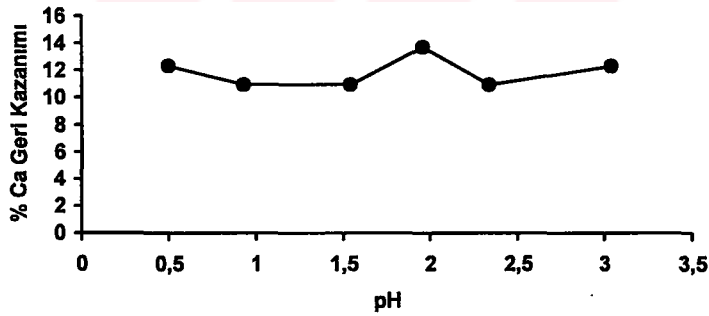
Şekil 4.1 1.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi



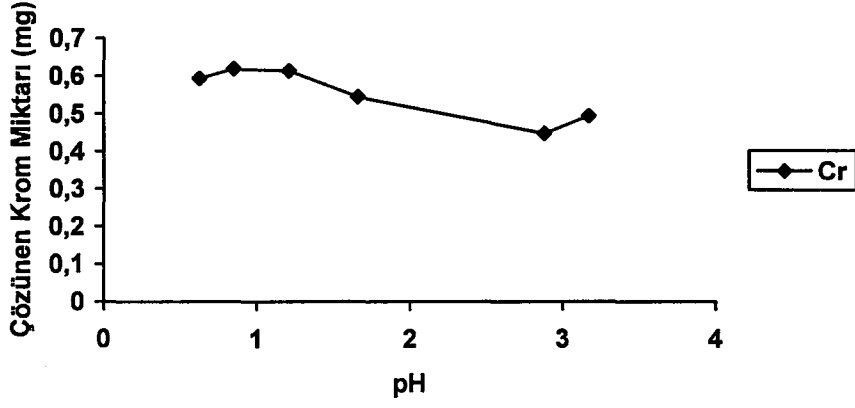
Şekil 4.2 1.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi



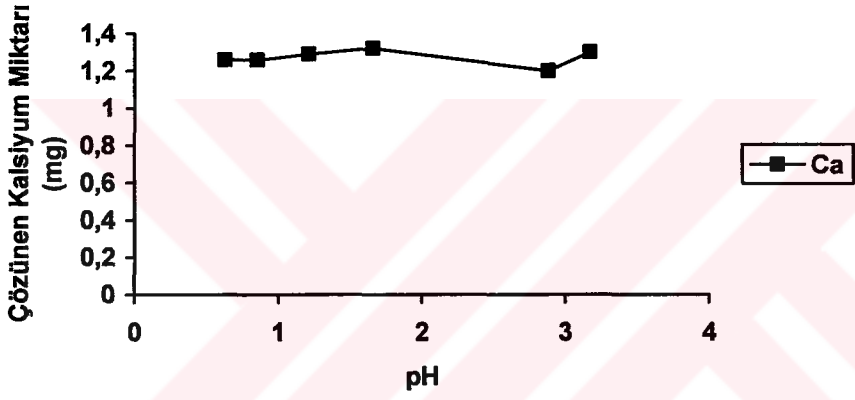
Şekil 4.3 1.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği



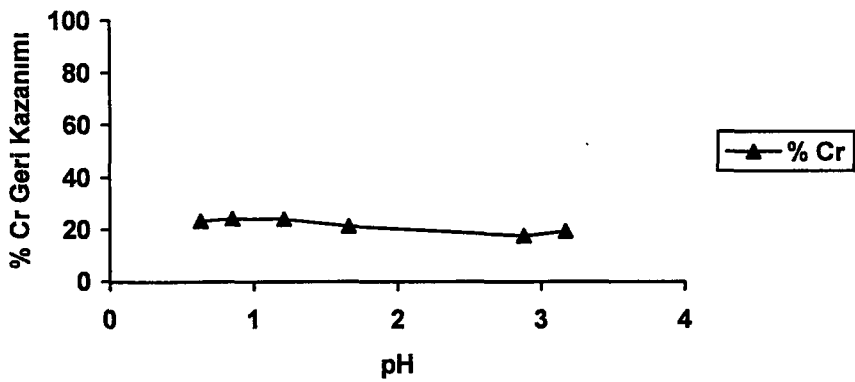
Şekil 4.4 1.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği



