

154515

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORTAMLARDA BAKIR VE KURŞUN
METALLERİNİN İYON DEĞİŞTİRİCİ VE FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ

Kimya Öğretmeni Kadir Fatih MUTLU

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Abdülrezzak
Bazdoğan

Yrd. Doç. Dr. İkbâl Koyuncu

J. Söğüt

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İkbâl KOYUNCU

Prof. Dr. Ülker Beker

İSTANBUL, 2004

SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BÖLÜM.....	2
2.1 Bakır.....	2
2.1.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
2.1.2 Bakırın Kaynakları ve Çevreye Etkisi.....	2
2.1.3 Bakırın Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu.....	4
2.2 Kurşun.....	4
2.2.1 Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2.2 Kurşunun Kaynakları ve Çevreye Etkisi.....	5
2.2.3 Kurşunun Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu.....	7
2.3 Zenginleştirme Teknikleri.....	7
2.3.1 İyon Değiştiriciler.....	7
2.3.1.1 İyon Değiştiricilerin Tanımı.....	7
2.3.1.2 İyon Değiştirici Reçinelerin Teorik Temelleri.....	7
2.3.1.3 İyon Değiştirici Reçineler.....	8
2.3.1.3.1 Katyon Değiştirici Reçineler.....	9
2.3.1.3.1.a Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçineler.....	11
2.3.1.3.1.b Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler.....	12
2.3.1.3.2 Anyon Değiştirici Reçineler.....	12
2.3.1.3.2.a Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler.....	12
2.3.1.3.2.b Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçineler.....	14
2.3.1.4 İyon Değiştirme Reaksiyonları.....	14
2.3.1.4.1 Reçine Tarafından Cu^{+2} İyonlarının Tutulmasına Ait Reaksiyon.....	14
2.3.1.4.2 Reçine Tarafından Pb^{+2} İyonlarının Tutulmasına Ait Reaksiyon.....	15
2.3.1.5 İyon Değiştirici Reçinenin Kullanım Öncesi Hazırlığı.....	15
2.3.1.5.1 Reçinenin Hazırlanması.....	15
2.3.1.5.2 Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi.....	15
2.3.1.5.3 Reçinenin Hacminin Ölçülmesi.....	15
2.3.1.5.4 İyon Değiştirici Reçinenin Korunması İçin Alınacak Tedbirler.....	15
2.3.1.6 İyon Değiştiricilerin Özellikleri.....	16
2.3.1.6.1 Kapasite.....	16
2.3.1.6.2 İyonik Güç.....	16
2.3.1.6.3 Yoğunluğu.....	17
2.3.1.6.4 Su İçeriği.....	17
2.3.1.6.5 Fizikokimyasal Kararlılık.....	17
2.3.1.6.5.1 Yükseltgenme.....	17
2.3.1.6.5.2 Sıcaklık.....	17

2.3.1.6.5.3	Zehirlenme.....	17
2.3.1.6.5.4	Osmotik Yükler	18
2.3.1.6.5.5	Aşınma	18
2.3.2	Flotasyon	18
2.3.2.1	Yüzdürmeden Sonraki Taşıyıcı Çöktürme	19
2.3.2.2	Önemli Deneysel Faktörler	19
2.3.2.2.1	Toplayıcı Çökelti (Kollektörler).....	19
2.3.2.2.2	Kabarcıklanma.....	20
2.3.2.2.3	Çözeltinin pH Değeri	21
2.3.2.2.4	Yüzey Aktif Maddeler	21
2.3.2.3	Uygulamalar	23
2.3.3	Ekstraksiyon	23
2.3.4	Kromatografi	24
2.3.5	Buharlaştırma	25
2.3.6	Çöktürme.....	25
2.3.7	Adsorpsiyon (Yüze Tutunma)	26
2.3.8	Elektrostatik Biriktirme (Elektroforez).....	26
2.4	Seçilen İyon Değiştiricinin Özellikleri	26
2.4.1	Purolite Aminophosponic S-940 H ⁺ Kuvvetli Katyonik Reçinenin Özellikleri ...	26
2.5	İçme Suyu Standartları.....	27
2.5.1	Türkiye İçin Kabul Edilen İçme Suyu Standartları	27
2.5.2	Uluslararası Kabul Edilen İçme Suyu Standartları.....	28
2.5.3	İstanbul Su Kalitesi Raporu Nisan 2004.....	28
2.6	Langmuir ve Freundlich İzotermi.....	29
3	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	31
4	DENEYSEL BÖLÜM.....	35
4.1	Kullanılan Aletler, Kimyasallar ve Deney Düzenegi	35
4.1.1	Kullanılan Aletler	35
4.1.1.1	İyon Değiştirici Yöntemi.....	35
4.1.1.2	Flotasyon Yöntemi	35
4.1.2	Kullanılan Kimyasallar	35
4.1.2.1	İyon Değiştirici İçin Kimyasallar	35
4.1.2.2	Flotasyon İçin Kimyasallar	36
4.1.3	Deney Düzenegi	36
4.1.3.1	İyon Değiştiriciler.....	36
4.1.3.1.1	Kolon.....	36
4.1.3.1.2	Kesikli Sistem.....	36
4.1.3.2	Flotasyon	36
4.2	Deneysel Çalışmalar	37
4.2.1	İyon Değiştirici Tekniği ile Yapılan Çalışmalar.....	37
4.2.1.1	Kolon Çalışmasında Kullanılan Purolite S-940 Reçinenin Hazırlanması	37
4.2.1.2	Reçinenin Nem Tayini	37
4.2.1.3	Reçinenin Katyon Değiştirme Kapasitesi	38
4.2.1.4	Reçinenin Katyon Değiştirme Kapasitesinin Titrimetrik Olarak Hesaplanması... ..	38
4.2.1.5	Purolite S-940 Reçinesinin Optimum Koşullarının Belirlenmesi	38
4.2.1.5.1	Bakır Tutulması Üzerine Konsantrasyon Etkisi	38
4.2.1.5.2	Bakır Tutulması Üzerine pH Etkisi	39
4.2.1.5.3	Bakır Tutulması Üzerine Karıştırma Süresi Etkisi	40
4.2.1.5.4	Bakır Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Etkisi.....	41

4.2.1.5.5	Kurşun Tutulması Üzerine Konsantrasyon Etkisi	42
4.2.1.5.6	Kurşun Tutulması Üzerine pH Etkisi	43
4.2.1.5.7	Kurşun Tutulması Üzerine Karıştırma Süresi Etkisi	44
4.2.1.5.8	Kurşun Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Etkisi	45
4.2.1.6	Su Örneklerine Uygulanması	46
4.2.1.6.1	Su Örneklerinde Bakır Tutulması	46
4.2.1.6.2	Su Örneklerinde Kurşun Tutulması	46
4.2.2	Flotasyon Tekniği ile Yapılan Çalışmalar	47
4.2.2.1	Su Örneklerinin Alınması	47
4.2.2.2	Flotasyonun Su Örneklerine Uygulanması	47
4.3	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinin Çalışma Şartları	48
5	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
5.1	Purolite S-940 Kuvvetli Katyonik Reçine ile Yapılan Çalışmalar	49
5.1.1	Bakırın S-940 Reçinesinde Alınmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler	49
5.1.2	Kurşunun S-940 Reçinesinde Alınmasında Optimum Koşulların Belirlenmesine Etki Eden Faktörler	49
5.1.3	Bakır ve Kurşun için Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Çizilmesi	50
5.1.3.1	Bakırın Reçinede Tutunması Üzerine Konsantrasyon Etkisi İzotermi	50
5.1.3.2	Kurşunun Reçinede Tutunması Üzerine Konsantrasyon Etkisi İzotermi	51
5.2	Flotasyon ve İyon Değiştirme Yöntemlerinin Sulara Uygulanması	52
5.2.1	Su Örneklerinin Kurşun Metali için Flotasyonla Zenginleştirilmesi	52
5.2.2	Su Örneklerinin Bakır Metali için Flotasyonla Zenginleştirilmesi	53
5.2.3	Su Örneklerindeki Bakırın Purolite S-940 Reçinesi ile Zenginleştirilmesi	54
5.2.4	Su Örneklerindeki Kurşunun Purolite S-940 Reçinesi ile Zenginleştirilmesi	55
KAYNAKLAR		58
ÖZGEÇMİŞ		61

SİMGE LİSTESİ

A	Dağılım
Dk	Dakika
K_A	Denge sabiti
kg	Kilogram
C	Konsantrasyon
L	Litre
μg	Mikrogram
mA	Miliamper
mL	Mililitre
mg	Miligram
ppm	Milyonda kısım
M	Molar
N	Normal
Ω	Ohm
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
cm	Santimetre
V	Volt
BV	Yatak hacmi



KISALTMA LİSTESİ

FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrofotometresi
EC	Avrupa Birliği
DVB	Divinilbenzen
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı
EPA	Çevre Koruma Ajansı
ICP	İndüktif Eşlenmiş Plazma
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İşletmesi
NaDDS	Sodyumdodesilbenzensülfanat
HMA	Hexametilendiamin
HMDTC	Hexametilenditiokarbamat
TSE	Türk Standartları Enstitüsü



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Stiren ve Divinilbenzen	9
Şekil 2.2 Stiren divinilbenzen'in polimerizasyonu	10
Şekil 2.3 Katyon değiştirici reçine şeması	10
Şekil 2.4 Kuvvetli asidik polisitiren tip iyon değiştirici	11
Şekil 2.5 Zayıf asidik akrilik tip katyon değiştirici	12
Şekil 2.6 Dördüncül amonyum polistiren tip kuvvetli bazik anyon değiştirici	14
Şekil 2.7 Kompleks oluşturucu HMDTC'nin Fe ile kompleks oluşturma reaksiyonu	20
Şekil 2.8 Flotasyon düzeneği	22
Şekil 4.1 Flotasyon düzeneği fotoğrafı	37
Şekil 4.2 Konsantrasyona bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu	39
Şekil 4.3 pH a bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu	40
Şekil 4.4 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu	41
Şekil 4.5 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu	42
Şekil 4.6 Konsantrasyona bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb	43
Şekil 4.7 pH a bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb	44
Şekil 4.8 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb	45
Şekil 4.9 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb	46
Şekil 5.1 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir izotermi	50
Şekil 5.2 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Freundlich izotermi	51
Şekil 5.3 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir izotermi	51
Şekil 5.4 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Freundlich izotermi	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Yüzdürülebilir toplayıcı çöktürmeler	20
Çizelge 2.2 Yüzeysel aktif Sodyum Dodesilbenzen Sülfanat hakkında bilgi	23
Çizelge 2.3 Purolite S-940 kuvvetli katyonik reçinenin özellikleri	27
Çizelge 2.4 Purolite S-940 kuvvetli katyonik reçine için önerilen çalışma koşulları	27
Çizelge 2.5 Türkiye için kabul edilen içme suyu standartları	28
Çizelge 2.6 Uluslararası kabul edilen içme suyu standartları.....	28
Çizelge 2.7 İstanbul Kağıthane ve Büyükçekmece için çıkış su değerleri (Nisan 2004)	29
Çizelge 4.1 Çalışılan reçinenin kapasite ve nem miktarının hesabı	38
Çizelge 4.2 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi	39
Çizelge 4.3 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine pH etkisi	40
Çizelge 4.4 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine karıştırma süresi etkisi ...	41
Çizelge 4.5 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine reçine miktarı etkisi	42
Çizelge 4.6 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi ...	43
Çizelge 4.7 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine pH etkisi.....	44
Çizelge 4.8 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine karıştırma süresi etkisi	45
Çizelge 4.9 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine reçine miktarı etkisi ...	46
Çizelge 4.10 Metallerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çalışma şartları.....	48
Çizelge 5.1 Bakır metalinin alıkonmasına etki eden faktörlerin optimum değerleri.....	49
Çizelge 5.2 Kurşun metalinin alıkonmasına etki eden faktörlerin optimum değerleri	50
Çizelge 5.3 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi izotermleri sonuçları.....	51
Çizelge 5.4 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi izotermleri sonuçları	52
Çizelge 5.5 Su örneklerinin kurşun metali için flotasyonla zenginleştirilmesi	53
Çizelge 5.6 Su örneklerinin bakır metali için flotasyonla zenginleştirilmesi	54
Çizelge 5.7 Su örneklerinin reçinede bakır için optimum koşullarda tutulması	55
Çizelge 5.8 Su örneklerinin reçinede kurşun için optimum koşullarda tutulması	56
Çizelge 5.9 Su örneklerine uygulanan flotasyon ve iyon değiştirici reçinelerin T-testi.....	57

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgisiyle çalışmamın her aşamasında yardım aldığım çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İkbâl Koyuncu'ya, çalışmalarında bana destek veren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Göksel Akçin'e, ayrıca laboratuvarında bana yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Nurgül Akçin'e ve son olarak bana her zaman maddi ve manevi destek veren annem Melahat Mutlu, babam Ali Mutlu ve ablam Didem Mutlu'ya bu vesileyle teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmanın amacı; sulu ortamda bulunan düşük miktarlardaki ağır metallerin zenginleştirilmesi için yöntem geliştirmek ve atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin etmektir. Çalışmada seçilen ağır metaller bakır ve kurşundur.

Yapılan çalışma iki bölümden oluşmaktadır.

Birinci yöntemde; içme sularındaki metallerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirici reçine kullanıldı. Kesikli ve kolon çalışması şeklinde gerçekleştirilen bu çalışmalarda Purolite S-940 reçinesinin optimum metal tutma koşulları araştırıldı. Bunlar; pH, karıştırma süresi, reçine miktarı ve metal konsantrasyonudur. Bu koşullarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen uygun çalışma değerleri belli zamanlarda alınan Kağıthane ve Büyükçekmece sularındaki metallerin zenginleştirilmesinde uygulandı.

İkinci yöntem; belirtilen metallerin geliştirilen flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesidir. Bu yöntemde belirlenen optimum pH'da, köpük oluşturucu olarak sodyum dodesilbenzen sülfanat ve kompleks oluşturucu olarak hexametilenditiokarbomat ilavesiyle bakır ve kurşun flotasyonu yapıldı. Geliştirilen flotasyon yöntemi belli zamanlarda alınan Kağıthane ve Büyükçekmece sularında metallerin zenginleştirilmesi için uygulandı.

Anahtar kelimeler: İyon değiştirme, flotasyon, reçine, zenginleştirme, bakır, kurşun, AAS

ABSTRACT

In the present work, a method has been described for the determination of copper and lead by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after preconcentration and separation in water by ion exchanger resin and coflotation

Purolite S-940 that is strong cation exchanger was used for preconcentration and separation of the trace metals as first method. Optimum metal uptake conditions were investigated using both column and batch systems. These optimum conditions are pH, contact time, the initial of metal concentration and amount of resin. Using results obtained from experiments of optimum conditions, Cu and Pb in water samples which were taken from İSKİ Kağıthane and İSKİ Büyükçekmece were enriched and determined by FAAS.

The second method is a preconcentration and separation using hexamethylenedithiocarbamate as a chelating agent for colloid flotation Cu and Pb from water. The influences arising from pH, nitric acid concentration, amount of analytes, and sample volume on the recoveries were assessed. Cu and Pb in water samples which were taken from İSKİ Kağıthane and İSKİ Büyükçekmece were enriched and determined by FAAS.

Results of these two methods are compared. Analytical parameters such as precision and accuracy of method and student test have also been studied.

The procedure was successfully employed for the determination of the trace metals in water samples by FAAS.

Keywords: Ion-exchange, flotation, resin, , preconcentration, separation, copper, lead, water, AAS.

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki su kaynaklarının hızla azalması ve insan popülasyonunun artması sonucu suyun önemi gün geçtikçe artmaktadır. Dünya sağlık örgütü tarafından yapılan bir araştırmaya göre dünyada her yıl 1,7 milyon insan kirli sudan dolayı ölmektedir. Suların kirlenmeye karşı korunması dünya geleceğinin en büyük sorunlarından biridir. Sudaki kirliliğin temel sebebi olarak endüstriyel kirleticiler öne çıkmaktadır. Suyun içilemez olarak nitelendirilmesine yol açan maddeler organik veya anorganik olabilir, anorganik maddelerin başında metaller gelir.

Ağır metallerin hayvanlardaki ve biyolojik sistemlerdeki rolü çok önemlidir ve karışıktır. Bu mikroelementlerin organizmalardaki yokluğu birçok hastalığa yol açabilir. Ancak bu metallerin yüksek miktarları zararlıdır. En önemli mikroelementlerden olan bakır ve kurşun insan vücuduna su yiyecek ve hava ile girer. Öteyandan yağmur, kar, sulama kanalları ve gübre ile bitkilere geçer; bitkiler susuz yaşayamayacağından bu metallerin miktarının hızlı bir şekilde tayini kaçınılmaz olmuştur.

AAS, doğal sulardaki ağır metallerin tayininde hızlı ve kesin sonuçlar sağlamaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlardaki bakır ve kurşun metallerini sudaki direk tayini özenginleştirme olmaksızın tayini mümkün değildir.

Bu çalışmanın temel amacı içme ve deniz sularında eser miktarda bulunan ağır metallerin basit ve hızlıca zenginleştirilmesi için yöntemlerin incelenmesidir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunların başında iyon değişirme, ekstraksiyon, kromatografi, elektroforez, çöktürme, flotasyon ve adsorpsiyon gelmektedir. Bütün bu yöntemler içinde flotasyon son zamanlarda sıkça kullanılan bir tekniktir.

Bu çalışmada; Türkiye ve Makedonya tarafından ortaklaşa gerçekleştirilen 'TBAG-U/16 (101T103)' numaralı proje dahilinde, İstanbulda Kağıthane ve Büyükçekmece sularında flotasyon ve iyon değiştirici reçine ile zenginleştirme yöntemleri bakır ve kurşun metalleri üzerinde denenmiştir, ancak diğer zenginleştirme metodlarındanda teorik olarak bahsedilmiştir.