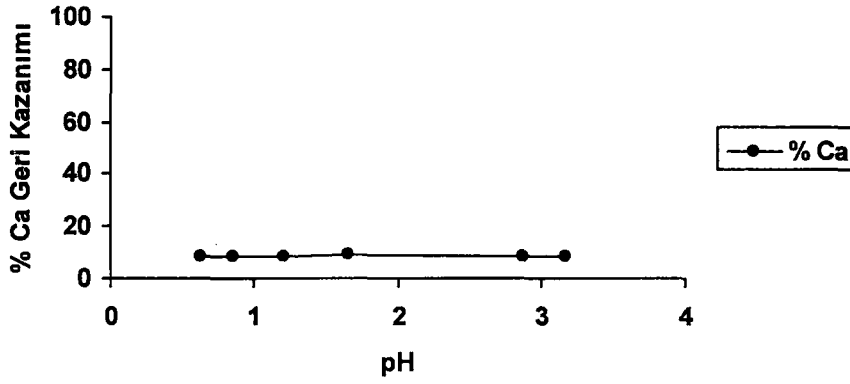
Şekil 4.5 1.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi



Şekil 4.6 1.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi



Şekil 4.7 1.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan ) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği



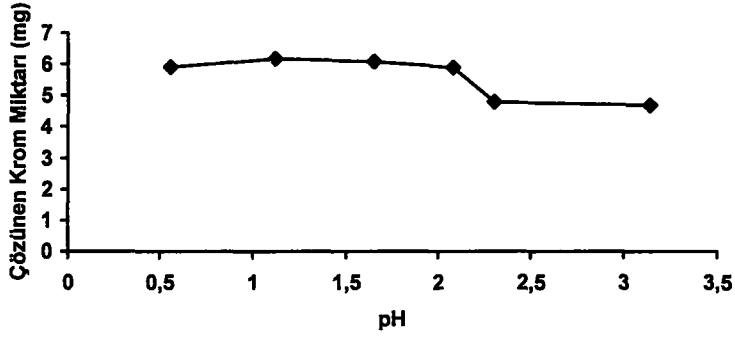
Şekil 4.8 1.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği

Çizelge 4.3 2.Sentetik kuru çamur örneği (suda yıkanmış)

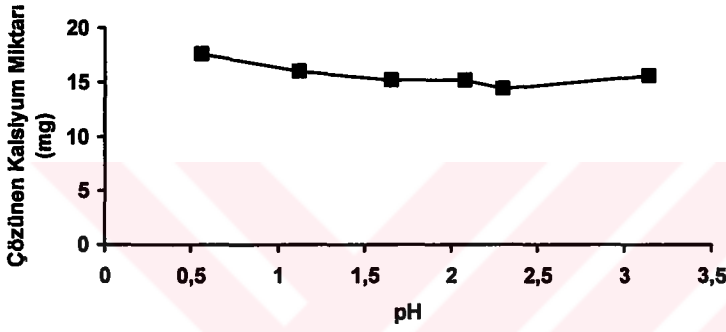
pH	Çözünen krom miktarı (mg)	Çözünen kalsiyum miktarı (mg)	% Krom geri kazanımı	% Kalsiyum geri kazanımı
0.56	5.93	17.60	89.44	70.56
1.12	6.20	16.00	95.05	64.15
1.65	6.09	15.20	91.86	60.95
2.08	5.89	15.20	88.83	60.95
2.30	4.80	14.40	72.40	57.74
3.14	4.70	15.60	70.89	62.55

Çizelge 4.4 2.Sentetik kuru çamur örneği (seyreltik asitte dağıtılan)

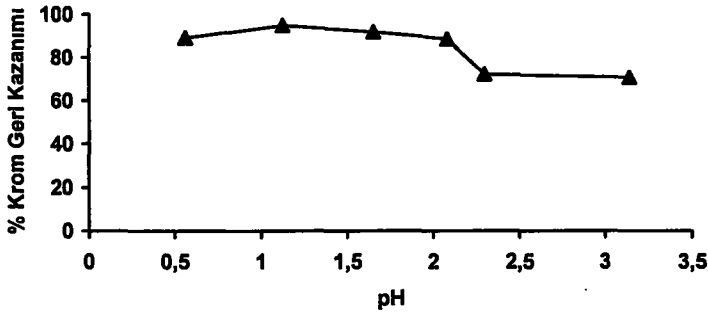
pH	Çözünen krom miktarı (mg)	Çözünen kalsiyum miktarı (mg)	% Krom geri kazanımı	% Kalsiyum geri kazanımı
0.48	5.14	17.40	77.53	69.77
0.90	6.24	16.80	94.12	67.36
1.66	5.54	17.20	83.56	68.97
1.96	5.39	16.40	81.30	65.76
2.56	5.28	15.80	79.64	63.35
2.99	5.10	16.00	76.92	64.15



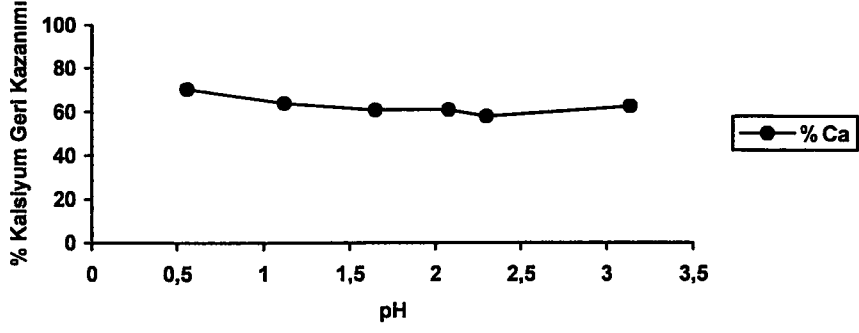
Şekil 4.9 2.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi



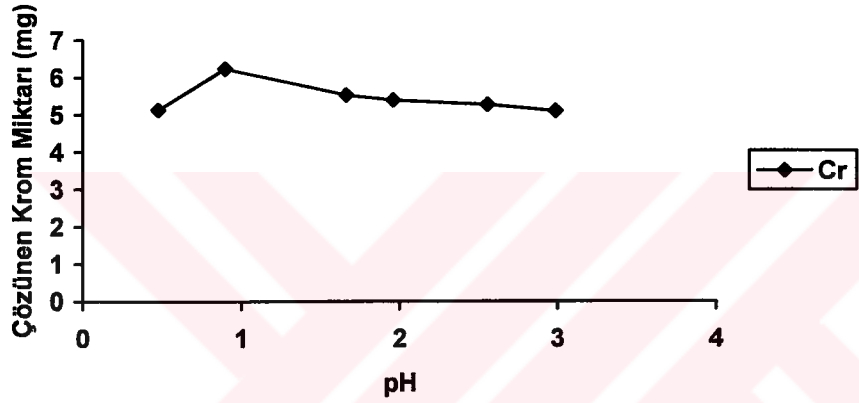
Şekil 4.10 2.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi



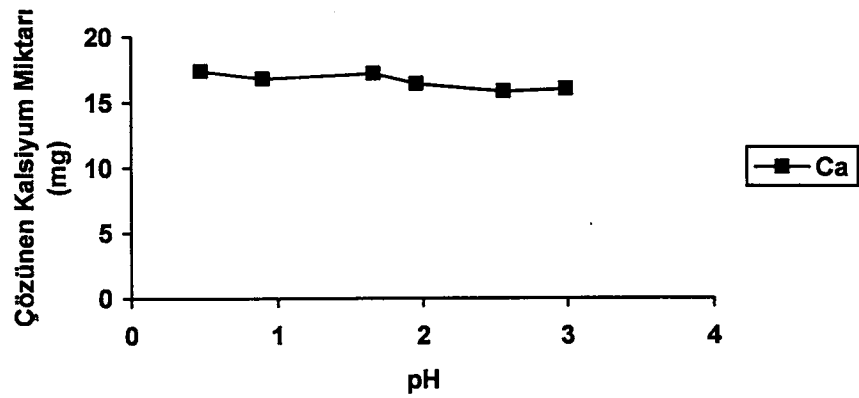
Şekil 4.11 2.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği



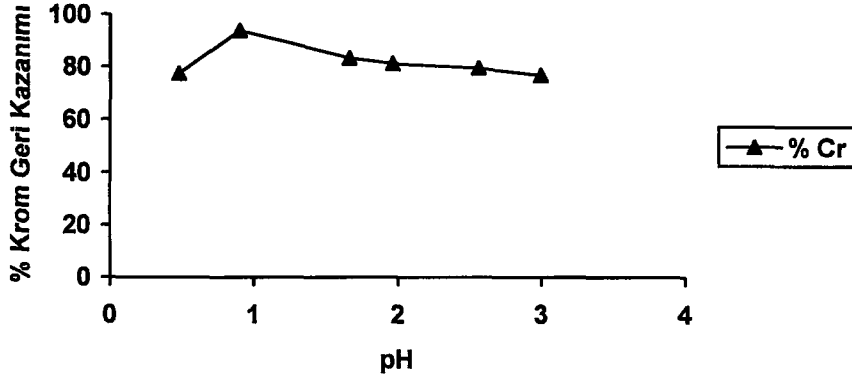
Şekil 4.12 2.Sentetik çamur örneğinin (suda dağıtılan) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği



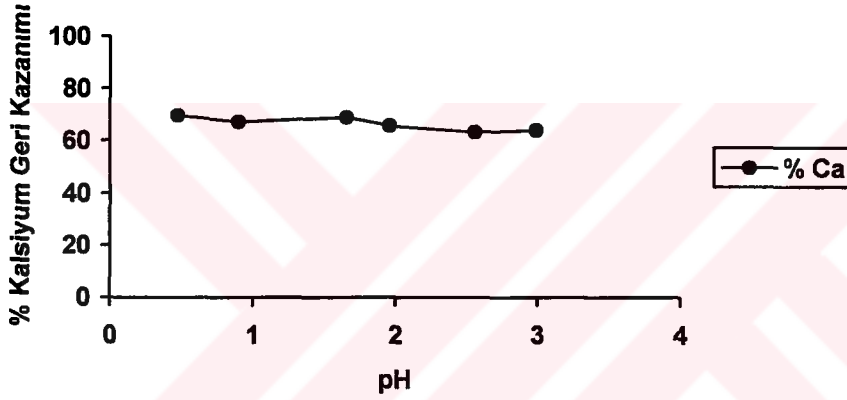
Şekil 4.13 2.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile çözünen krom miktarı ilişkisi