2. GENEL BÖLÜM

2.1 Bakır

2.1.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakırın diğer isimleri	: Cuprum
Atom numarası	: 29
Atom ağırlığı	: 63,546 g /mol
Atom hacmi	: 7,1 cm ³ /mol
Yoğunluğu	: 8,96 g/cm ³
Kaynama noktası	: 2567 °C
Erime noktası	: 1084,6 °C
Yükseltgenme basamakları	: 2 ⁺ , 1 ⁺
Elektron dağılımı	: 1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶ d ¹⁰ 4s ¹
Kristal yapısı	: Kübik merkezli
Elektrik iletkenliği	: 0.596 10 ⁶ cm Ω
Sertlik, Mohs	: 3
Tabii izotopları	: 63 (% 69,09), 65 (% 30,91)
Standart elektrot potansiyeli	: 4,65 eV

(www.environmentalchemistry.com).

2.1.2 Bakırın Kaynakları ve Çevreye Etkisi

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1' i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çöker. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 ng/m³ iken endüstriyel kirlenmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırdaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg

(kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleriy fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1 - 20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1 - 2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7 - 5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3 - 19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bileşikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50 - 120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Bir çok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir (Kendrick, 1992).

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değeri 1 mg/m³'dür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün'dür.

2.1.3 Bakırın Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu

Doğal olarak sulara çok fazla bulunmayan bakır, alglerin ve yosunların üremesini kontrol etmek amacı ile bakır sülfat eriyiği kullanılması sonucu suya karışır. Nadir olmakla birlikte bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sulara ve bakırın işlendiği fabrikaların yakından geçen sulara bakır miktarı yüksek olabilir. Sulara bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir. Ayrıca bakır boruların korozyona uğramasından ötürü su içine bakır karışır. Evlerde genelde kullanılan su tesisatındaki bakırdan yapılmış parçaların eskimesinden kaynaklandığından, her evdeki suyun bakır açısından kontrolü mümkün olamamaktadır. Su tesisatındaki su, asiditesi yüksek ise ve 6 saat veya daha uzun süre sabit (akmadan) kalırsa sudaki bakır miktarı 1,000 µg/L üzerine çıkabilir. Bu nedenle musluk ilk açıldığında akan su kullanılmamalı, 15-30 saniye akması beklenmelidir. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine uymak için, atık boşaltım sistemine verilmeden önce bu değer 10 mg/L'ye düşürülmelidir. Direk olarak yüzey sularına verilmesi durumunda ise atık sudaki bakır konsantrasyonu 3 mg/L'yi geçmemelidir. İdeal olarak su içindeki bakır miktarının 0,2 mg/L yi aşmaması gerekir (Baykut ve Aydın, 1987).

2.2 Kurşun

2.2.1 Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kurşunun diğer isimleri	: Plumbum
Atom numarası	: 82
Atom ağırlığı	: 207,2 g /mol
Atom hacmi	: 18,17 cm ³ /mol
Yoğunluğu	: 11,35 g/cm ³
Kaynama noktası	: 1740 °C
Erime noktası	: 327,6 °C
Yükseltgenme basamakları	: 2 ⁺ ve 4 ⁺
Elektron dağılımı	: 1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶ d ¹⁰ 4s ² p ⁶ d ¹⁰ f ¹⁴ 5s ² p ⁶ d ¹⁰ 6s ² p ²
Kristal yapısı	: Yüz merkezli kübik
Elektrik iletkenliği	: 0.0481 10 ⁶ cm Ω

Sertlik, Mohs : 1,5

Tabii izotopları : 206 (% 24,1), 208 (%52,4),207 (%22,1)

Standart elektrot potansiyeli : 4,25 eV

(www.webelements.com)

2.2.2 Kurşunun Kaynakları ve Çevreye Etkisi

Yeryüzünde kurşun kirliliğine hava, kara ve suda rastlanır. Kurşunun havayı kirletmesi başlıca iki şekilde olur. Gaz halinde ve parçacıklar halinde; Gaz halindeki kurşun benzin içindeki kurşun tetraetilin veya kurşun tetrametilin yanması sonucu meydana gelir ve eksoz gazlarıyla dışarı atılır. Bunlardan başka benzine dikloroetilen ve dibromoetilen de katıldığından, kurşun eksoz gazları içinde genellikle halejenür bileşikleri halinde bulunur Kurşun zehirlenmesi söz konusu olduğu zaman akla gelen kurşun bileşikleri, kurşun oksitleri, karbonatları ve oksi-karbonatlarıdır. Havadaki kurşun kirliliğinin %98'i eksoz gazlarıyla atmosfere verilen kurşun bileşiklerinden ileri gelir. Parçacık halindeki kurşun bileşikleri çeşitli kaynaklardan gelebilir. Bunlar başlıca şöyledir; kömürlerin yakılmasından, fuel-oil yakılmasından, alkil kurşun sentezi fabrikalarından, kurşun elde etme fırınlarından. Sularda klinik olaylara neden olacak kadar kurşun bulunmaz. Sudaki kurşun daha çok su dağıtım boruları ve su taşınmasında kullanılan tankerlerden kaynaklanır. Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur. Topraktaki konsantrasyonu ortalama olarak 15 ppm dir. Genel olarak yeryüzündeki kurşun konsantrasyonu yeraltındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir. Değişik yüzdede olmak üzere çeşitli bitkilerde kurşun bulunur. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm in altındadır. Bu doğal kurşun seviyesi bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki toplam kurşundan ziyade topraktaki çözünebilir konsantrasyonu 0,05-5 ppm seviyesindedir. Çok çözünen kurşun bileşikleri toprakta çözünmeyen kurşun bileşikleri haline dönüşür. Bir çalışmada çözünebilir yüzdesi 2784 ppm olan bir toprak yapılmış başka bir deyişle belirli miktarda toprak buna yukarıdaki konsantrasyonu sağlayacak kadar kurşun nitrat ilave edilmiş ve toprak üç gün sonra analiz edilmiştir. Ancak sonucu toprakta 17 ppm çözünebilir kurşun kaldığı görülmüştür. Yol kenarındaki bitkilerde görülen kurşun kirlenmesinin büyük bir kısmı yüzey kirlenmesi şeklindedir. Böyle kirlenmelerin büyük bir kısmı bitkinin iyi bir şekilde yıkanmasıyla giderilebilir ve kurşun düzeyi yola çok uzak yerlerden alınan bitkilerdeki kurşun düzeyine getirilebilir. Ancak, yola yakın bitkilerin yıkanması, hale etkili bir şekilde yıkanması mümkün olmadığından kurşun, bu otları yiyen hayvanlara geçer ve vücutlarında birikir.

Atmosferde hiç kurşun olmadığı kabul edilse bile, insan doğal kaynaklarından, başka bir deyişle yiyecek ve içeceklerden bir miktar kurşun alır. Bu kaynaklardan alınacak günlük kurşun yaklaşık 0,01µg kadardır. İlkel insanın aldığı günlük kurşunun da yaklaşık bu düzeyde olacağı söylenebilir. Buna karşılık günümüz insanının aldığı günlük kurşun 10µg. kadardır. Kurşun vücutta hiçbir görevi olmayan bir maddedir (Yapıcı vd., 2002). İskelet veya kemiklerdeki kurşunu tayin etmek çok zor olduğundan veya kandaki kurşun konsantrasyonu tayin edilir. Bundan da vücuttaki kurşun hesaplanır. Klinik olarak kurşun zehirlenmesi teşhisi oldukça zordur. Buna rağmen yetişkin bir kimse kanının 100 mL'sinden mikrogram (µg) kurşun bulunması zehirlenmenin önemli bir işaretidir. Kurşun tuzlarının ağızdan alınması, dozuna göre, akut ya da süregelen bir zehirlenme yapabilir. Kurşun borulardan geçen suyun ya da içitlerin kullanılması, konserve kutuların kurşunla lehimlenmesi, sülyen, mürdesenk ve üstübeçle çalışılması bu çeşit zehirlenmelere yol açar.

Akut zehirlenme belirtileri çok susama, boğaz kuruması, sürekli madeni bir tat duyumu, özellikle üst karın bölgesinde toplanan ağrılar (kurşun kolikleri) karnın içeri doğru çekilmesiyle birlikte inatçı bir kabızlık, soğuk ter, bacaklarda felç ve çarpınmadır. Tedavi için kusturucu ilaçlar, midenin yıkanması, şelatlayıcı maddelerle (kalsiyumlu EDTA) birlikte sodyum sülfat ya da magnezyum sülfat kullanımı gibi önlemlere başvurulur.

2.2.3 Kurşunun Sulu Sistemlerde ve Atıklarda Bulunuşu

Sularda klinik olaylara neden olacak kadar kurşun bulunmaz. Metal endüstrilerine yakın sularda tespit edilen kurşun konsantrasyonu öteki sularinkinden yüksek bulunmuştur. Bu çalışmalarda bulunan en yüksek kurşun değeri 0.14 mg/L dir. Yakın bir geçmişte Avrupa ülkelerinde kurşun zehirlenmelerine rastlanmıştır. Yapılan araştırmalar bunun evlerde kullanılan kurşun borulardan meydana geldiğini ortaya koymuştur. Amerikada böyle olaylara hiç rastlanmamıştır. Çünkü orada iç tesisatlarda kurşun değil bakır ve galvanizli demir borular kullanılmıştır. Sertliği yüksek doğal sularda kurşun boruların kullanılması o kadar önemli değildir. Çünkü kurşun oksijen yanında doğal sularda bulunan karbonat ve sülfat iyonlarıyla reaksiyona girerek suda çözünmeyen kurşun karbonat ve kurşun sülfat verir. Bunlar kurşun borunun iç yüzeyinde koruyucu bir tabaka meydana getirir. Amerikada kaçak olarak imal edilen viskiler üzerinde yapılan çalışmalar böyle viskilerdeki kurşun yüzdesinin mücade edilenden 20 kat daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bunun imalat sistemindeki boru eklemelerinde kurşunlu leymiler, yoğunlaştırıcı olarak da otomobil radyatörlerinin kullanılmasından ileri geldiği sonucuna varılmıştır. WHO içme suyundaki maksimum kurşun konsantrasyonunu 50 µg/L den 10 µg/L ye düşürmüştür. EPA ve TSE'ye göre içme

suyundaki kurşun konsantrasyonu 0,05 mg/L'yi aşmamalıdır.

2.3 Zenginleştirme Teknikleri

2.3.1 İyon Değiştiriciler

2.3.1.1 İyon Değiştiricilerin Tanımı

Temasa girdikleri elektrolit çözeltilerin aynı işaretli anyon ve katyonlarını, stokiometrik ve tersinir olarak değiştirebilecek, oynak anyon ve katyonlar içeren, çözünmeyen katı veya karışmayan sıvı maddelerdir. Bir kimyasal analiz sırasında bir iyonun miktarının tayini veya onun diğer kısımlarından ayrılmasını çoğunlukla diğer başka iyonların bulunması güçleştirir. Bu gibi durumlarda çözeltilerdeki anyon ve katyonların çok çabuk ayrılmasını sağlayan ve çözeltilerdeki yabancı bir iyonu değiştirme metodundan yararlanılır.

2.3.1.2 İyon Değiştirici Reçinelerin Teorik Temelleri

Bir çok değişik organik ve anorganik maddeler iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Örneğin etrafındaki çözeltideki iyonları değiştirebilecek hareketli iyonlara sahip doğal proteinler, selülozlar, karbon ve mineraller. Ancak bu doğal maddeler düşük iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler ve iyon değiştirici olarak kullanılabilmelerini kısıtlayan bazı kimyasal ve fiziksel nedenlerden dolayı tercih edilmezler. Bu yüzden iyon değiştiriciler 1935'den önce kimya ve sanayi alanlarında pek kullanılmıyordu.

Modern iyon değiştirme teknikleri 1935'de Adams ve Holmes'un reçine denen sentetik organik polimerleri keşfetmesiyle başladı (Dorfner, 1972). Bu reçinelerin yüksek iyon değiştirme kapasitesi bulunmaktaydı. Reçineler iki kısımdan oluşmaktadır; birincisi ana iskeleti oluşturan hidrokarbon ağı ve ikinci olarak bu hidrokarbon ağa bağlı olan asidik veya bazik iyonlaşabilen grup. Birinci kısım hemen hemen hiç bir çözücüde çözünmeyen türdedir. Buna rağmen ikinci kısım yani iyonize yada fonksiyonel kısımda aktif iyonlar bulunur ve bu iyonlar kendisini çevreleyen çözeltideki iyonlarla yer değiştirebilir. İyon değiştiriciler daima ya yüksek polimer anyon veya yüksek polimer katyon içeren tuzlar halinde bulunurlar. Bu yüksek polimerlerin ağ şeklinde olan yapısından dolayı bu yapı içinde yalnız monomer olan zıt iyonlar değil aynı zamanda su ve diğer iyonlar içinde yer bulunmaktadır. İyon değiştiriciler şu şekilde etki ederler. Yüksek polimer iyonlar içerisinde ekivalent miktarda karşıt iyonlar bulunan geçirgen hücreler olduğu kabul edilir ve şematik olarak bu durum gösterilir. İyon değiştirme basit olarak şöyle açıklanır; içerisine yabancı iyon karışmış olan iyon değiştiricinin bir hücresinden, hücrede elektrostatik olarak bağlı bulunan esas monomer iyon çıkar. Yani bir hücre esas olarak K^+ ihtiva ediyorsa, Na^+Cl^- iyon çifti ile çıkarılır. Başka bir ifade ile bu K^+

iyonunun Na^+ iyonu ile değiştirilmesi olanağı olur, K^+ ve Na^+ iyonunun hücre içinde tutulma kuvveti aynı ise değişme ihtimali %50 dir.

Diğer bir deyişle, bir iyon değiştirici reçine, bir iyonik çözelti ile temas ettirildiğinde, iyon reçine taneciğinin içine girer, reçineyi saran çözültideki iyonlarla, reçine fazındaki aynı iyonlar arasında bir denge kurulduğunda;



Bu dengeye Donnan dengesi denir. Reçinede başlangıçta bulunan zıt yüklü iyonlar çözültiden gelen iyonlardan farklıdır. Eğer NaCl , H^+ formunda sülfonik bir reçine ile temas ettirilirse;



Bu değişme bir dengeye ulaşana kadar devam eder, reçine fazının dışındaki çözelti vasıtası ile, Na^+ ve H^+ 'nın belli bir fraksiyonunu içerecektir. Bu denge bir K sabiti ile karakterize edilir. Çözültide başlangıçtaki iyon B, reçinedeki başlangıçta bulunan zıt iyon A* dersek.



$$K_A^B = \frac{[\text{A}][\text{B}^*]}{[\text{A}^*][\text{B}]} \quad (2.4)$$

A : Çözültideki A'nın konsantrasyonu

A*: Dengede reçinedeki A'nın konsantrasyonu

B : Çözültideki B'nin konsantrasyonu

B*: Dengede reçinedeki B'nin konsantrasyonu

Genellikle, denge kurulduğunda, çözültideki A ve B nin oranları reçinedeki A* ve B* nin oranları ile aynı değildir. Eğer B* iyonunun reçinedeki oranı, çözültidekinden daha yüksek bulunursa, B için A'dan daha yüksek afiniteye (reçinenin bir iyonu adsorblama gücü) sahiptir denir. Değişik iyon çiftleri için bir reçinenin afinitesini karşılaştırsak, yüksekten düşüğe doğru afinite sırasını tespit edebiliriz.

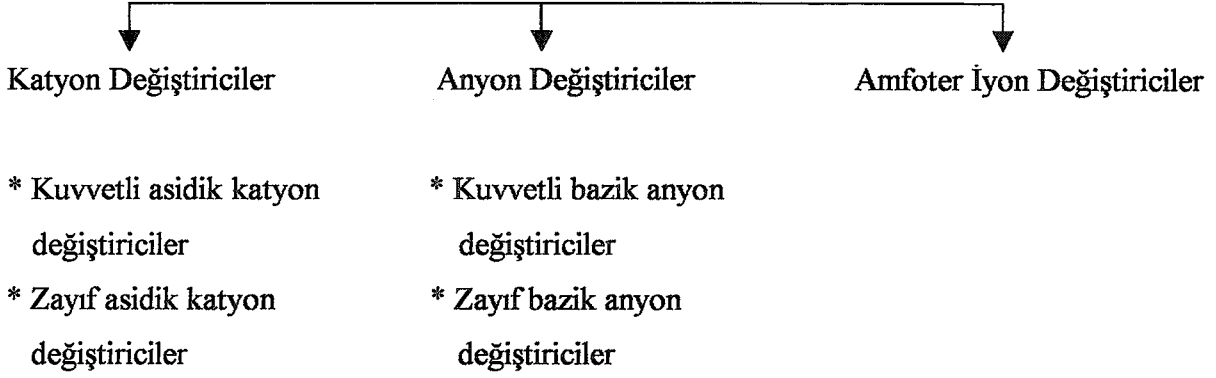
2.3.1.3 İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici reçinelerin kimyasal davranışını hidrokarbon iskelete takılan fonksiyonel grup belirler. Başlıca iki tip iyon değiştirici vardır; kation değiştirici ve anyon değiştirici (www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/ionex). İyon Değiştiriciler aşağıdaki gibi

sınıflandırılabilir;

İYON DEĞİŞTİRİCİLER

Kimyasal Fonksiyonlarına Göre



İskelet Yapılarına Göre

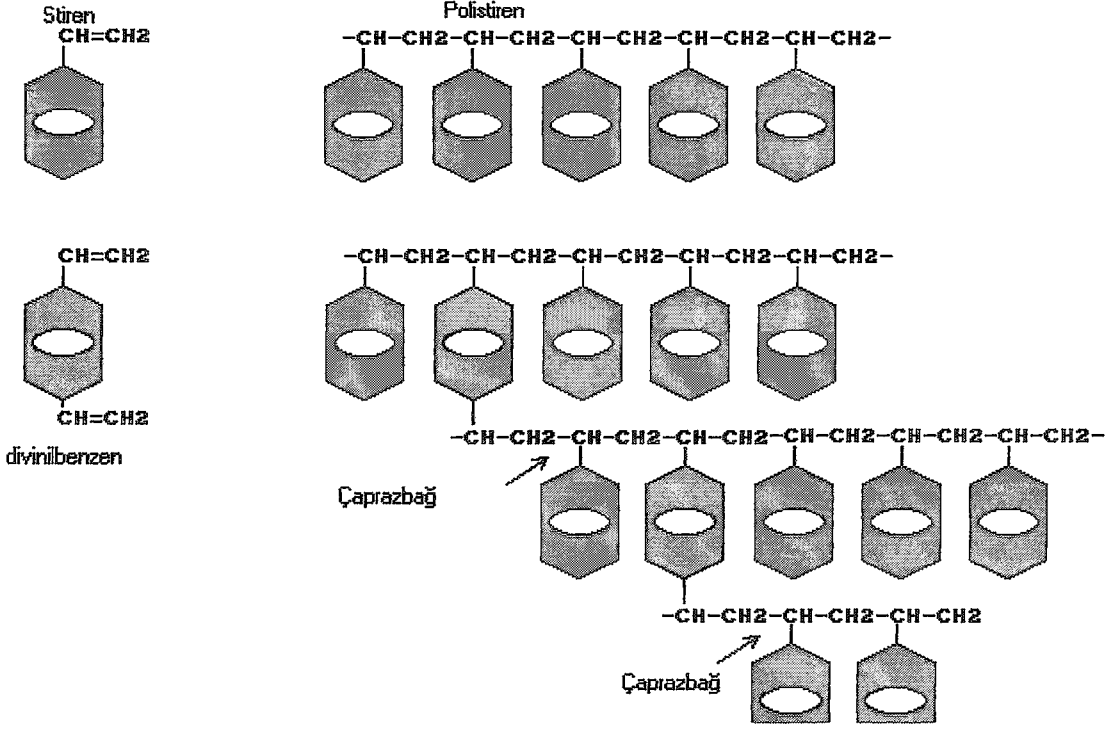


2.3.1.3.1 Kasyon Değiştirici Reçineler

Fonksiyonel grubu kendisini çevreleyen çözeltilinin kasyonlarıyla tepkime veren iyon değiştiricilere kasyon değiştirici reçineler denir. Tipik bir kasyon değiştirici reçine stiren ve divinilbenzen'in birlikte polimerizasyonundan meydana gelir. Stiren ve divinilbenzenin yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Polimerizasyon esnasında ilk olarak polistiren zinciri oluşur.