Şekil 4.14 2.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile çözünen kalsiyum miktarı ilişkisi



Şekil 4.15 2.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile % Cr geri kazanımı grafiği



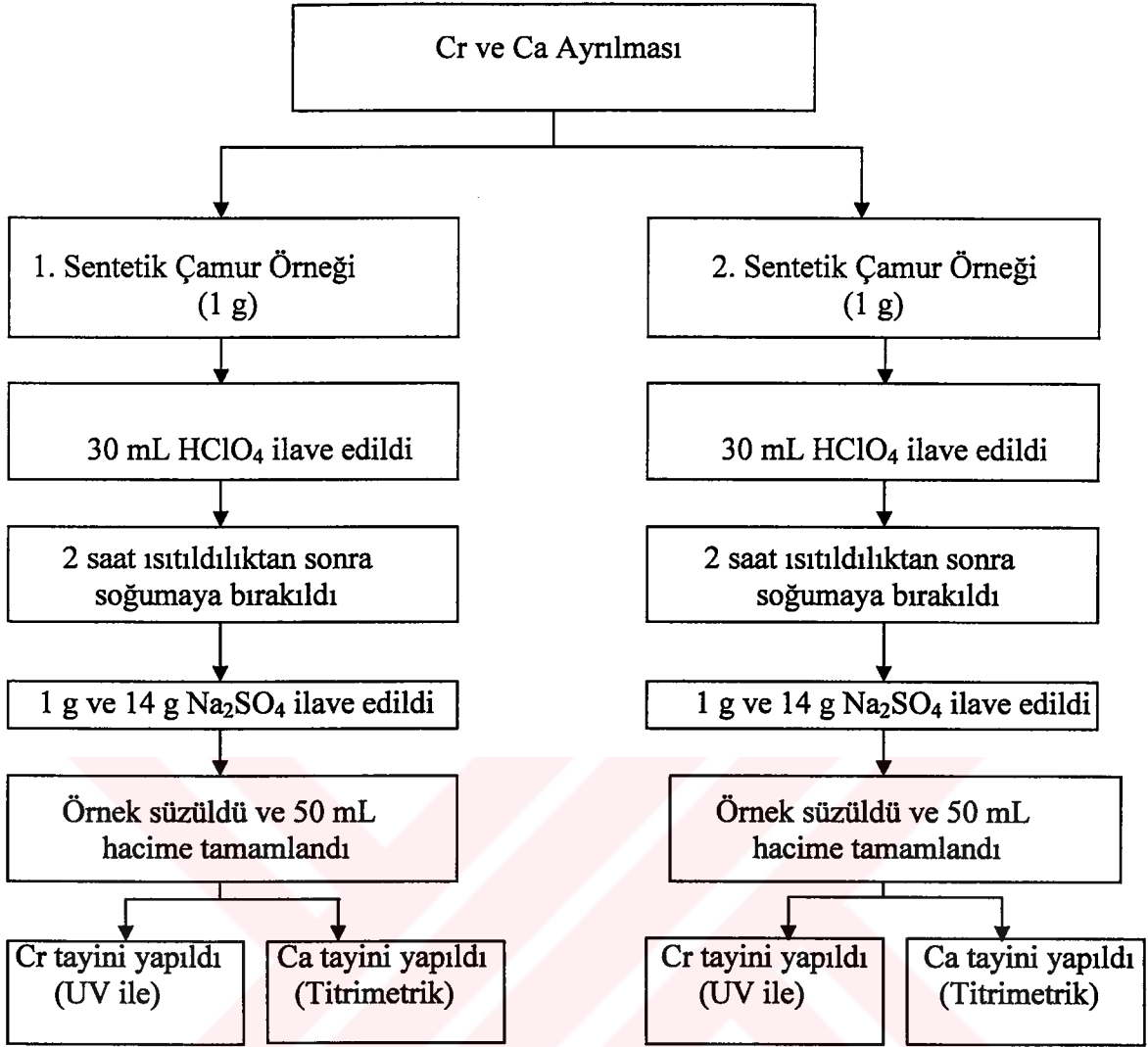
Şekil 4.16 2.Sentetik çamur örneğinin (seyreltik asitte dağıtılan) pH ile % Ca geri kazanımı grafiği

#### 4.3.2 2. Yöntem

Sentetik çamur örneklerindeki  $Cr^{3+}$  perklorik asit ile  $Cr^{6+}$ 'ya yükseltgenerek krom tayini için Ultraviyole Spektrofotometresi, kalsiyum tayini için titrasyon yöntemi kullanıldı.