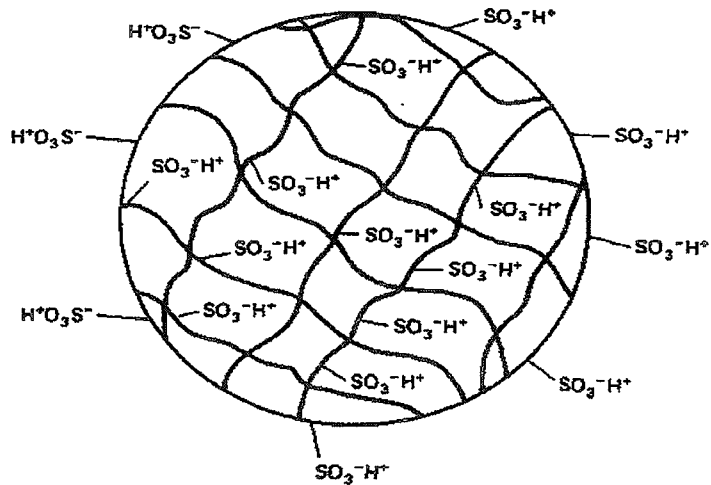


Şekil 2.1 Stiren ve divinilbenzen



Şekil 2.2 Stiren divinilbenzen'in polimerizasyonu

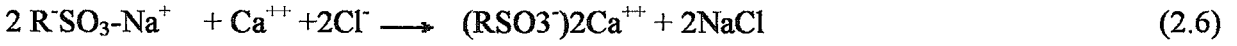
Daha sonra bunlar birbirlerine kovalent bağlı olarak tutunurlar ve aralar divinilbenzenin çaprazbağ yapmasıyla üçboyutlu çözünmeyen bir hidrokarbon oluşur. Şekil 2.2'de polistirenden üç boyutlu hidrokarbonun oluşması gösterilmiştir. Eğer oluşan bu polimerle sülfirik asit reaksiyona girerse, stiren-divinilbenzen'in benzen halkasında sülfonik asit ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) eklenmiş olur ve böylece katyon değiştirici reçine oluşur. Şekil 2.3'de bir katyon değiştiricinin şeması gösterilmiştir (separationprocesses.com).



Şekil 2.3 Katyon değiştirici reçine şeması

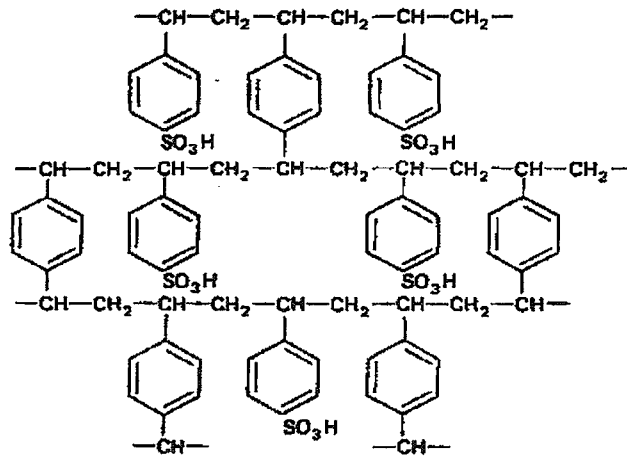
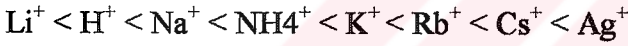
2.3.1.3.1.a Kuvvetli Asidik Katyon Değişirici Reçineler

Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin bu şekilde adlandırılmalarının sebebi bunların kimyasal olarak bir asit gibi davranmasıdır. Sülfonik asitin sodyum formundada hidrojen formundada reçineler yüksek oranda iyonizedirler. Şekil 2.4'de hidrojen formunda bir kuvvetli asidik katyon değiştirici gösterilmiştir. Bu tip reçineler metallerin tuzlarını uygun aside aşağıdaki reaksiyonla çevirirler.



Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin hidrojen ve sodyum formları bütün pH'larda iyon değişimlerine müsaittir. Dolayısıyla katyon değiştirme kapasiteleri pH'a bağlı değildir. Reçineler tam deiyonizasyon için hidrojen, su yumuşatması (Magnezyum ve kalsiyumun temizlenmesinde) için ise sodyum formunda kullanılmalıdır. Reçinelerin iyon değiştirme kapasitelerini doldurmaları durumunda kuvvetli bir asitle hidrojen formuna, sodyumklorit ile sodyum formuna çevrilir.

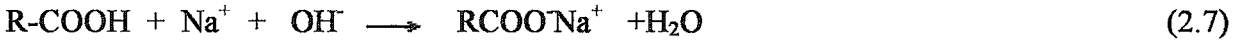
Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler için seçicilik sırası şöyledir: iyonik yük ile afinite artar. Aynı iyonik yüktekiler içinse, atom numarası ile artar.



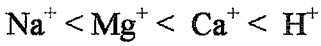
Şekil 2.4 Kuvvetli asidik polistiren tip iyon değiştirici

2.3.1.3.1.b Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler

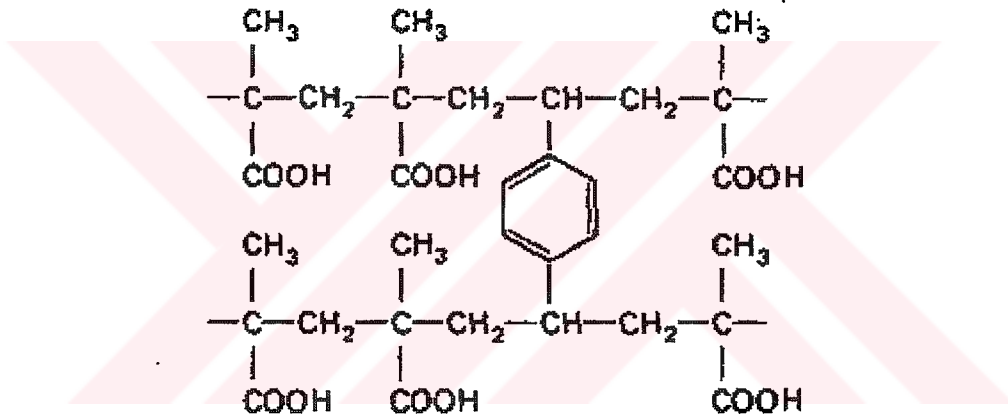
Zayıf asidik katyon değiştiricilerde sülfonik asit grubunun yerini karboksilik asit - COOH alır ve bu reçineler tipik bir zayıf organik asit gibi davranır. Zayıf asidik katyon değiştirici reçinenin disasiyasyonun derecesi pH tarafından oldukça etkilenir. Bu yüzden reçinenin kapasitesi çözeltinin pH'ına bağlıdır. Şekil 2.5'de akrilik tipdeki bir katyon değiştirici gösterilmiştir. Bu tip reçinelerin reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Genellikle seçicilik sırası;



pH 7'de: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$



Şekil 2.5 Zayıf asidik akrilik tip katyon değiştirici

2.3.1.3.2 Anyon Değiştirici Reçineler

Fonksiyonel grubu kendisini çevreleyen çözeltinin anyonlarıyla tepkime veren iyon değiştiricilere anyon değiştirici reçineler denir. Tipik bir anyon değiştirici reçinenin sitirendivinilbenzen'in benzen halkasına klorometil eklenmesi ile elde edilir. Böylece benzen halkasına -CH₂Cl grubu eklenmiş olur. Daha sonra bu gruba üçüncül bir amin örneğin trimetilamin eklenmesiyle anyon değiştirici reçine elde edilir.

2.3.1.3.2.a Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

Kuvvetli asidik reçinelerde olduğu gibi kuvvetli bazik reçinelerde yüksek derecede iyonizedirler ve bütün pH'larda kullanılabilirler. Bu reçineler -OH formunda kullanılır ve çözeltinin anyon kısmıyla reaksiyon vererek asidi saf suya çevirirler.



Şekil 2.6'da amonyum polistiren tip kuvvetli bazik anyon değiştiricinin yapısı gösterilmiştir.

Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aminin tipine göre Tip1 ve Tip 2 olmak üzere ikiye ayrılabilir.

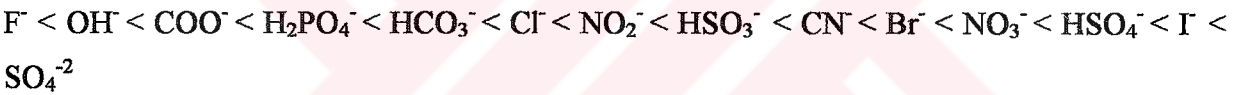
1. Tip Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerinde fonksiyonel grup; Benziltrimetilamonyum gruplarıdır.

2. Tip Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerinde fonksiyonel grup; Benzildimetiletanolamonyum gruplarıdır.

1. Tip reçineler bütün anyonların uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Zayıf asitler dahil (silis).

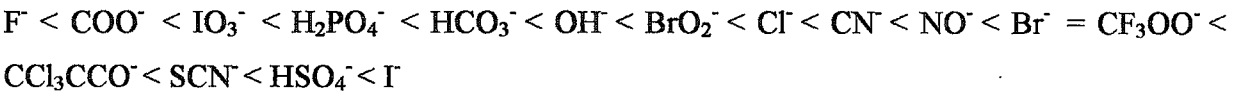
2. Tip reçineler ise, bütün anyonları tutacak kadar bazikliğe sahiptirler ve NaOH'la rejenere edildikleri zaman daha kolay tuttıkları anyonları bırakırlar, Ayrıca daha fazla bir işletme kapasitesine ve rejenerasyon randımanına sahiptirler. Fakat buna karşılık kimyaca daha az stabildirler 1. Tip reğinelere göre kağakları daha fazladır.

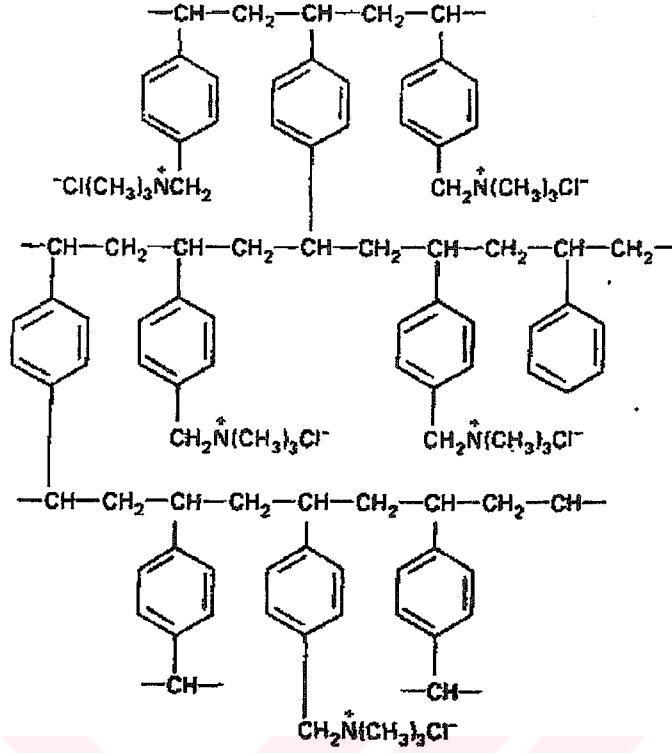
Birinci tip için seçicilik sırası;



Asetat < formiyat < tartarat < sitrat

ikinci tip için seçicilik sırası;





Şekil 2.6 Amonyum polistiren tip kuvvetli bazik anyon değiştirici

2.3.1.3.2.b Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçineler

Zayıf bazik anyon değiştiriciler zayıf asidik kation değiştiriciler gibi pH'dan etkilenirler ve pH:7'nin üzerinde en düşük değiştirme kapasitesini sergilerler. Zayıf bazik anyon değiştiricilerin hidroksit formu yoktur ve yalnızca asitleri tamamıyla tutarlar yani tuzu bölmezler.



Zayıf bazik anyon değiştiriciler yüksek sülfat ve klorit içeren sularda kullanılabilir. Seçicilik sırası aşağıdaki gibidir;

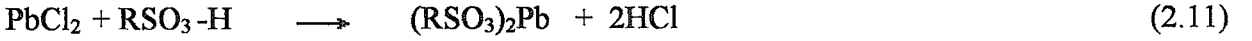


2.3.1.4 İyon Değiştirme Reaksiyonları

2.3.1.4.1 Reçine Tarafından Cu İyonlarının Tutulmasına Ait Reaksiyon



2.3.1.4.2 Reçine Tarafından Pb İyonlarının Tutulmasına Ait Reaksiyon



2.3.1.5 İyon Değiştirici Reçinenin Kullanım Öncesi Hazırlığı

2.3.1.5.1 Reçinenin Hazırlanması

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

2.3.1.5.2 Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi

Reçine kullanımından önce yapılması gereken işlemler:

a) Kuru kolona boşaltılmaz. Yarısına kadar su doldurup reçinenin üçte biri doldurulur ve bu işlem en az üç kez yapılmalıdır. Reçine kuruyorsa 2 saat suda bekletilip kolana aktarılır. Su içinde bekletme kolonda yapılırsa kolonun çatlama olasılığı vardır.

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

c) Ters yıkama durdurulur ve dekantasyona bırakılır.

d) Reçine yatağının 3 cm üzerine kadar su ile doldurulur ve fazlası akıtılır. Reçine hacmi ölçülür.

2.3.1.5.3 Reçinenin Hacminin Ölçülmesi

Hacim ölçüsü, iyon değiştiriciler için geçerlidir. Yoğunlukla hacmin ilgisi yoktur, iyon değiştirici reçineler için uluslararası kabul edilen hacmin tanımı şöyledir, hangi iyonik formda olursa olsun, belli bir miktar tartılıp ölçü kabı içerisine konarak ters yıkama ve dekantasyona bırakılıp (işlem bir iki kez tekrarlanır) hacim tartılır. Bu tartılan miktarın hacmidir ve $\pm \% 9$ hata payı kabul edilebilir. En sağlıklı ölçüm işletme kolonunda yapılır

2.3.1.5.4 İyon Değiştirici Reçinenin Korunması İçin Alınacak Tedbirler

a) İyon değiştirici reçinelerin ambalajda iyi korunmasına,

b) Reçine taneciklerinin esnekliğini korumaları için nem oranının daima belli olmasına,

c) İyon değiştirici reçinelerin devamlı ve önemli oranda sıcaklık değişikliğine uğrayan yerlerde muhafaza edilmemesine,

d) Uzun süre beklemeye alınan reçine sistemlerinin korunması için, reçinenin dehidratasyonu., donması, biyolojik kirlenmesi ve su ile hidroliz olmamasına dikkat edilmelidir.

2.3.1.6 İyon Değiştiricilerin Özellikleri

İyon değiştiriciler muhtelif özellikleri ile tanınırlar. Bu özellikler bilhassa kimyasal yapıları ile belirlenmiştir ve aralarında birbirlerine çok bağlıdırlar.

2.3.1.6.1 Kapasite

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

İşletme kapasitesi (dinamik kapasite) ise, seçilen koşullar altında adsorblanabilen iyonların sayısını verir. Bir iyon değiştirici reçinenin işletme kapasitesi daima toplam kapasitenin altındadır. Belli şartlar altında belirli bir reaksiyonda ve denge halinde bir iyon değiştirici reçinenin performansını ölçer, iyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- İyon değiştirici malzemenin özelliklerine,
- Çözeltinin, iyon değiştirici yataktan geçiş hızına,
- Çözeltinin, içindeki madensel tuzların miktarına,
- Kullanılan rejenerasyonu maddesinin miktarına,
- Rejenerasyon metoduna,
- İstenen artırım derecesine bağlıdır.

Bu nedenle, hangi şartlar altında olduğu belirtilmeyen bir kapasite değerinin pek faydası yoktur. Bununla birlikte çeşitli reçineler arasında bir ayırım yapmak için, bunların maksimum iyon değiştirme kapasiteleri verilmektedir. Maksimum reçine kapasitesi, ihtiyacından oldukça fazla rejenerasyon maddesi ile iyice rejenere edildikten sonra içerisinde iyonlar tamamen tükeninceye kadar, tuzlu su geçirmek sureti ile tayin olunur. Bu işlem sırasında, reçinenin tuttuğu toplam iyon miktarı ağırlığına maksimum kapasite denir. En yüksek kapasite bu şekilde elde edilir.

2.3.1.6.2 İyonik Güç

İyon değiştirici reçinelerin davranışları aktif gruplarının kimyasal özellikleri tarafından yönlendirilir. Bir iyon değiştirici reçinenin asit veya baz kuvveti gayet basit olarak bir asit-baz titrasyon eğrisi tarafından tayin edilir. Bu eğriler reçinelerin pK'sı için bir fikir edinmeye yarar. -SO₃H grupları taşıyan kuvvetli asidik katyon değiştiricilerin

aktiviteleri H_2SO_4 'e benzer. $-COOH$ grupları taşıyan zayıf asidik katyon değiştiricilerin titrasyon eğrileri asetik asit fonksiyonları ile benzerlik gösterir. Bu eğrilere göre, bir katyon değiştirici pK' sından yukarı pH larda bütün kapasitesini kullanabilir. Bu olay hemen hemen bir çok defa pratikte $-SO_3H$ tipi ($pK= 1$) için geçerlidir. Fakat bir karboksi grubu taşıyan ($-COOH$) bir zayıf katyonik için geçerli değildir ($pK= 4-6$ arasındadır). Bu olayın tersi kuvvetli bazik anyon değiştiriciler ($pK= 13$) ve zayıf bazik anyon değiştiriciler içinde geçerlidir.

2.3.1.6.3 Yoğunluğu

İyon değiştiricilerin gerçek yoğunluğu en hafif anyonik reçineler için 1.07 civarında, en ağır katyon değiştiriciler için 1.36 civarındadır.

2.3.1.6.4 Su İçeriği

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

2.3.1.6.5 Fizikokimyasal Kararlılık

2.3.1.6.5.1 Yükseltgenme

Bütün organik maddeler gibi iyon değiştirici reçineler yükseltgen maddelere karşı hassastırlar ve tersinir olarak klor, hidrojen peroksit, nitrik asit v.s. zarar verebilirler. Bir katyon değiştirici reçineye bir yükseltgenin etkisi şebeke yapısının değişmesi ve küçülmesi ile meydana çıkar, bu da en çok çapraz bağ içeren reçinenin neden daha fazla dayanıklı olduğunu açıklar. Anyonik reinelere yükseltgenlerin etkisi kapasitenin düşmesi ile belli olur (Aktif grupların kaybı).

2.3.1.6.5.2 Sıcaklık

Sıcaklığa karşı dayanıklılık fonksiyonel grupların kararlılığı ile sınırlandırılmıştır. Çok kararlı olan katyon değiştiricilerle 120- 150 °C ye kadar çalışılabilir. Anyon değiştiricilerle eğer uzun süre çalışılacaksa 60 °C nin üzerinde sıcaklıkta çalışılmamalıdır.

2.3.1.6.5.3 Zehirlenme

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

2.3.1.6.5.4 Osmotik Yükler

İyon değiştiriciler birbiri arkası sıra değişik konsantrasyonlu sıvı cisimlerle temasa gelirse devamlı olarak büzölüp genişmekten dolayı iyon değiştirici tanecikler kırılabilir, iyon değiştirici reçinenin dayanıklılığı taneciklerin boyutlarının, gözenekliliğinin ve ağ yapısının bir fonksiyonudur.

2.3.1.6.5.5 Aşınma

İyon değiştirici reçinenin mekanik dayanıklılığını karakterize eder. Yüksek hızlı debilerde ve reçinenin dolaştığı sistemlerde çok büyük önemi vardır. Aşınmaya karşı dayanıklılık reçinenin ağ yapısına bağlıdır (Akçin, 2002).

2.3.2 Flotasyon

Flotasyon, kimya mühendisliğinde değerli minerallerin elde edilmesinde kullanılan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Flotasyon tekniği günümüzde kimya mühendisliğinde zehirli maddelerin, aslı partiküllerin ve mikroorganizmaların, içme, sanayi ve deniz sularından ayrılmasında kullanılır. Analitik kimyada flotasyon tekniği makro ve mikro elementlerin ayrılmasında ve önzenginleştirilmesinde kullanılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin sulu matrislerdeki ağır metallerin tayininde hızlı ve kesin sonuçlar sağlar ancak çok düşük konsantrasyonlardaki metallerin tayinleri önzenginleştirme ve ayırma yapılmadan direk olarak belirlenemez. Buharlaştırma, birlikte çöktürme ve iyon değiştirme klasik önzenginleştirme yöntemleridir. Bunlar içinde önzenginleştirme için birlikte çöktürme en sık olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde kolloid çökeltisi ana sıvıdan ayrılır çökelti süzöldükten AAS ile tayin edilir. Ancak bu yöntemin filtrasyonun uzun zaman alması, örnek çözeltinin hacminin sınırlı olması ve düşük zenginleştirme elde edilmesi gibi olumsuzlukları vardır. Bu olumsuzlukların üstesinden süzme ve santrifüjün flotasyon ile değiştirmesiyle gelinebilir.

Flotasyonun avantajlar;

- hızlı uygulanabilmesi
- araştırılan elementlerin çok yüksek oranlarla geri kazanılabilmesi
- basit ve ucuz aletlerin kullanılması
- yüzey maddesinin az olması
- hava kabarcıklarının kirlenme riskini azaltması

- yüksek hacimlere uygulanabilmesi olarak sıralanabilir.

Flotasyon diğeri bir adıyla yüzdürme, sulu çözeltilerdeki çözünen ve asılı duran maddelerin yükselen gaz kabarcıkları akımı yardımı ile çözelti yüzeyinde yüzdürülmesi işlemi olarak tanımlanır. Hidrofobik maddeler kabarcıklara kolayca tutunur ve yüzdürülür. Bu nedenle hidrofobik olmayan maddeler yüzdürüldüğünde, bunlar genellikle önceden uygun yüzey aktif maddelerle bileşim halinde hidrofobikleştirilir. Gazların (hava veya N_2) ince delikli cürüflü cam diskten geçirilmesi ile sayısız minik hava ve azot kabarcıklarından yükselen bir akış yaratılır ve çözelti yüzeyinde istenen maddeleri içeren köpük tabakası oluşturulur. Daha sonra köpük tabakası bir spatula, pipet, örnek tüpü veya şişesi ile toplanır. Köpük tabakası (cüruf) çözeltinin yüzeyine yakın olacak şekilde hücrenin duvarı üzerine güçlü şekilde yapıştığında, bunu tamamen toplamak için bir tane sökülebilir polietilen tıpa yardımcı olur. Yüzdürülen maddelerin çözeltilerden ayrılması için bir başka yöntem, hücrenin dibindeki cürüflü cam diskten emme yolu ile hızlı filtrasyondur. Zenginleştirme faktörünü düşüren yoğun köpük tabakası kolaylıkla etanol, 1-bütanol ve dietiler gibi organik çözücülerin buharlarının temasıyla yok edilebilir.

2.3.2.1 Yüzdürmeden Sonraki Taşıyıcı Çöktürme

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

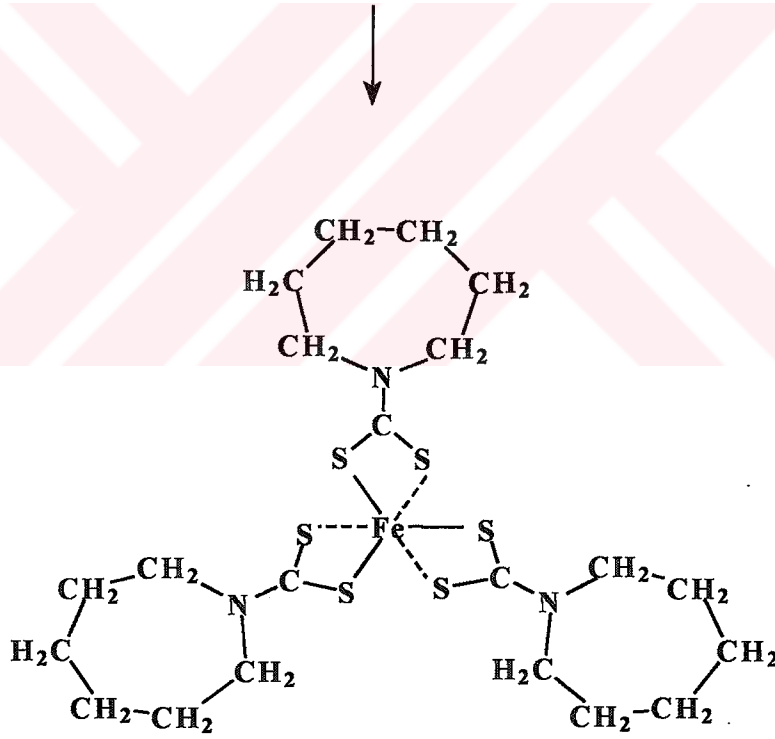
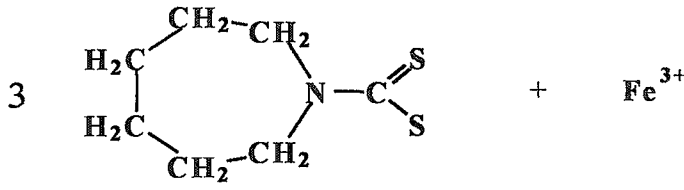
2.3.2.2 Önemli Deneysel Faktörler

2.3.2.2.1 Toplayıcı Çökelti (Kollektörler)

Bunlar hem taşıyıcı çöktürme hemde yüzdürme amacı ile seçilirler. Genel olarak, iri yüzdürülmüş çökelti başarılı yüzme için caziptir. Bu çökeltielerin gaz damlacıkları çapından büyük olması istenir. Çünkü çok sayıdaki ince gaz damlacıkları uygun şekilde su yüzeyinde durabilmek için boş kısımlarda ve çökeltinin yüzeyine kolaylıkla yakalanırlar. Bundan dolayı yüzdürme önce örnek çözeltisinin mekanik olarak karıştırılmasıyla toplayıcı çökelti toplanır. Genellikle 100-1000 mL'lik numune çözeltiler için 10-100 mg'lık toplayıcı çökelti kullanılır. Çizelge 2.1'de yüzdürme için uygun toplayıcı çökelti gösterilmiştir. Şekil 2.7'de ise kullanılan toplayıcı çökelti HMDTC nin Fe ile reaksiyonu gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Yüzdürülebilir toplayıcı çökeltiler

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



Şekil 2.7 Kompleks oluşturucu HMDTC'nin Fe ile kompleks oluşturma reaksiyonu

2.3.2.2.2 Kabarcıklanma

Kabarcıklanma için genellikle sinterlenmiş cam disk (5-10 µm) delik çapı kullanılır. Gaz kabarcıklarının 0,1 – 0,5 mm çapında olmaları tercih edilir çünkü su yüzeyinde duran çökeltiyle kolaylıkla yakanırlar ve ayrıca yüzey aktif maddelerin varlığında çökelti yüzeyinde

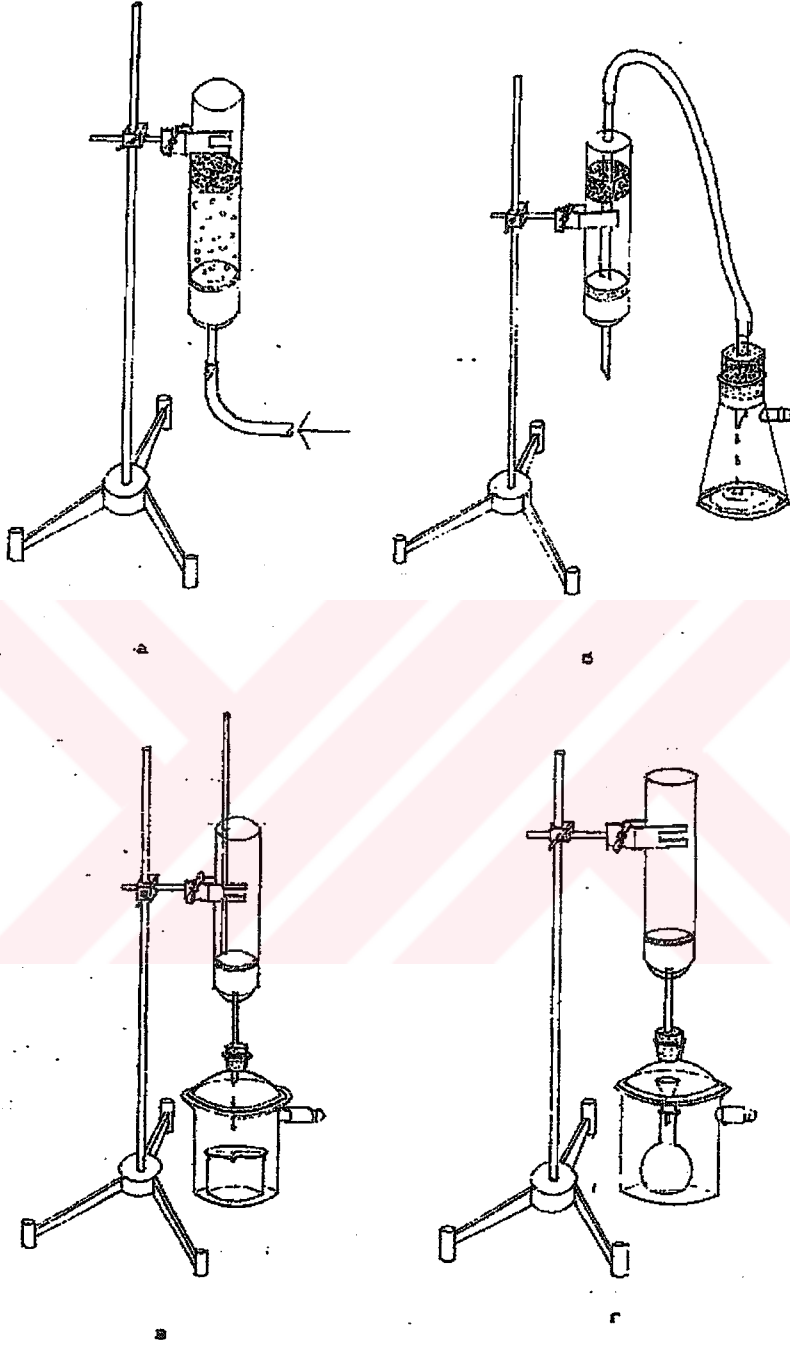
kararlı köpük tabakası oluştururlar. Metanol, etanol, aseton gibi organik çözücülerin çok az miktarlarının ilave edilmesi sinterleşmiş cam diskin porlarından çıkan minik gaz kabarcıklarının bir araya gelmesini sağlar. Çözeltiyi hafifçe karıştırarak gaz akış hızı ayarlanır, böylece gaz kabarcıkları sık sık çözeltilerle çarpışırlar. Genellikle 100- 3000 mL'lik çözelti hacimleri için $1-2 \text{ mLcm}^{-2}\text{dk}^{-1}$ akış oranları kullanılır. Gerekli olan damla ömrü birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişir.

2.3.2.2.3 Çözeltinin pH Değeri

Optimum pH aralığı genellikle taşıyıcı çözeltideki eser kazanmaları açısından önemlidir. Taşıyıcı çöktürme ve yüzdürme genel olarak aynı pH'da gerçekleşir (Sebba, 1962).

2.3.2.2.4 Yüzey Aktif Maddeler

Genel olarak anorganik toplayıcı çökeltiler yüzdürme için yüzey aktif maddelere ihtiyaç duyarlar. Çökelti yüzeylerine zıt yüklü yüzey aktif madde iyonları hidrofilik yüzeyleri hidrofobike çevirmek için kullanılırlar. Hidroksit çökeltilerinin yüzey yükü çökeltinin pH'ına bağlı olduğundan ve izoelektrik noktada işaretini değiştirdiğinden, hem katyonik hem anyonik yüzey aktif maddeler için oldukça geniş pH aralığında etkilidirler. Yüzey aktif maddelerin bir başka önemli rolüde çözelti yüzeylerinde yüzdürülen çökeltileri desteklemek amacı ile bir kararlı köpük tabakası oluşturmaktadır. Bu da kantitatif olarak çökeltilerin toplanması için genellikle önemlidir. Anyonik yüzey aktif maddelerden sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat oldukça çok kullanılanlarıdır. Yüzey aktif maddeler genellikle önceden tanımlandığı gibi minik gaz kabarcıkları oluşumunda etkili olan etanolde çözündürülür. Sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat şeklindeki iki tür anyonik yüzey aktif maddenin beraber kullanımı deniz suyunda su yüzeyinde durabilen indiyum hidroksit çökeltilerinin yüzdürülmesinde tavsiye edilir. Bu durumda, iki yüzey aktif madde ayrı ayrı işlem görür. Birincisi yüzdürmede ikincisi ise çökelti yüzeyindeki kararlı köpük tabakasının oluşumunda etkindir. Yüzey aktif maddelerin varlığında ya da yokluğunda, su yüzeyinde yüzebilen iri organik toplayıcı çökeltiler minik gaz kabarcıklarının yardımıyla ve çökelti yüzeyinde kararlı şekilde desteklenerek kolaylıkla yüzdürülür. Yüzey aktif maddelerin aşırısı kullanılmamalıdır (Keçici, 2003). Çizelge 2.2'de deneylerde kullanılan Sodyum Dodesilbenzen Sülfatanın kimyasal özellikleri, Şekil 2.8'de flotasyon düzeneği verilmiştir.