##### 4.3.2.1 Standart Çözelti Hazırlanması

0.05 g  $K_2Cr_2O_7$  alındı ve 1 L'lik balon jodede destile su ile hacmine tamamlanarak 50 ppm'lik  $K_2Cr_2O_7$  stok çözeltisi elde edildi. Elde edilen stok çözeltiden sırasıyla 0.4 mL, 0.6 mL, 0.8 mL ve 1.0 mL alınarak 100 mL'lik balon jodelerde hacmine tamamlandı ve 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm ve 0.5 ppm'lik standart çözeltiler elde edildi.



#### 4.3.2.2 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hazırlanması

16.3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alınarak 100 mL'lik balonjojede destile su ile hacmine tamamlandı.

#### 4.3.2.3 Difenil Karbazid Çözeltisinin Hazırlanması

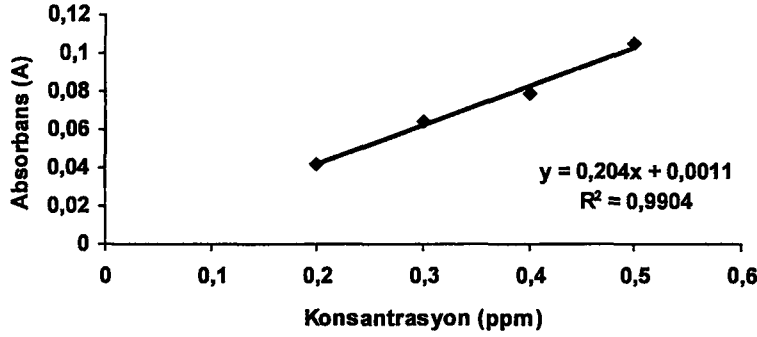
0.025 g Difenil karbazid alınarak aseton ile 10 mL hacmine tamamlandı.

#### 4.3.2.4 Standart Eğrinin Oluşturulması

Elde edilen 0.2 ppm, 0.3 ppm, 0.4 ppm ve 0.5 ppm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltilerinin her birinden ayrı ayrı örnekler hazırlandı. Bunun için her çözeltiden alınan 15 mL K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> üzerine 0.8 mL 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1.0 mL Difenil karbazid çözeltisi ilave edilerek toplam hacim 25 mL'ye tamamlandı. Mor renkli kompleks oluşumu gerçekleşti. Hazırlanan kompleksler blanke karşı UV spektrofotometresinde 540 nm dalga boyunda okundu. Okunan absorbans değerleri Çizelge 4.5'te, elde edilen standart eğri grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 UV spektrofotometresinde okunan absorbans değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Absorbans (A)
0.2	0.042
0.3	0.064
0.4	0.079
0.5	0.105



Şekil 4.17. Standart eğri grafiği

#### 4.3.2.5 Sentetik Çamur Örneklerinin Hazırlanması

##### 4.3.2.5.1 1. Sentetik Çamur Örneği

1. sentetik çamur örneğinden 1 g alınarak üzerine 30 mL derişik hidroklorik asit konarak çözünmesi sağlandı ve çözeltinin hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

##### 4.3.2.5.1.1 Metodun Uygulanması

Hazırlanan 1. sentetik çamur örneği çözeltisinden 3 adet 15 mL ayrı ayrı alınarak 30 mL perklorik asit ilave edildi. 2 saat süre ile ısıtılarak soğumaya bırakıldı. 1. çözelti 50 mL'lik balon jøjeye aktararak dikkatli bir şekilde yavaş yavaş destile su ile hacmine kadar tamamlandı. 2. çözeltinin üzerine 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek, 3. çözeltinin üzerine 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek aynı şekilde hacim 50 mL'ye getirildi.

##### 4.3.2.5.1.2 Krom Tayini

1. sentetik çamur örneği çözeltisinden hazırlanmış olan 3 adet örnek UV spektrofotometresi ile ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

##### 4.3.2.5.1.3 Kalsiyum Tayini

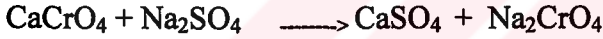
Kalsiyum 1. yöntemde olduğu gibi titrimetrik olarak tayin edildi. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 2. Spektrofotometrik analiz yöntemi ile ilgili kalsiyumun krom üzerindeki interferans etkisini gösteren veriler.

Örnek	Çözünen Krom Miktarı (mg)	Çözünen Kalsiyum Miktarı (mg)
1.Sentetik çamur örneği çözeltisi	6.106	130
1.Sentetik çamur örneği çözeltisi + 1 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.18	88
1.Sentetik çamur örneği çözeltisi + 14 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22.26	50

Elde edilen verilere göre difenilkarbazid ile reaksiyon sonunda saptanan krom miktarları, gerçekte olduğundan daha küçüktür. Bunun nedeni, ortamda bulunan kalsiyumun krom ile CaCrO<sub>4</sub> şeklinde çökelti oluşturmasıdır.