Şekil 2.8 Flotasyon düzeneği

Çizelge 2.2 Yüzey aktif Sodyum Dodesilbenzen Sülfanat hakkında bilgi

Ticari Adı	Nansa 66 Veya Nansa Maronil
Yapısı	Alkylarilpolyglikoetersulfat sodyum tuzu
Görünüş	Sarı berrak likit
pH (%5'lik)	7-8
Anyon Aktif Madde	30+1
Sodyum Klorür Miktarı	Max. % 0,5
Sodyum Sülfat Miktarı	Max. %1
Uygulama Alanları	Vinyasetat homo kopolimerleri yanısıra, Stiren-aktilat kopolimerleri imalinde

2.3.2.3 Uygulamalar

Bu zenginleştirme yöntemi su analizlerine uygulanmıştır. 250-3000 mL'lik içme suyu ve deniz sularında $\mu\text{g/L}$ seviyesindeki çeşitli eser elementler bu yöntem ile kantitatif olarak 10-102 zenginleştirme faktörü ile konsantre edilir. Deniz suyu içindeki alkali ve toprak alkali elementlerin çoğu uzaklaştırılır. Bu yöntem ile deniz ve içme suyundaki eser ağır metaller indiyum hidroksit toplayıcı çöktürmeleri kullanılarak zenginleştirilebilir. Saf metallerdeki $\mu\text{g/g}$ seviyesindeki eser safsızlıklar da taşıyıcı çöktürme ve bunu takiben yüzdürme ile zenginleştirilir. Bu yöntemin avantajları:

- 1) Bu yöntem, toplayıcı çöktürmelerin ana sıvıdan ayrılması için zaman harcayan ve sorunlu filtrasyon ve santrifüjleme kullanan, taşıyıcı çöktürmeden daha hızlı ve uygundur.
- 2) Hacimli çöktürmelerin yüzdürülmesi daha az deneysel beceri gerektirir ve iyon yüzdürmeden daha hızlı ve uygundur.
- 3) Genellikle iyon yüzdürmeden çok daha yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilir.

2.3.3 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği nedeniyle önemli bir yer tutar. Özellikle AAS ile yapılacak

tayinlerde zenginleştirme bu yöntemle yapılır. Organik ve anorganik bileşiklerin elde edildiği ham maddelerin hemen hemen çoğunda bu bileşikler, diğer maddelerle fiziksel ve kimyasal olarak bağlı bulunurlar. Bu bileşikleri ham maddelerden elde etmek veya ham maddeyi zenginleştirmek amacı ile seçimli çözme (ekstraksiyon) işlemi uygulanır. Ham maddenin katı olması ve sıvı bir çözücü kullanılması halinde işleme laching (katı – sıvı ekstraksiyonu) ham maddenin sıvı olması ve yine bir sıvı çözücü kullanılması halinde ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu adı verilir. Birinci işlem katı-sıvı ekstraksiyonu daha çok metalurji ve maden filizlerinin zenginleştirilmesinde, ikinci işlem ise kimya endüstrisinde kullanılır.

2.3.4 Kromatografi

Kromatografi, bir karışımda bulunan bileşenleri birbirinden ayırmak için kullanılan yöntemlerin genel adıdır. Kromatografik yöntemlerde karışımdaki bileşenler, gaz veya sıvı haldeki hareketli fazın akışı ile sabit faz boyunca taşınırlar. Bileşenlerin ayrılması, bileşenlerin ilerleme hızlarındaki farklılığa, bir başka ifade ile sabit faza olan ilgilerine dayanır. Adsorpsiyon kromatografisinde bileşenler sabit fazda adsorbe edilir. Ancak, her bileşenin adsorbe edilme hızı farklı olduğundan, bileşenler kolonda farklı tabakalarda kalırlar. Kolonun üstünden devamlı ilave edilen çözücü yardımıyla, en zayıf adsorbe edilen bileşen en önde olmak üzere bileşenler birbirlerinden ayrılarak farklı kaplara toplanırlar. Dağılma kromatografisinde, sabit fazın üzerinde, sabit faz tarafından kuvvetle adsorbe edilmiş olan film şeklinde ince bir sıvı tabakası vardır. Çözeltide bulunan ve ayrılması istenen bileşikler, bu iki tabaka arasında dağılırlar. Örneğin, çözeltide iki bileşen varsa, biri sabit fazda kalırken, diğeri hareketli fazda sürüklenir ve kolondan dışarı atılır. İnce tabaka kromatografisinde, sabit faz bir plaka üzerine yayılmış silika jel veya alumina tabakasıdır. Analiz çözeltisi bu tabakaya çok az miktarda emdirilir. Hareketli faz olarak uygun bir çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak bileşenler plaka üzerindeki sabit fazda ayrı yerlerde toplanarak birbirinden ayrılmış olur. Kağıt kromatografisinde ayırma da aynı ince tabakada olduğu gibidir. Aynı şekilde eser miktardaki maddelerin ayrılmasında kullanılır. İyon kromatografisi, iyon değiştirme reçineleri tarafından iyonları ayırma ve tayin etme metodudur. Anyonları ayırmak için anyon değiştirme reçineleri, katyonları ayırmak için katyon değiştirme reçineleri kullanılır. Katı bir maddenin yapısında bulunan iyonların, bu katı maddenin temasta olduğu bir çözelti içindeki aynı cins yüklü olan başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirilmesi özelliğine dayanır. Kullanılan bu katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü maddelerdir (www.kimyaevi.com).

2.3.5 Buharlaştırma

Buharlaştırma işlemi çözeltilerin hacmini azaltmak ya da kuru hale getirmek için yapılır. Sıvılar genellikle porselen kapsüllerde buharlaştırılır. Bunun sebebi porselen kapsüllerde yapılan buharlaştırma işleminin daha çabuk olmasıdır. Buharlaştırma yapılırken kabın üzerine uygun çaplı bir saat camı konularak sıçrama ya da dışardan yabancı madde girme olasılığı engellenmiş olur. Saat camı sıçrayan maddeyi tutarak yeniden kaba alınmasını sağlar. Sıçramanın azaltılması için yüksek ısıdan kaçınılmalı ve sıvı devamlı karıştırılmalıdır. Çözeltinin suyu tamamen buharlaştırılacaksa işlemin sonuna doğru düşük ısıda çalışılmalıdır. Çok az miktardaki sıvılar için tüplerde yapılan buharlaşma işlemi sırasında tüpü devamlı sallamak ve kaynamaya engel olmak gerekir. Buharlaştırma işleminde genellikle su buharı kullanılır. Su banyolarının ısı 100 °C den az olduğu için yüksek ısı ile maddede oluşabilecek değişiklik engellenmiş olur. Gliserin ve yağ banyoları ise yüksek sıcaklık için kullanılır. Buharlaştırma yapılırken çıplak alev kullanıldığı takdirde kabın kırılması veya maddenin kimyasal yapısında değişimler gibi istenmeyen durumlar oluşabilir. Bu nedenle kum banyosu, telli asbest levha kullanıla bilinir. Buharlaştırma işlemi zenginleştirme tekniği olarak daha çok kaynama noktaları farklı iki sıvıdan birisini ayrıştırarak ya da içinde sıvı içerisinde bulunan bir maddenin sıvının buharlaştırılıp uçurulması ile gerçekleştirilir (www.kimyaevi.com).

2.3.6 Çöktürme

Gravimetrik analizlerde çok sık kullanılan çöktürme işlemi, iki çözeltinin tepkimeye girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürülmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti, işleme de çöktürme denir. Bu yöntemde çökeltinin fiziksel özellikleri, saflık derecesi, çözeltideki diğer maddelerin özellikleri önemli olup dikkat edilmesi gereken unsurlardır. Çöktürme işleminin yavaş olması elde edilen maddenin daha saf olmasını sağlar. Çöktürme işlemi beherde yapılır. Çöktürme çözeltisi bir pipet yardımı ile ve yavaşça eklenmelidir. Bu arada kap devamlı karıştırılarak tepkimenin bölgesel olmaması sağlanır. Bu şekilde elde edilen çökelti miktarı daha fazla olur. Bu işlem yüksek ısıda yapıldığı takdirde kristaller daha büyük olur. Bu da süzülmeyi kolaylaştırır. Çöktürme işleminden sonra, çökmenin tam olup olmadığını anlamak için çözeltiden bir kaç damla alınarak saat camına koyulur ve üzerine çöktürücü reaktiften bir kaç damla eklenir. Eğer çözeltide bir bulanma gözlenirse çökme işleminin tamamlanmadığı anlaşılır. Ana çözeltiye çöktürücü reaktif eklenmeye devam edilir. Daha sonra bir süre bekletilerek süzme işlemine geçilir. Bekletme sırasında çökeltideki diğer maddelerin miktarında azalma olur. Ayrıca iri kristaller oluşarak süzülme işlemi kolaylaşır. Bazı maddelerde ise bekletmek sakıncalı olabilir ve hemen süzülmesi gerekir.

2.3.7 Adsorpsiyon (Yüze Tutunma)

Adsorpsiyon katı maddelerin, temasta oldukları gazların ya da çözeltilerin moleküllerini yüzeylerine çekme yeteneğidir. Adsorpsiyonun kromatografide uygulaması adsorpsiyon kromatografisi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon kromatografisinde bileşenler sabit fazda adsorbe edilir. Ancak, her bileşenin adsorbe edilme hızı farklı olduğundan, bileşenler kolonda farklı tabakalarda kalırlar. Kolonun üstünden devamlı ilave edilen çözücü yardımıyla, en zayıf adsorbe edilen bileşen en önde olmak üzere bileşenler birbirlerinden ayrılarak farklı kaplara toplanırlar (www.kimyaevi.com).

2.3.8 Elektrostatik Biriktirme (Elektroforez)

Elektroforez doğru akımın uygulandığı bir tampon çözeltide yüklü taneciklerin göç hızlarındaki farka dayanarak yapılan bir ayırma yöntemidir. 1948'de geliştirilen bu yöntem ince bir tüp içindeki veya düz gözenekli bir destek ortamındaki (örneğin kağıt veya yarı katı jel) sulu bir tampon çözeltiyle numunenin küçük bir bant halinde enjekte edilmesiyle gerçekleşir. Tampon çözeltiye, her iki ucundaki elektrotlar vasıtasıyla ile, yüksek bir doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan bu potansiyel, numunedeki iyonların elektrotlardan birine veya diğerine göç etmesini sağlar. Numunedeki taneciklerin göç hızları, taneciklerin yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. Böylece, numunedeki çeşitli analitlerin ayrılması yük/boyut oranlarındaki farka dayanır. Bu oranın büyük olması, elektrik alanında iyonun daha hızlı hareket etmesini sağlar. Elektroforetik ayırma tabaka elektroforez yada kapiler elektroforez şeklinde yapılabilir. Birincisinde ayırma oldukça yavaş, işçiliği fazla otomasyonu zor ve kesin bilgi vermeyen bir yöntem olmasına rağmen sıkça kullanılır. Kapiler elektroforez ise oldukça hızlı ve küçük hacimdeki numunelerde yüksek ayırma gücüne sahiptir. Elektroforez birçok zor analitik ayırma problemlerine uygulanmaktadır; inorganik anyon ve katyonlar, aminoasitler, kateşolaminler, ilaçlar, vitaminler, karbonhidratlar, peptidler, proteinler, nükleotidler, polinükleotidler ve çeşitli başka türler. Elektroforezin en önemli özelliği, özellikle biyoteknoloji endüstrisinde biyolojik ve biyokimyasal araştırmalarda yüklü makromolekülleri ayırmasıdır (Skoog vd, 1997).

2.4 Seçilen İyon Değiştiricinin Özellikleri

2.4.1 Purolite Aminophosponic S-940 H⁺ Kuvvetli Katyonik Reçinenin Özellikleri

Çizelge 2.3'de çalışmalarda kullanılan Purolite S-940 kuvvetli asidik katyonik reçinenin özellikleri, Çizelge 2.4'de çalışma koşulları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Purolite S-940 H kuvvetli katyonik reçinenin özellikleri

Polimer matriks yapısı	Makropor, Stiren-divinilbenzen
Fiziksel Hali & Görünüşü	Opak krem, küre
Fonksiyonel grup	-CH ₂ NHCH ₂ PO ₃ Na
İyonik form	H ⁺
Nem tutma kapasitesi	% 60-65 Na ⁺
Çözünürlülüğü	Su ve çözücülerde çözünmez
Maksimum işleme sıcaklığı	90 C ⁰
Toplam değiştirme kapasitesi	20 g Ca/L (pH: 9,5)

Çizelge 2.4 Purolite S-940 kuvvetli katyonik reçine için önerilen çalışma koşulları

İşlem	Oran (BV/saat)	Çözelti	Süre (dakika)	Miktar
Servis	8-30	Tuzlu su
Tuzlu su değişimi	4	Yumuşak su	60-90	4-6 BV
Geri yıkama	8-12	Yumuşak su	30	..
Rejenrasyon	2-6	HCl	30-60	100-150 g/L
Durulama	2-4	Yumuşak su	30-60	2 BV
Sodyum Dönüşümü	2-4	NaOH	30-60	80-150 g/L

2.5 İçme Suyu Standartları

2.5.1 Türkiye İçin Kabul Edilen İçme Suyu Standartları

1997'de Türk Standartları Enstitüsünce, TSE 266 nolu karara göre tavsiye edilen miktarları aşmayan suların bulunduğu durumlarda, bu miktarlardan fazla madde bulunduran sular içilmemelidir. Aşağıdaki Çizelgede TSE tarafından çalışılan metaller için belirlenen değerler

gösterilmiştir. İzin verilen maksimum miktarlardan fazla madde bulunduran sular içme suyu olarak kullanılamazlar. Çizelge 2.5 su standartları gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Türkiye için kabul edilen içme suyu standartları

Madde	İzin verilen değer(mg/L)	Maksimum değer (mg/L)
Bakır	1,0	1,5
Kurşun	0,05	0,05

Çalışılan metaller içinden kurşun zehirli maddeler sınıfında, bakır ise içilebilme özelliğine etki eden maddeler arasında yer alır.

2.5.2 Uluslararası Kabul Edilen İçme Suyu Standartları

Dünya genelinde kabul görebilecek başlıca üç kurum vardır. Bunlar Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliğidir (EC). Çizelge 2.6'da Uluslararası kabul edilen içme suyu standartları gösterilmiştir. Bu standartlara göre müsaade edilebilecek maksimum miktarlardan fazla madde bulunduran sular içme suyu olarak kullanılamazlar.

Çizelge 2.6 Uluslararası kabul edilen içme suyu standartları

Metaller	ABD Çevre Koruma Ajansı (mg/L)	Dünya Sağlık Teşkilatı (mg/L)	Avrupa Birliği (mg/L)
Kurşun	0,05	0,05	0,01
Bakır	1	1	2

2.5.3 İstanbul Su Kalitesi Raporu Nisan 2004

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği içme suları standartları ve su örnekleri için pilot bölge seçilen Kağıthane ve Büyükçekmece sularında çalışılan metallerin çıkış sularındaki miktarları Çizelge2.7'de gösterilmiştir. Burada Kağıthane ve Büyükçekmece'de günlük yapılan ölçümlerin sonuçlarının ortalama değerleri alınmıştır (www.iski.gov.tr).

Çizelge 2.7 İstanbul Kağıthane ve Büyükçekmece için çıkış su değerleri (Nisan 2004)

Metaller	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) (mg/L)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) (mg/L)	Avrupa Birliği (EC) (mg/L)	Kağıthane Çıkış değerleri (mg/L)	Büyükçekmece Çıkış değerleri (mg/L)
Kurşun	0,05	0,05	0,01	0,000	0,000
Bakır	1	1	2	0,001	0,003

2.6 Langmuir ve Freundlich İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasında arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi üç tane varsayıma dayanır bunlar; adsorpsiyonun birinci tabakanın ötesine gidemeyeceği, yüzeyin tamamının aynı olacağı ve molekülün adsorplama kapasitesinin diğer komşu moleküllerin dolu yada boş olmasından etkilenmeyeceğidir (Atkins, 1999). Freundlich izotermi belli miktardaki adsorban tarafından adsorplanan maddenin miktarının basınçla hızla arttığına ve daha sonra katı yüzeyinin maddeye doymasıyla daha yavaş artış göstermesine dayanır. Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; x/m oranı bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz (Berkem, 1994). Bu durum Langmuir izotermi ile açıklanabilir. Langmuir izotermi formülü;

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{Q_{max} K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (2.12)$$

İzotermde C nin C/x/m'e grafiği çizilir burada C (mg/l); konsantrasyon, x/m (mg/g) ise birim gram reçine tarafından adsorplanan maddenin dengedeki miktarıdır. Çizilen grafiğin eğiminden Qmax (mg/g) yani maksimum adsorpsiyon yada tek tabaka kapasitesi, eğim ve grafiğin y eksenini kestiği noktadan; Kads (L/mg) yani adsorpsiyon enerjisiyle alakalı olan Langmuir sabiti elde edilir (Özer, 2002).

Freundlich izotermde ise formül;

$$\log(C) = \log(K) + n \cdot \log(x/m) \quad (2.13)$$

Burada $\log(C)$ 'nin $\log(x/m)$ 'e grafiği çizildikten sonra eğimden n değeri ve grafiğin y eksenini kestiği noktadan K değeri elde edilir. Buradan bulunan n değeri adsorpsiyon yoğunluğu ve K ise adsorpsiyon kapasitesidir.



3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde daha önceden bakır ve kurşunun çeşitli yöntemlerle zenginleştirilmesi ile ilgili çalışmalar ve flotasyon ile yapılan çalışmalar derlenmiştir

Sudaki Kurşunu Cellex P ile önzenginleştirme yaparak AAS ile tayini;

Kurşunun AAS ile direk tayini matrisin içeriğine bağlıdır. Eğer Mg ve Ca miktarı artarsa Pb'nin tutulma miktarı düşer. Cellex P reçinesinin seçicilik sırası $Ca < Mg < Ni < Cd < Zn < Pb$ dir. Cellex P ile Pb'nin doğal sularda tayini oldukça basittir ve az zaman gerektirir (Bajter vd., 1987).

Membran filtrasyon ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile doğal sularda, sofratuzlarında, çay ve ürün örneklerinde pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kullanarak; Ni, Cd, Co, ve Pb'nin zenginleştirilip tayin edilmesi;

Değişik metallerin selüloz nitrat membrana pirolidin ditiyokarbamat kompleksleri şeklinde tutulması sağlandı. Membran nitrik asit içerisinde çözüldü ve sonuçlar AAS ile tayin edildi. Analitik parametreler pH, APDC miktarı, örnek hacmi ve matris etkisi optimize edildi ve % 95'den yüksek geri kazanımlar elde edildi (Narin vd., 2003).