Ortama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Kalsiyum sülfat, kalsiyum kromata göre daha düşük çözünürlük çarpımına sahip olduğundan çökme önceliğine sahiptir. Yukardaki reaksiyona göre krom iyonik hale geçtiğinden dolayı krom miktarı yükselmektedir.

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi 1. sentetik çamur örneği çözeltisine 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile kromun geri kazanımı en yüksektir. Bu nedenle 2. sentetik çamur örneği çözeltisine yalnızca 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek ölçümleri alınmıştır.

#### 4.3.2.5.2 2. Sentetik Çamur Örneği

2. sentetik çamur örneğinden 1 g alınarak üzerine 30 mL derişik hidroklorik asit konarak çözünmesi sağlandı ve çözeltinin hacmi 250 mL'ye tamamlandı.

##### 4.3.2.5.2.1 Metodun Uygulanması

Hazırlanan 2. sentetik çamur örneği çözeltisinden 15 mL alınarak 30 mL perklorik asit ilave edildi. 2 saat süre ile ısıtılarak soğumaya bırakıldı. Üzerine 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 50 mL'lik balon jöjeye aktarıldı. Dikkatli bir şekilde yavaş yavaş destile su ile hacmine kadar tamamlandı.

#### 4.3.2.5.2.2 Krom Tayini

2. sentetik çamur örneği çözeltisinden hazırlanmış olan örnek UV spektrofotometresi ile ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

#### 4.3.2.5.2.3 Kalsiyum Tayini

Kalsiyum yine 1. yöntemde olduğu gibi titrimetrik olarak tayin edildi. Elde edilen değerler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 2. Yöntem ile yapılmış olan 2.sentetik çamur örneğinden elde edilen değerler

Örnek	Çözünen Krom Miktarı (mg)	Çözünen Kalsiyum Miktarı (mg)
2.Sentetik çamur örneği çözeltisi + 14 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	51.53	94

#### 4.3.3 3. Yöntem

Amberjet 1200 reçinesinden geçirilen sentetik çamur örneklerindeki krom tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, kalsiyum tayini için titrasyon yöntemi kullanıldı.

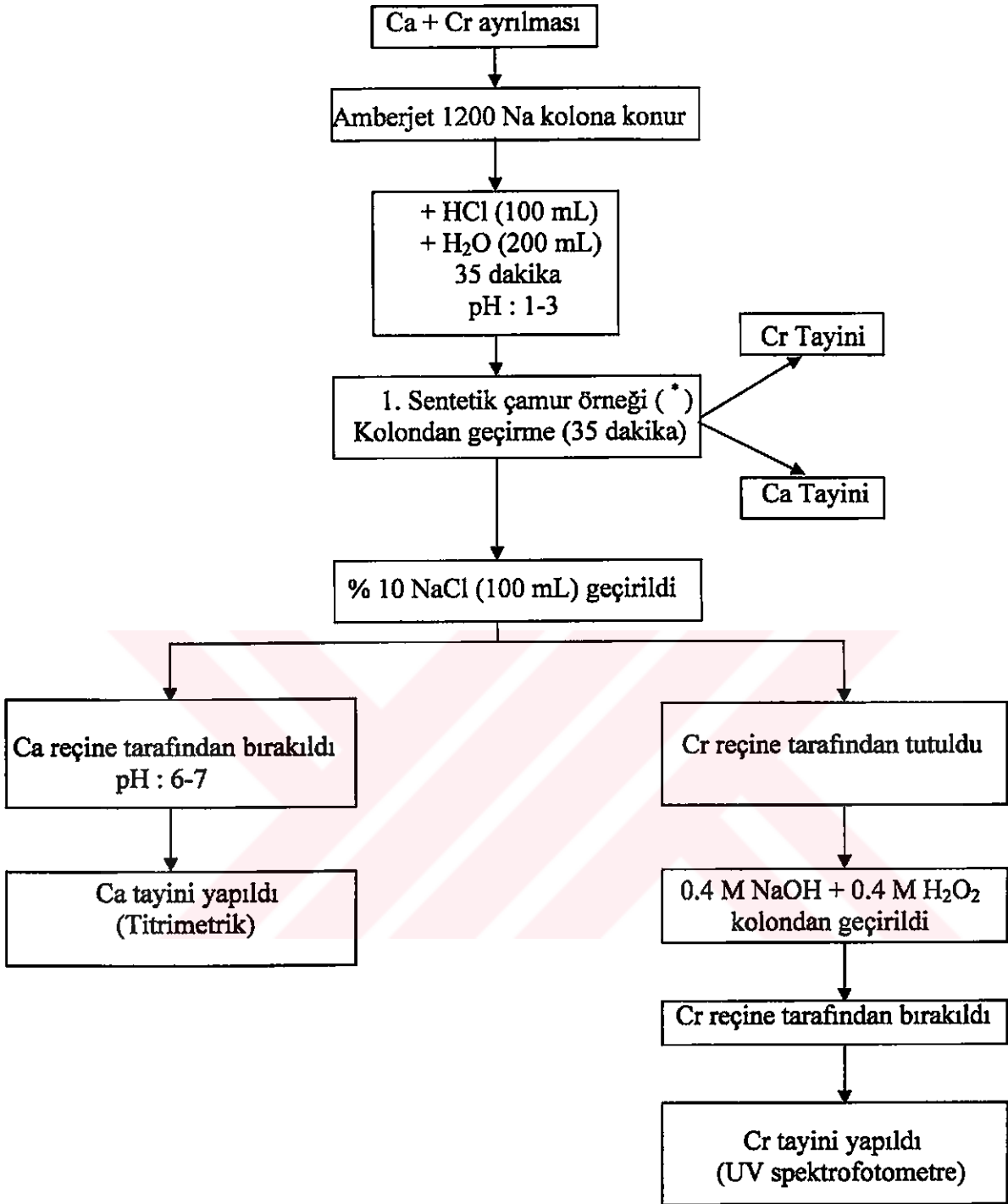
##### 4.3.3.1 Sentetik Çamur Örneklerinin Hazırlanması