Kurşunun kelat yapıcı Ambelite XAD-2 ve XAD-7 reçinelerinde önzenginleştirilip FAAS ile tayini;

Dört adet kelat yapıcı matris XAD-2'nin kromotropik asit, Pirokatekol, Tüyosalisilik asitle ve XAD-7'nin ksenol oranjla fonksiyonlandırılması sonucu elde edildi ve Pb'nin önzenginleştirilmesinde kullanıldı. Pb reçineden HNO_3 vasıtasıyla elüe edildi ve bu yöntem Hindistan'daki nehir ve içme sularında kurşun tayini için kullanıldı (Tewari vd., 2002).

Kabartma tozu ve karbonatdaki Cu, Pb Cd, Co ve Ni'nin önzenginleştirme ile tayini;

İki tip önzenginleştirme metodu kullanıldı bunlar APDC-Kromosorb ekstraksiyonu ve $Co(OH)_4$ ile birlikte çöktürmedir. Bu iki metod Kayseri'den alınan kabartma tozu ve karbonata uygulandı ve % 95'den yüksek geri kazanımlar elde edildi. İki metodun sonucu birbiriyle örtüştü ve örneklerdeki metal miktarının TSE tarafından belirlenen limitlerin altında olduğu saptandı (Saraçoğlu vd., 2002).

Eser metallerin metal-HMDTC kompleksleriyle katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini;

Amberlit XAD-16 reçinesi üzerinde HMA-HMDTC'yi kompleks oluşturucu olarak kullanarak Cu, Pb, Ni, Cd, Mn ve Fe metalleri zenginleştirildi ve FAAS ile tayin edildi. Çeşitli analitik

parametreler; pH, nitrik asit konsantrasyonu, analit miktarı incelendi ve optimum koşullarda % 95'in üzerinde geri kazanımlar elde edildi. Yüksek önzenginleştirme katsayıları ve basitliği metodun avantajları olarak saptandı (Tokaloğlu vd., 2002).

Bakırın AAS'de tayini öncesi zenginleştirilmesi için fonksiyonel reçine sentezi ve uygulanması;

Amberlite XAD-2 reçinesi 3,4-dihidrobenzoik asit ile fonksiyonlandırılarak çok düşük miktarlardaki bakırın zenginleştirilmesinde kullanıldı. Cu iyonları bir mikrokolon içerisinde tutuldu ve HCl ile elüe edildi. Sonuç olarak 33'lük bir zenginleştirme faktörü elde edildi. Prosedürün matrisden etkilenmediği saptandı ve pirinç unu, nişasta örneklerindeki bakıra uygulandı (Lemos vd., 2003).

Ambersorb 572 ile bakırın sularda çay örneklerinde ve alüminyum folyolarda zenginleştirilip AAS ile tayini;

1-nitro 2-naftol-3,6-disülfonik asit kelatlarıyla bakırın Ambersorb 572'ye adsorblanması sonrası AAS ile tayini geliştirildi ve 200 zenginleştirme faktörü elde edildi. Prosedür içme, termal ve nehir sularına, çay örneklerine uygulandı (Kendüzler vd., 2003).

Bakırın Calmagit yüklü Amberlite XAD-2 reçinesiyle zenginleştirilip doğal sularda FAAS ile tayini;

Bu yöntemde bakır 0,0125-25 µg miktarında, 25-200 mL örnek hacminde pH: 3,7-10 arasında calmagit kompleksleri halinde 0,50 g XAD-2 reçinesiyle zenginleştirildi. Yöntem doğal su kaynaklarında uygulandı ve FAAS ile ölçümler yapıldı ve 50 zenginleştirme faktörü elde edildi (Ferreira vd., 2000).

Anne sütündeki kurşunun elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile direk tayini;

Bebeklerin tek gıdası olan süttten alınan Pb miktarının bilinmesi gereklidir. Bu çalışmada insan sütündeki kurşun miktarı önzenginleştirme yapılmadan tayin edildi (Falomir vd., 1999).

Fe-HMDTC'nin kromun ayrılmasını için flotasyonda kullanılması;

Kromun seyreltik sulu çözeltilerinden HMA-HMDTC kullanılarak ayrılmasındaki faktörler olan pH, İyonikgüç, indüksiyon zamanı ve Fe₂O₃ miktarı saptandı. Elektrotermal buharlaştırma atomik absorpsiyon spektrofotometresi sudaki Cr'un tayini için kullanıldı.% 95,5'in üzerinde geri kazanımlar elde edildi (Stafilov vd., 1998).

Kobalt ve bakırın sulardan flotasyonla ayrılıp EAAS ile tayini;

Bakır ve kobalt'ın hızlı bir şekilde ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi için yöntem geliştirildi. PH:6'da, 0,02 mol/L iyonik güçte, köpük yapıcı olarak sodyum dodesilsülfat ve kompleks yapıcı olarak HMDTC kullanarak bakır ve kobalt zenginleştirilmesi yapıldı (Cundeva vd., 2000).

EAAS ile Co, Cu, Pb, Ni'nin argonitde flotasyon ve ekstraksiyon ile ayrılıp zenginleştirilmesi;

Kalsiyumun matriks girişimlerinin, Co, Cu, Pb, Ni'nin argonitdeki tayininde giderilmesi için flotasyon ve ekstraksiyon kullanıldı (Zendelovska vd., 2001).

Talyumun sulardaki miktarının flotasyondan sonra EAAS ile tayini;

Tl(I) ve Tl(III) sulu çözeltilerinde koloid çökme flotasyonu ile özenginleştirildi. $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ve $Fe(TMDTC)_3$ kollektör olarak kullanıldı, köpük yapıcı maddelerin katılmasıyla Tl(I) ve Tl(III) hava baloncukları ile çözeltiden ayrıldı. % 94,9 ile % 100 arasında geri kazanımlar elde edildi (Stafilov vd., 1998).

Dolomit ve gipsumdaki metallerin AAS ile tayini ve matriks girişimlerinin flotasyonla giderilmesi;

Ca ve Mg'nin dolomit ve gipsumda Ag, Cd, Cr, Tl ve Zn tayininde yaptıkları matriks girişimleri flotasyon ile giderilerek bu metallerin ETAAS ile tayini yapıldı (Stafilov vd., 2002).

$Pb(HMDTC)_2$ 'nin sulardaki demir konsantrasyonunun zenginleştirilmesi ve ayrılması için flotasyon kullanılması;

$Pb(HMDTC)_2$ kullanarak demir yüksek hacimdeki seyreltik çözeltilerinde ayrıldı ve zenginleştirildi (Cundeva vd., 2000).

İki yüzey aktif maddenin sulardaki metalhidroksitlerin flotasyonunda beraber kullanılması;

Sudaki Fe ve Al hidroksitlerin flotasyonunda çeşitli yüzey aktif maddeler denendi, en uygun olarak 1'e 3 sodyum oleate and sodyum dodesilsulfat karışımının stabil köpük tabakası oluşumu ve metallerin en iyi zenginleştirme sonuçlarını eldesinde kullanılması gerektiğine karar verildi (Sonawane vd., 1982).

μg düzeyindeki Cd'nin sulardaki miktarının flotasyon ile zenginleştirip EAAS ile tayini;

1 litre su örneği içerisindeki kadminyum hidratlanmış $Zr(OH)_4$ ile pH: 9,1'de çötürüldü ve çökelti yüzey aktif maddenin yardımıyla süçük hava baloncuklarıyla ayrıldı ve hidroklorik asitde çözülerek EAAS ile tayin edildi. Prosedür her 1 litre çözelti için 20 dakika karıştırma

zamam hariç 20 dakika zaman aldı (Nakashima vd., 1982).

Sularda $Al(OH)_3$ ile çöktürülmüş ağır metallerin flotasyonu;

Mikrogram miktarındaki ağır metaller 1 litrelik su örneklerinde $Al(OH)_3$ ile pH:9,5 de çöktürülüp, çökelti sodyum oleat ve nitrojen kabarcıklarıyla yüzdürülüp ayrıldı ve 2 M nitrik asit içerisinde çözülerek AAS ile tayin edildi. Metodun 9 tane çok düşük miktarlardaki ağır metallere uygulanabileceği sonucuna varıldı (Hiraide vd., 1975).

$La(OH)_3$ kullanarak sudaki ağır metallerin çöktürülmesi ve flotasyon ile zenginleştirilmesi;

3 mL, 0,1M $La(OH)_3$ kullanılarak 1 litre su örneklerindeki Cd, Cu, Pb, Mn, ve Zn; pH:9,5 da çöktürüldü. Flotasyon sonrası nitrik asitde çözülen örnekler FAAS ile tayin edildi ve %92 ye varan geri kazanımlar elde edildi (Kim vd., 1995).

Sentetik deniz sularında metallerin, organik toplayıcı kullanarak flotasyonla zenginleştirilmesi;

Bakır, kadmiyum, kobalt ve nikel; yüksek tuz içeren sentetik deniz sularında zenginleştirilip ayrıştırıldılar. Fenolfatelin ile 2-naftol kolektör ve oktadesilamin ise yüzey aktif madde olarak kullanıldı. Optimasyondan sonra Ni, Co ve Cd için % 90 kazanım elde edildi ancak bakırın kazanımı düşüktü. Ölçümler için AAS kullanıldı. (Caballero vd, 1986)

Büyük miktarlardaki su örneğinde birlikte çöktürme-flotasyon yöntemiyle ağır metallerin eser miktarlarının özenleştirilmesi;

Örnek çözeltideki metaller indiyum oksit ile çöktürülerek sodyum oleat ve nitrojen baloncukları ile yüzdürüldü. İndiyum ve yüzey aktif madde ekstraksiyon ile çöktürüldü. % 93 den büyük geri kazanım elde edildi (Mizuike vd, 1982).

Ağır metallerin tayini için sulardaki asılı katıların flotasyonla ayrılması;

Mikrogram yada nanogram miktarlardaki asılı katılara tutunmuş olan ağır metaller çözelti yüzeyine 15 saniye boyunca baloncuk oluşturarak yüzdürüldü. Asılı katılardaki metaller nitrik asit yardımıyla ayrıldı ve EAAS ile tayin edildiler. Yöntem nehir sularına, su birikintilerine ve atık sulara uygulandı (Hiraide vd, 1983).

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Kullanılan Aletler, Kimyasallar ve Deney Düzeneği

4.1.1 Kullanılan Aletler

Bakır ve Kurşun numunelerinin miktarının belirlenmesi için Varinan'ın spectr AA20 modeli alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi; lamba olarak Photon hallow marka oyuk katot lamba; pH ölçümleri için Metrohm Herisau E510 model kombine elektrodlu pH metre; tartımlar için Sartorius marka dijital terazi; kurutma işlemleri için ise Heraew marka etüv kullanıldı. Ayrıca karıştırıcı olarak Chiltern HS31 model otomatik karıştırıcılar tercih edildi.

4.1.1.1 İyon Değiştirici Yöntemi

Çözeltilerin reçine ile karıştırılmaları esnasında; 250 mL erlenler ve 0,5 cm çaplı magnetler kullanıldı. İyon değiştirici kolon ise 30 mL x 1 cm çapında büretdir. Reçinenin çözeltilerden ayrılması için adi süzgeç kağıdı seçildi. Nem tayininde reçinenin kurutulma aşamasında petri kutusu, soğutulması aşamasında ise desikatör kullanıldı. Ayrıca titrimetrik kapasite tayini 500 mL'lik erlen içinde yapıldı.

4.1.1.2 Flotasyon Yöntemi

Örneğin kolondan hızlıca alınması için kullanılan pompa Oeinlain Saugsututzen markadır. Flotasyonda kullanılan cam kolonun uzunluğu 1,26 cm, kolon çapı 4,7 cm, kapilerin uzunluğu 1,30 cm, çapı 0,5 cm ve et kalınlığı ise 0,1 cm'dir. Desikatör ise 14,5 cm yüksekliğinde olup çapı 13 cm'dir. Flotasyonda kullanılan su trombu Polipropilen markadır. Ayrıca ısıtma işlemlerinde Chiltern HS31 model ısıtıcı kullanıldı. Örnekler 25 mL lik balon jöjelerde toplandı.

4.1.2 Kullanılan Kimyasallar

pH ayarlamaları için HCl (Merck), HNO₃ (Merck) ve NaOH (Merck); pH metrenin kalibrasyonu için gereken pH: 5 tampon çözeltisinin hazırlanmasında 0,05 N NaOAc ve 0,05 N CH₃COOH kullanıldı. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında, seyreltilmeleri ve cam eşyaların yıkanma işlemlerinde destile su kullanıldı.

4.1.2.1 İyon Değiştirici İçin Kimyasallar

1000 mg/L Bakır ve Kurşun stok çözeltileri CuCl₂ (Merck) ve PbCl₂ (Merck) tuzlarından hazırlandı. 2,4,6,8 ve 10 mg/L lik standart bakır ve kurşun çözeltileri kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi için hazırlandı. Katyon değiştiricinin kapasitesinin titrimetrik tayininde 0,1 N NaOH (%5 NaCl içeren), 0,1 N HCl ve fenoltalein indikatörü kullanıldı. Seçilen reçine ise

Prolite S-940 H⁺ kelat yapıcı formda katyon değiştirici reğinedir.

4.1.2.2 Flotasyon İçin Kimyasallar

Flotasyon esnasında iyonik şiddeti ayarlamak için doygun KNO₃ özeltisi, kolonu yıkamak için 4 M HNO₃ ve derişik HNO₃, pH ayarlaması için %1,25, %2,5 ve % 10'luk KOH çözeltileri, yine pH ayarlamaları için 0,1 N HCl kullanıldı. Reaksiyonun gerçekleşmesi için 1 mg/mL CoCl₂·2H₂O, metalle kompleks oluşması için 0,1 M HMA-HMDTC (%96'ık etanol çözeltisi içinde hazırlanmış) kullanıldı. HMDTC ile demir arasında oluşan kompleksin reaksiyonu şekil 4.1'de gösterilmiştir. Köpük oluşumu için % 0,5'lik NaDDS kullanıldı Sodyum Dodesilbenzen sülfanat hakkında bilgi izelge 4.1'de gösterilmiştir.çözeltilerin hazırlandığı beherde oluşan kompleksin temizlenmesi için ise 0,1 M NH₄NO₃ kullanıldı.

4.1.3 Deney Düzeneği

4.1.3.1 İyon Değiştiriciler

4.1.3.1.1 Kolon

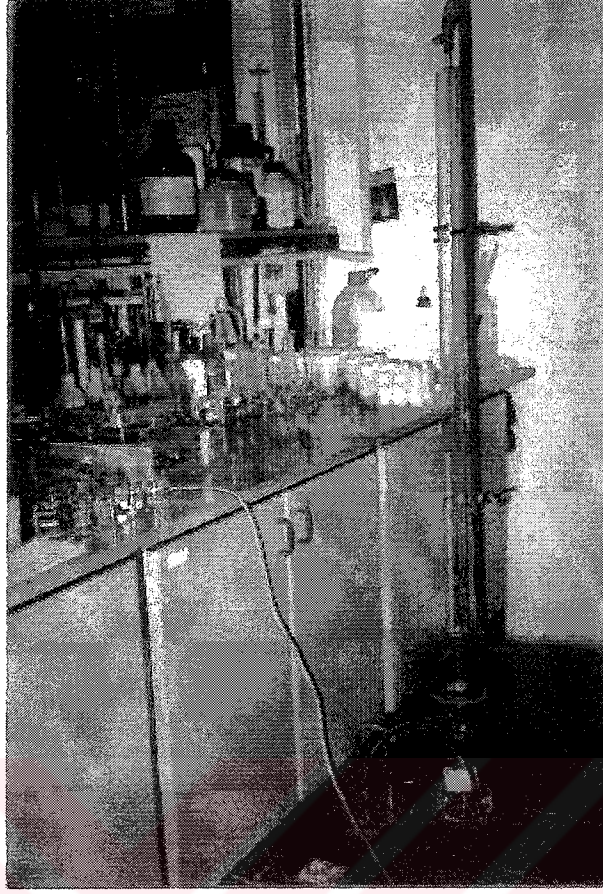
Reçinenin kapasite tayini esnasında kullanılan kolonun uzunluğu 23 cm, kolon çapı 2,5 cm ve et kalınlığı ise 0,1 cm'dir.

4.1.3.1.2 Kesikli Sistem

Kesikli sistem çalışmalarında 250 mL'lik erlenler karıştırıcı ve magnetle birlikde kullanıldı.

4.1.3.2 Flotasyon

Flotasyonda kullanılan cam kolonun uzunluğu 1,26 cm, kolon çapı 4,7 cm, kapilerin uzunluğu 1,30 cm, çapı 0,5 cm ve et kalınlığı ise 0,1 cm'dir. Desikatör ise 14,5 cm yüksekliğinde olup çapı 13 cm'dir. Bu kolonda bulunan su örneklerinde bakır ve kurşun flotasyon yöntemiyle zenginleştirildi. şekil 4.1'de flotasyon düzeneğinin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4.1 Flotasyon düzeneği fotoğrafı

4.2 Deneysel Çalışmalar

4.2.1 İyon Değiştirici Tekniği ile Yapılan Çalışmalar

4.2.1.1 Kolon Çalışmasında Kullanılan Purolite S-940 Reçinenin Hazırlanması

Kolon çalışmaları için kullanılan reçinelerin hazırlanmasında, kolonun 1/3 ü destile su ile doldurulur ve reçine beherde su ile ıslatılır daha sonra, bir huni yardımıyla kolona aktarılır. Kolonun %60'ı reçine ile doldurulduktan sonra, % 80'e varacak şekilde su eklenir. Reçine yatağı oturduktan sonra ters akımla yıkama yapıp su kenarlardan taşırılır. Kolonun musluğu açılarak içindeki suyun reçine seviyesinin biraz üstüne kadar inmesi sağlanır. Bu işlemler esnasında başlangıç ve son pH ölçülür, reçine nötralleştikten sonra kullanıma hazırdır.