1. ve 2. sentetik çamur örneklerinden ayrı ayrı 1’er g alınarak üzerlerine 100’er mL derişik hidroklorik asit konarak çözünmeleri sağlandı ve çözeltilerin hacmi 250 mL’ye tamamlandı.

##### 4.3.3.1.1 Metodun Uygulanması

Kolonda kullanılan Amberjet 1200 Na reçinesi önce 100 mL hidroklorik asit ile daha sonra 200 mL su ile 35 dakika süre içersinde yıkandı (pH : 2.65). Hazırlanan 1. sentetik çamur örneği çözeltisinin ( ) 100 mL’si kolon içersinden geçirildi. Daha sonra krom ve kalsiyum tayini yapıldı.

Kolon içersinden krom ve kalsiyumun geri kazanılması için 100 mL % 10’luk NaCl geçirildi. Kalsiyum reçine tarafından bırakıldı. Kolondaki reçine tarafından tutulan krom 0.4 M NaOH ile 0.4 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yıkanarak serbest bırakılması sağlandı.



( \* ) Aynı işlemler 2. sentetik çamur örneği için de yapılmıştır.

#### 4.3.3.1.2 Krom Tayini

Kolondan alınan 1. ve 2. sentetik çamur örneği çözeltileri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

#### 4.3.3.1.3 Kalsiyum Tayini

Kalsiyum 1. yöntemde olduğu gibi titrimetrik olarak tayin edildi. Elde edilen değerler Çizelge

4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 3. Yöntem ile yapılmış olan 1. ve 2.sentetik çamur örneklerinden elde edilen değerler

<b>Örnek</b>	<b>Çözünen Toplam Krom Miktarı (mg)</b>	<b>Çözünen Toplam Kalsiyum Miktarı (mg)</b>	<b>% Krom Geri Kazanımı</b>	<b>% Kalsiyum Geri Kazanımı</b>
1.Sentetik çamur örneği çözeltisi	19.32	130.06	76.15	89.14
2.Sentetik çamur örneği çözeltisi	64.88	201.30	82.02	82.70

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapmış olduğumuz çalışmada denenen üç yöntemi ayrı ayrı ele alacak olursak aşağıdaki sonuçları özetleyebiliriz:

### 1. Yöntemde,

Su ile yıkanmış 1. sentetik kuru çamur örneği kullanıldığında Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi pH 0.93'te % krom geri kazanımı (Şekil 4.3), pH 1.96'da % kalsiyum geri kazanımı (Şekil 4.4) en yüksek değerdedir.

Seyreltik asit ile yıkanmış 1. sentetik kuru çamur örneği kullanıldığında Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi pH 0.85'te % krom geri kazanımı (Şekil 4.7), pH 1.66'da % kalsiyum geri kazanımı (Şekil 4.8) en yüksek değerdedir.

Bu sonuçlara göre 1. sentetik kuru çamur örneklerinde % krom geri kazanımı için en iyi pH değeri 1 civarında, % kalsiyum geri kazanımı için en iyi pH değeri 2 civarındadır.

Su ile yıkanmış 2. sentetik kuru çamur örneği kullanıldığında Çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi pH 1.12'de % krom geri kazanımı (Şekil 4.11), pH 0.56'da % kalsiyum geri kazanımı (Şekil 4.12) en yüksek değerdedir.

Seyreltik asit ile yıkanmış 2. sentetik kuru çamur örneği kullanıldığında Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi pH 0.90'da % krom geri kazanımı (Şekil 4.15), pH 0.48'de % kalsiyum geri kazanımı (Şekil 4.16) en yüksek değerdedir.