4.2.1.2 Reçinenin Nem Tayini

Purolite S-940 reçinesinden 1 gram petri kutusunda tartıldı ve 105 C⁰ derecedeki etüvde 2 saat boyunca kurutuldu. Desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Bu işlem sabit ağırlığa erişilinceye kadar devam edildi. Reçinenin nem tayini yüzde olarak hesaplandı ve Çizelge

4.1’de verildi.

4.2.1.3 Reçinenin Katyon Değişirme Kapasitesi

Purolite S-940 reçinesinden 6 gram alınarak kolona yerleştirildi. 10 mg/L bakır çözeltisi hazırlanarak düzenli bir şekilde kolondan geçirildi. Bakır ve kurşun çözeltilerinin akış hızı 1,6 mL/dk’dır. Her 15 dakikada bir elde edilen örnekler AAS’de okunarak reçinenin iyon değişirme kapasitesi hesaplandı. Ayrıca aynı şekilde Kurşun içinde Purolite S-940 reçinesinden 3 gram alınarak, kapasitesi hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verildi.

4.2.1.4 Reçinenin Katyon Değişirme Kapasitesinin Titrimetrik Olarak Hesaplanması

Purolite S-940 reçinesinden 1 gram alındı ve 500 mL şilifli erlen içine yerleştirildi. Üzerine 200 mL 0,1 N NaOH (%5’lik NaCl içerisinde hazırlanmış) çözeltisi ilave edildi. Erlenin ağzı kapatılarak bir gece boyunca reçine ile NaOH’in teması sağlandı. 50 mL ‘lik örnekler alınarak metil oranj indikatörünün renk dönüşümüne kadar 0,1 N HCl ile geri titre edildi ve elde edilen asit sarfiyatından katyon değişirme kapasitesi hesaplandı. Sonuç Çizelge 4.1’de verildi (www.rohmhaas.com).

Çizelge 4.1 Çalışılan reçinenin kapasite ve nem miktarının hesabı

Kapasite (Titrimetrik) (eq/L)	11,20
Kapasite (Bakır)	15,05
Kapasite (Kurşun)	14,86
Nem Miktarı (%)	58,73

4.2.1.5 Purolite S-940 Reçinesinin Optimum Koşullarının Belirlenmesi

Su örneklerinde (Kağıthane ve Büyükçekmece) bakır ve kurşunun en yüksek oranda tutulmalarını sağlayacak optimum koşullar incelendi. pH, metal konsantrasyonu, reçine miktarı ve karıştırma süresinin metallerin reçine üzerinde tutulması üzerindeki etkisi çalışıldı.

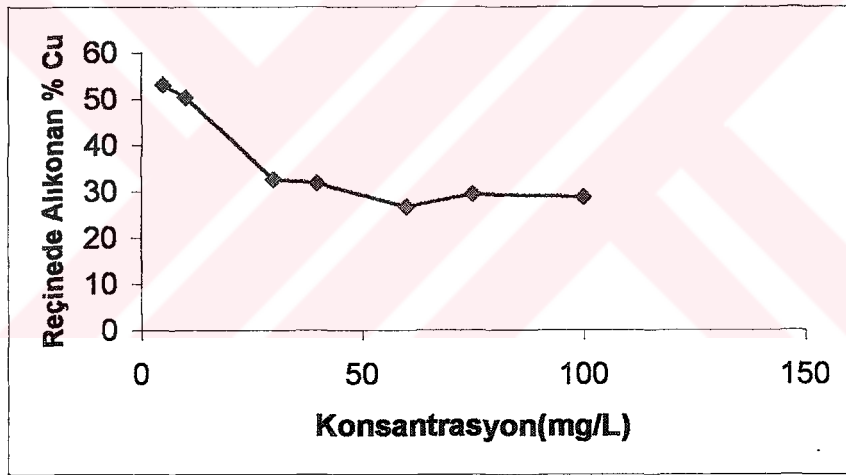
4.2.1.5.1 Bakır Tutulması Üzerine Konsantrasyon Etkisi

H⁺ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. Değişik konsantrasyonlarda (5, 10, 20, 30, 50, 60, 75, 100 mg/L), 50 mL’lik bakır çözeltileri hazırlanarak, pH’ları 4’e getirdi. 20 dakika süre ile karıştırıcıda karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltiler süzüldü. AAS 10 mg/L’nin üzerindeki konsantrasyonları okuyamadığından 5 ve 10 mg/L lik çözeltiler hariç, tümü 1/10 kat seyreltildi ve AAS’de ölçüldü. Çözeltide kalan bakır miktarı, başlangıçtaki bakır miktarından çıkarılarak reçinede tutulan bakır miktarı

hesaplandı. Çözeltide kalan bakır miktarı, reçinede tutulan bakır miktarı ve yüzde tutulmalar Çizelge 4.2’de, yüzde tutulma ile başlangıç bakır miktarının grafiği ise Şekil 4.2’de gösterildi.

Çizelge 4.2 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Çözeltide Kalan Cu Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Cu miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan % Cu
5	2,30	2,70	53,20
10	4,90	5,10	50,60
30	20,20	9,80	32,80
40	27,20	12,80	32
60	43,80	16,20	26,80
75	52,80	22,20	29,50
100	71,30	28,70	28,60



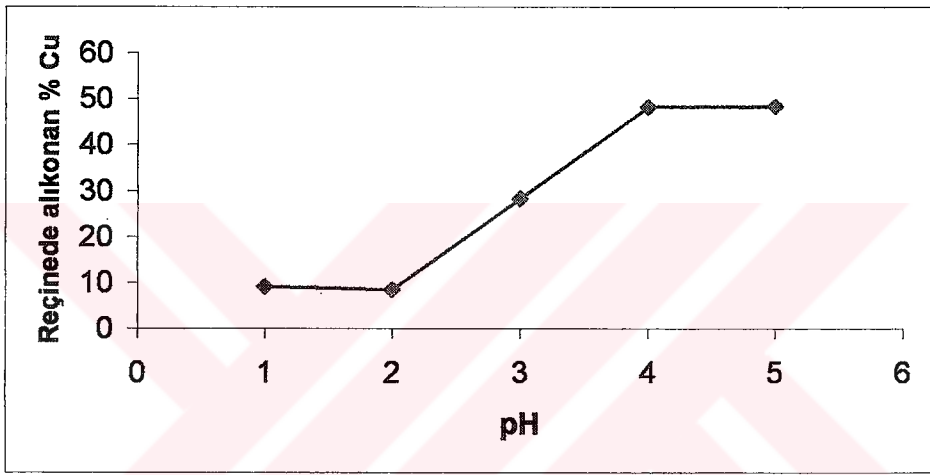
Şekil 4.2 Konsantrasyona bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu

4.2.1.5.2 Bakır Tutulması Üzerine pH Etkisi

H⁺ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. 50 mL, 10 mg/L bakır çözeltileri pH'ları 1, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlandı. 20 dakika süresince karıştırıldı. Bu süre sonunda çözeltiler süzüldü. Çözeltide kalan bakır miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.3’de, tutulan yüzde bakır miktarı ile pH arasındaki grafik ise Şekil 4.3’de gösterildi.

Çizelge 4.3 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine pH etkisi

pH	Çözeltide Kalan Cu Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Cu miktarı (mg/L)	Alıkonan % Cu
1	9,07	0,93	9,30
2	9,14	0,86	8,60
3	7,15	2,85	28,50
4	5,16	4,84	48,40
5	5,14	4,86	48,60



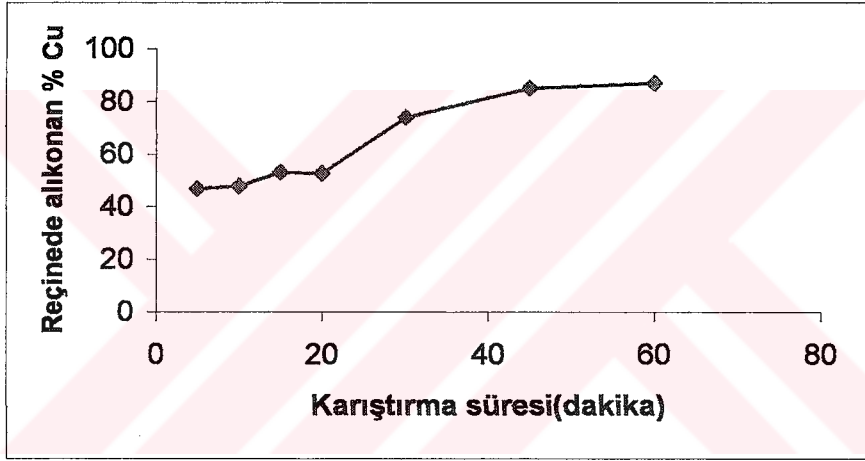
Şekil 4.3 pH a bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu

4.2.1.5.3 Bakır Tutulması Üzerine Karıştırma Süresi Etkisi

H^+ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. 50 mL, 10 mg/L bakır çözeltileri (pH: 4) değişik karıştırma sürelerinde (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 dakika) karıştırıldı ve süzüldü. Süzülen çözeltilerdeki bakır miktarı AAS ile tayin edildi. Çözeltide kalan bakır miktarı, reçinede tutulan bakır miktarı ve yüzde tutulma ait değerler Çizelge 4.4'de, tutulan yüzde bakır miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise Şekil 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine karıştırma süresi etkisi

Karıştırma süresi (dakika)	Çözeltide Kalan Cu Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Cu miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan
5	5,54	4,91	46,90
10	5,13	4,77	48,10
15	4,82	5,51	53,30
20	4,76	5,36	53
30	2,73	7,80	74
45	1,33	7,69	85,30
60	1,22	8,29	87,20



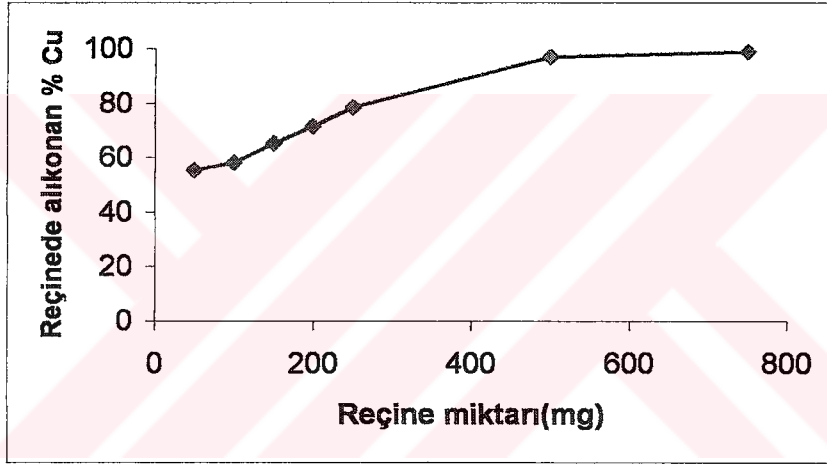
Şekil 4.4 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu

4.2.1.5.4 Bakır Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Etkisi

H^+ formunda S-940 reçinesinden 50 ile 750 mg arası tartımlar alındı. 50 mL 10 mg/L bakır çözeltileri (pH: 4) hazırlandı ve 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan bakır miktarı AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.5'de, tutulan yüzde bakır miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik Şekil 4.5'de gösterildi.

Çizelge 4.5 Purolite S-940 reçinesinde bakırın alıkonması üzerine reçine miktarı etkisi

Reçine Miktarı (mg)	Çözeltide Kalan Cu Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Cu miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan % Cu
50	4,03	5,04	55,60
100	4,28	5,52	56,30
150	3,27	6,16	65,40
200	2,56	6,47	71,70
250	2,19	8,10	78,70
500	0,27	9,04	97,10
750	0,09	9,48	99,10



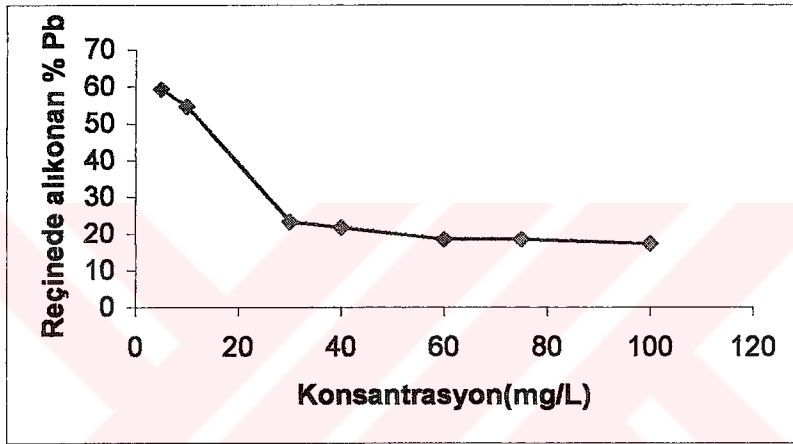
Şekil 4.5 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede alıkonan % Cu

4.2.1.5.5 Kurşun Tutulması Üzerine Konsantrasyon Etkisi

H^+ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. Değişik konsantrasyonlarda (5, 10, 20, 30, 50, 60, 75, 100 mg/L), 50 mL'lik bakır çözeltileri hazırlanarak, pH'ları 4,5'e getirildi. 20 dakika süre ile karıştırıcıda karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltiler süzüldü. AAS 10 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonları okuyamadığından 5 ve 10 mg/L lik çözeltiler hariç, tümü 1/10 kat seyreltildi ve AAS'de ölçüldü. Çözeltide kalan kurşun miktarı, başlangıçtaki kurşun miktarından çıkarılarak reçinede tutulan kurşun miktarı hesaplandı. Çözeltide kalan kurşun miktarı, reçinede tutulan kurşun miktarı ve yüzde tutulmalar Çizelge 4.6'da, yüzde tutulma ile başlangıç kurşun miktarının grafiği ise Şekil 4.6'da gösterildi.

Çizelge 4.6 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Çözeltide Kalan Pb Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Pb miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan % Pb
5	2,02	2,98	59,40
10	4,51	5,48	54,80
30	22,90	7,05	23,50
40	31,20	8,80	22
60	48,75	11,25	18,75
75	61	14	18,67
100	82,54	17,46	17,46



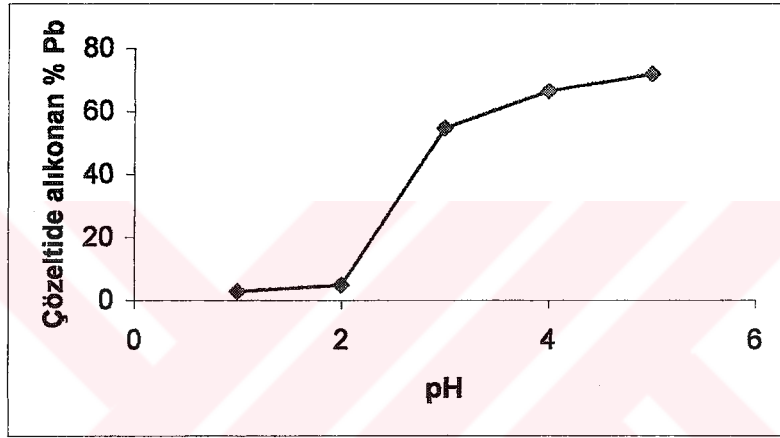
Şekil 4.6 Konsantrasyona bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb

4.2.1.5.6 Kurşun Tutulması Üzerine pH Etkisi

H⁺ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. 50 mL, 10 mg/L kurşun çözeltileri pH'ları 1, 2, 3, 4 ve 5 olarak ayarlandı. 20 dakika süresince karıştırıldı. Bu süre sonunda çözeltiler süzüldü. Çözeltide kalan kurşun miktarı AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.7'de, tutulan yüzde kurşun miktarı ile pH arasındaki grafik ise Şekil 4.7'de verildi.

Çizelge 4.7 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine pH etkisi

pH	Çözeltide Kalan Pb Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Pb miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan % Pb
1	9,70	0,30	3
2	9,50	0,50	5
3	4,50	5,50	55
4	3	6	60
5	2,50	6,50	65



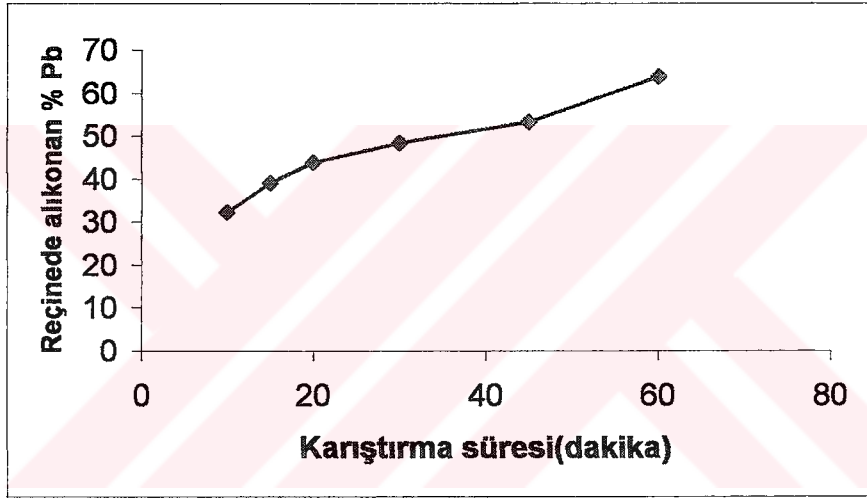
Şekil 4.7 pH a bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb

4.2.1.5.7 Kurşun Tutulması Üzerine Karıştırma Süresi Etkisi

H^+ formunda Purolite S-940 reçinesinden 0,1 gramlık örnekler tartılarak alındı. 50 mL, 10 mg/L kurşun çözeltileri (pH:4,5) değişik karıştırma sürelerinde (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 dakika) karıştırıldı ve süzüldü. Süzülen çözeltilerdeki kurşun miktarı AAS ile tayin edildi. Çözeltide kalan kurşun miktarı, reçinede tutulan kurşun miktarı ve yüzde tutulma ait değerler Çizelge 4.8'da, tutulan yüzde kurşun miktarı ile karıştırma süresi arasındaki grafik ise Şekil 4.8'de verildi.