Bu sonuçlara göre 2. sentetik kuru çamur örneklerinde % krom geri kazanımı için en iyi pH değeri yine 1 civarında, % kalsiyum geri kazanımı için en iyi pH değeri 0.5 civarındadır.

### 2. Yöntemde,

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi 1. ve 2. sentetik çamur örnekleri çözeltilerine 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile kromun geri kazanımı en yüksektir. Kalsiyumun geri kazanımı ise Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılması ile kalsiyum çöktüğünden dolayı en düşüktür. Kromun ve kalsiyumun geri kazanımları birbirleri ile ters orantı göstermektedir.

### 3. Yöntemde,

Amberjet 1200 reçinesinden geçirilen sentetik çamur örneklerindeki krom tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, kalsiyum tayini için titrasyon yöntemi kullanılmış ve Çizelge 4.8'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan bu çalışmayı yukarıda verilen sonuçlar ve bilgiler doğrultusunda aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz:

1. Yöntemde 1. Sentetik kuru çamur örnekleri ile iyi bir ayırma temin edilmiştir. 2. Sentetik kuru çamur örnekleri ile elde edilen yüksek kalsiyum geri kazanım değerlerine karşılık, su ve asitte yıkama ile % 95'lere varan oldukça yüksek krom geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Ayırmanın iyileştirilmesi için 2. yönleme başvurulmuştur.

2. Yöntemde sentetik çamur çözeltisine sodyum sülfat ilave edilerek çözünürlüğü çok düşük olan kalsiyum sülfatın oluşarak süzme ile ortamdan uzaklaştırılması ve kalsiyum miktarının daha da azaltılması amaçlanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile amaçlanan yaklaşım gerçekleşmiş ve ayırmanın etkinliği artmıştır.

3. Yöntem ile iyon değiştirici reçine Amberjet 1200 Na'un kullanılması ayırma işlemine seçicilik kazandırmış ve yüksek geri kazanımlar ile kalsiyum ve kromun ayrılmasına izin verilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Adato, N. (1993), "Adsorption of Cu, Cd and Cr", M.S.Tez, Boğaziçi Üniversitesi.
- Alpar, S.R., Hakdiyen, İ., Bigat, T. (1971), Sınai Kimya Analiz Metodları, İstanbul Üniversitesi, Cilt 1, 278-280.
- Bartosch, C., Kiefer, R., Höll, W.H. (2000), Separation of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH, Part I : Application of Cation Exchangers in Binary Systems, Reactive and Functional Polymers, 45, 197-210.
- Baykut, F., Aydın, A. ve Baykut, S. (1987), Çevre Sorunları ve Koruması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 122-152.
- Breusch, F.L., Ulusoy, E. (1987), Genel ve Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 63, 239,325
- 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., Inc., Rahway, N.J., USA.
- Dökmeci, İ. (1988), Toksikoloji, Akut ve Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi, Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul, 336-354.
- Gao, R., Zhao, Z., Zhou, Q. ve Yuan, D. (1993), "Simultaneous Determination of Hexavalent and Total Chromium in Water and Plating Baths by Spectrophotometry", *Talanta*, 40, 5, 637-640.
- Gülensoy, H. (2003), Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Türkiye Kimya Derneği Yayınları, No: 16, İstanbul, 109,110, 134-153.
- Mulaudzi, L., Staden, J., ve Stefan, R. (2002), "Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) by Use of a Spectrophotometric Sequential Injection System", *Analytica Chimica Acta*, 467, 51-60.

Monterio, M.I.C., Fraga, I.C.S., Yallouz, A.V., Oliveria, N.M.M. ve Riberio, S.H. (2002), "Determination of Total Chromium Traces in Tannery Effluents by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Flame Atomic Absorption Spectrometry and UV-Visible Spectrophotometric Methods", *Talanta*, 58, 629-633.

Nakano, Y., Tanaka, M., Nakamura, Y. ve Konno, M. (2000) "Removal and Recovery System of Hexavalent Chromium from Waste Water by Tannin Gel Particles", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 33 (5), 747-752.

Rengeraj, S., Yeon, K., Moon, S. (2001), "Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins", *Journal of Hazardous Materials*, B87, 273-287.

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 Kimyası Dersleri-Metaller, Alaşımları ve Bileşikleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No : 86, 97-120, 478-493.

Vogel, A.I. ( 1961), A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis, Longman, Third Ed., 792-793.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 20.01.1977

Doğum yeri Derbassie/Suriye

Lise 1992-1995 Yarmouk Lisesi

Lisans 1996-2000 Halep Üniversitesi, Fen Fakültesi  
Fizik-Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2001- 2004 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

**Çalıştığı Kurumlar**

2002-2003 Suudi Arabistan Lisesi, İstanbul

2003-2004 Libya Lisesi, İstanbul