Çizelge 4.8 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine karıştırma süresi etkisi

Karıştırma süresi (dakika)	Çözeltide Kalan Pb Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Pb miktarı (mg/L)	Alıkonan % Pb
10	5	2,40	32,40
15	4,50	2,90	39,17
20	4,15	3,25	43,90
30	3,80	3,60	48,60
45	3,45	3,95	53,36
60	2,30	5,10	68



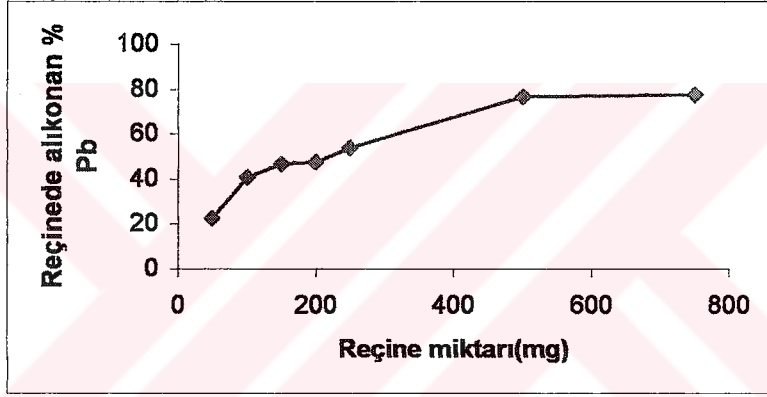
Şekil 4.8 Karıştırma süresine bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb

4.2.1.5.8 Kurşun Tutulması Üzerine Reçine Miktarı Etkisi

H^+ formunda Purolite S-940 reçinesinden 50 ile 750 mg arası tartımlar alındı. 50 mL 10 mg/L kurşun çözeltileri (pH:4,5) hazırlandı ve 20 dakika süresince değişik reçine miktarları ile karıştırılarak süzüldü. Çözeltide kalan kurşun miktarı AAS ile tayin edildi ve sonuçlar Çizelge 4.9'da, tutulan yüzde kurşun miktarı ile reçine miktarı arasındaki grafik Şekil 4.9'da gösterildi.

Çizelge 4.9 Purolite S-940 reçinesinde kurşunun alıkonması üzerine reçine miktarı etkisi

Reçine Miktarı (mg)	Çözeltide Kalan Pb Miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan Pb miktarı (mg/L)	Reçinede Alıkonan % Pb
50	5,70	1,70	23
100	4,30	3,10	41
150	3,85	3,55	47
200	3,80	3,60	48
250	3,40	4	54
500	1,65	5,75	77
750	1,60	5,80	78



Şekil 4.9 Reçine miktarına bağlı olarak reçinede alıkonan % Pb

4.2.1.6 Su Örneklerine Uygulanması

Kağıthane ve Büyükçekmece'den iki değişik tarihte (30-Haziran-2003 ve 05-Mayıs-2003) alınan temiz ve ham (işlenmemiş) su örneklerinde bakır ve kurşunun tutulmasına ait deneyler yapıldı.

4.2.1.6.1 Su Örneklerinde Bakır Tutulması

Kağıthane ve Büyükçekmece'den alınan örneklerin pH'ları 4'e getirildi. 500 mg Purolite S-940 reçinesi tartıldı ve çözeltiler 60 dakika süresince karıştırıldı. Optimum koşullarda yapılan deneyin sonuçları AAS ile okundu ve Çizelge 5.7'de verildi.

4.2.1.6.2 Su Örneklerinde Kurşun Tutulması

Kağıthane ve Büyükçekmece'den alınan örneklerin pH'ları 4,5'e getirildi. 500 mg Purolite S-940 reçinesi tartıldı ve çözeltiler 60 dakika süresince karıştırıldı. Optimum koşullarda yapılan deneyin sonuçları AAS ile okundu ve Çizelge 5.8'de verildi.

4.2.2 Flotasyon Tekniği ile Yapılan alışmalar

4.2.2.1 Su rneklerinin Alınması

Çalışmada kullanılmak üzere Kağıthane ve Büyükçekmece'den 05-Mayıs-2003 ile 30-Haziran-2003 tarihlerinde ikişer kez örnek su alındı. rnek kaplar önceden HNO_3 ile güzel bir şekilde temizlendi. Örneklerin uzun bir süre bozulmaması için ortamın asidik olması sağlandı; litre başına 1ml olacak şekilde derişik HNO_3 saklama kabına ilave edildi. Bu şekilde örneklerin pH'ları 2-3 arasında tutularak işleme hazır hale getirdi. Alınan içme suyu örnekleri arıtımdan önce yani ham su ve arıtımdan sonra yani temiz su olmak üzere iki şekilde gruplandırıldı.

4.2.2.2 Flotasyonun Su rneklerine Uygulanması

pH metrenin kalibrasyonu yapıldıktan sonra, Kağıthane ve Büyükçekmece ham ve temiz su örneklerinden 1'er litre alındı. Su örneğine 6 mL doygun KNO_3 zeltisi katıldı. 1 mL $CoCl_2$ katıldıktan sonra pH, % 1,25 –2,5 ve 10'luk KOH zeltilerinin ilavesiyle pH 6'ya ayarlandı. pH'ın 6'nın üzerine çıktığı durumlarda zeltiye 0,1 M HCl eklenerek pH'ın 6'ya getirilmesi sağlandı. Daha sonra zeltiye 0,1 M HMA-HMDTC zeltisinden 3 mL katılarak 15 dakika reaksiyon gerçekleşmesi için beklendi. Bütün işlemler 1 litrelik beher içinde karıştırıcı üzerinde yapıldı ve pH'ın 6'da sabitlenmesi için sürekli pH ölümü yapıldı. 15 dakika sonra zeltiye 1 mL % 0,5 lik NaDDS zeltisinden katıldı. pH elektrodun yüzeyindeki ve beher içindeki kompleksler 0,1 M NH_4NO_3 zeltisi ile yıkandı. Oluşan zelti flotasyon kolonuna boşaltıldı. zelti boşaltıldıktan sonra beher, kalan kompleksin temizlenmesi amacı ile bir miktar 0,1 M NH_4NO_3 ile yıkandı. Kolonun alt kısmından puar yardımıyla hava verilerek hava kabarcıkları oluşturması sağlandı. Oluşan hava kabarcıkları ve köpük kompleksi kolonun en st kısmına taşıdı. Kolonun alt kısmında kalan berrak kısım su trompu yardımıyla çekildi bu işlem kompleksin oluştuğu bölgeye yaklaşıncaya kadar devam edildi. Sonra vakum pompası çalıştırılarak zelti kompleks kısmı hariç tamamen desikatöre toplandı. Kolonun çeperlerinde kalan kompleksin temizlenmesi ve kompleksin üzülmesi için 5 mL buhar çıkaracak kadar ısıtılmış derişik HNO_3 ile yıkandı. Kolonun alt kısmında toplanan asit zeltisi, ucuna puar takılan kapiler vasıtasıyla çekilerek kolonun çeperleri bir kaç kez daha yıkandı daha sonra kolon 5 mL, 4 M HNO_3 ile 3 defa daha yıkandı böylece eperlerdeki bütün kompleksler temizlendi. Oluşan zelti pompa vasıtasıyla işlemler yapılmadan önce desikatöre yerleştirilen 25 mL balon jojeye toplandı ve zelti ertesı gün destile su ile 25 mL'ye tamamlandı. Kolon bütün işlemlerin sonunda 2 kez destile suyla yıkandı. Elde edilen zelti AAS ile lld. Flotasyondan nceki bakır miktarı ile flotasyon sonrası

zenginleştirilen kurşun miktarı Çizelge 5.5, Flotasyondan önceki kurşun miktarı ile flotasyon sonrası zenginleştirilen bakır miktarı ise Çizelge 5.6'da verildi.

4.3 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinin Çalışma Şartları

Bakır ve kurşun metalleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin atomik absorpsiyon modunda tayin edilmiştir. Standart ve örnek çözeltilerinin hepsi için absorpsiyon okumaları üç kez yapılmıştır. AAS ile yapılan metaller için dalga boyu, slit aralığı, yakıt ve destek türü, lamba akımı, optimum çalışma aralığı ve alev özelliği Çizelge 4.10'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Metallerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çalışma şartları

Metal	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Yakıt-Destek	Lamba akımı(mA)	Alev Özelliği
Kurşun	283,3	0,7	Asetilen- Hava	15	Yüksetgen
Bakır	324,7	0,5	Asetilen- Hava	10	Yüksetgen

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Purolite S-940 Kuvvetli Katyonik Reçine ile Yapılan Çalışmalar

5.1.1 Bakırın S-940 Reçinesinde Alıkonmasında Optimum Koşulların Bellirlenmesine Etki Eden Faktörler

Reçinede alıkonan yüzde bakır miktarı başlangıç pH'ları olan 1 ve 2'de çok düşükken, 3 ve 4 arasında ani bir yükselme gözlemlendi. Çökme pH'ı olan 6'ya doğru yüzde alıkonma sabitlendi, bu yüzden pH'ın en uygun değerleri 4 veya 5 olarak belirlendi ancak çökme pH'ı olan pH : 6 ya yakın çalışmanın sakıncalı olabileceğinden dolayı optimum pH olarak 4 alındı ve ileride yapılan deneylerde bulunan optimum pH olan 4'de çalışıldı. Reçinede alıkonan yüzde bakır miktarı beklendiği üzere zamanla arttı ancak 45 dakika ve 60 dakika arasındaki artışın miktarı diğer karıştırma süreleri ile karşılaştırıldığında daha az olduğu gözlemlendi. En uygun karıştırma süresi 45 alındı. Reçinede alıkonan yüzde bakır miktarının reçine miktarı ile orantılı olarak arttığı gözlemlendi. 500 mg ve 750 mg arasındaki farkın düşük olduğu göz önüne alınarak 500 mg en uygun reçine miktarı. Reçinede alıkonan bakır miktarı konsantrasyonun artması ile artmasına rağmen yüzde bakır alıkonmasının 40 mg/L den sonra sabitlenmiş olduğu anlaşıldı. Bu yüzden optimum çalışma konsantrasyonu olarak 10 mg/L seçildi. Belirlenen optimum koşullara ait tablo Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1 Bakır metalinin alıkonmasına etki eden faktörlerin optimum değerleri

Faktör	Optimum Değer
Karıştırma Süresi	45 dakika
PH	4
Konsantrasyon	10 mg/L
Reçine Miktarı	500 mg

5.1.2 Kurşunun S-940 Reçinesinde Alıkonmasında Optimum Koşulların Bellirlenmesine Etki Eden Faktörler

Kurşunun yüzde tutunma grafiğinden 4 ve 5 in uygun pH değerleri olduğu anlaşıldı fakat pH : 5, çökme pH'ı olan 6'ya yakın olduğu göz önüne alınarak en uygun pH olarak 4,5 seçildi ve ileride yapılacak çalışmaların pH : 4,5'te yapılmasına karar verildi. Karıştırma süresinin etkisi reçinede tutunan kurşun miktarını arttırdı. Karıştırma süresi olarak 60 dakika alındı. Reçinede

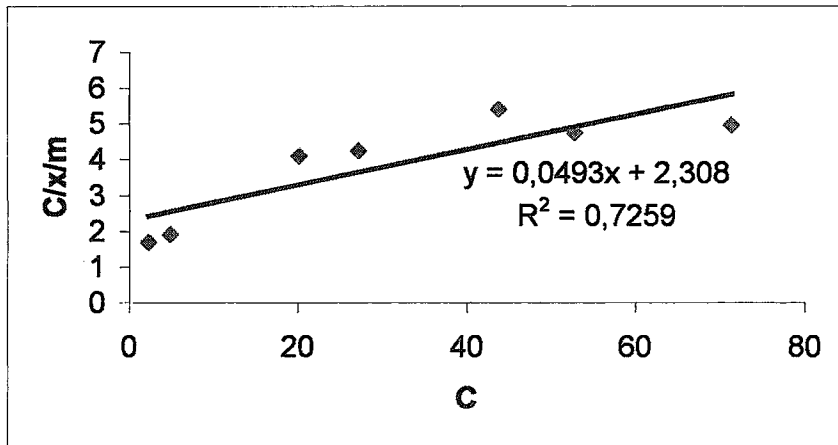
alıkonan yüzde kurşun miktarının reçine miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. 500 mg ve 750 mg arasında ihmal edilecek kadar az fark olduğundan reçine miktarının en uygun 500 mg olduğu görüldü. Reçinede alıkonan kurşun miktarı konsantrasyon ile artmasına rağmen yüzde kurşun alıkonmasının 60 mg/L den sonra hemen hemen sabitlenmiş olduğu anlaşıldı. Bu yüzden optimum çalışma konsantrasyonu olarak 10 mg/L seçildi. Belirlenen optimum koşullar Çizelge 5.2’de verildi.

Çizelge 5.2 Kurşun metalinin alıkonmasına etki eden faktörlerin optimum değerleri

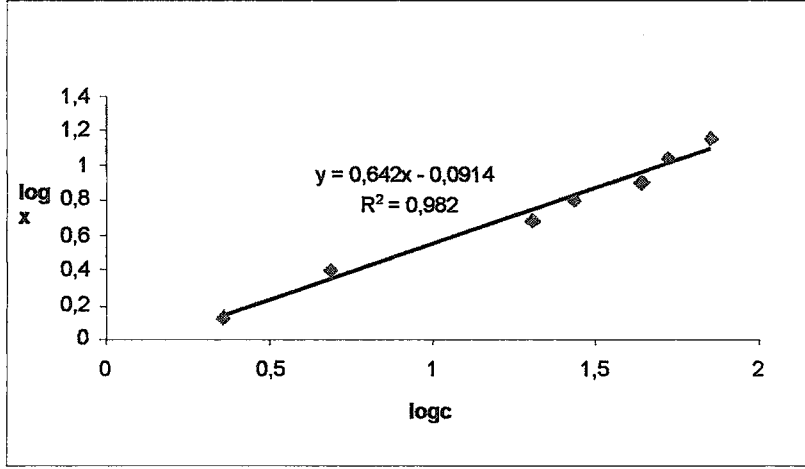
Faktör	Optimum Değer
Karıştırma Süresi	60 dakika
PH	4,5
Konsantrasyon	10 mg/L
Reçine Miktarı	500 mg

5.1.3 Bakır ve Kurşun için Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Çizilmesi

5.1.3.1 Bakır Metalinin Reçinede Tutunması Üzerine Konsantrasyon Etkisi İzotermi
Bakır metalinin S-940 Purolite S-940 reçinesinde tutunması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir ve Freundlich izotermi 2.6’da anlatıldığı şekilde çizilmiştir ve Şekil 5.1’de Langmuir izotermi, Şekil 5.2’de Freundlich izotermi ve Çizelge 5.3’de grafiklerin sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir izotermi



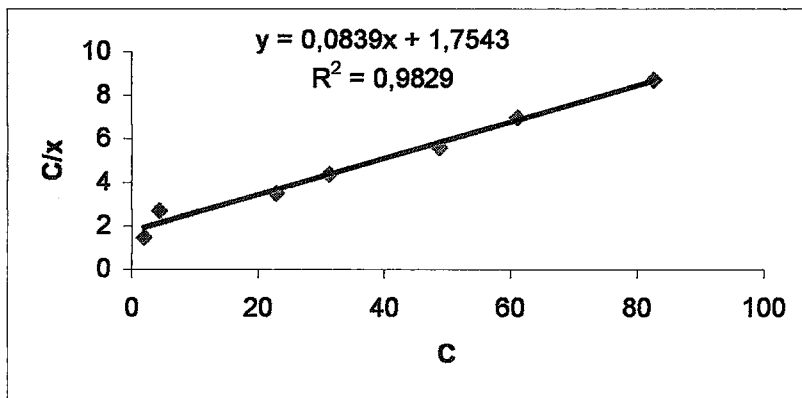
Şekil 5.2 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Freundlich izotermi

Çizelge 5.3 Bakır alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi izotermi sonuçları

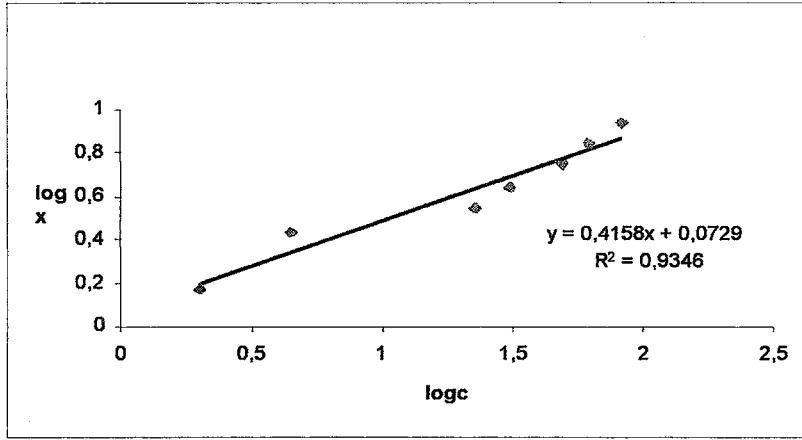
Langmuir			Freundlich		
r	Q _{max}	K _{ads}	r	K	n
0,85	20	0,021	0,99	9,90	0,64

5.1.3.2 Kurşun Metalinin Reçinede Tutunması Üzerine Konsantrasyon Etkisi İzotermi

Kurşun metalinin reçinede tutunması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir ve Freundlich izotermi 2.6'da anlatıldığı şekilde çizilmiştir ve Şekil 5.3'de Langmuir izotermi, Şekil 5.4'de Freundlich izotermi ve Çizelge 5.4'de grafiklerin sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Langmuir izotermi



Şekil 5.4 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi Freundlich izotermi

Çizelge 5.4 Kurşun alıkonması üzerine konsantrasyon etkisi izotermi sonuçları

Langmuir			Freundlich		
r	Q _{max}	K _{ads}	r	K	n
0,99	11,92	0,047	0,96	1,18	0,42

Freundlich ve Langmuir izotermi sonuçları olarak; bakır metali için Freundlich, kurşun metali içinse Langmuir izotermi uygun görülmüştür.

5.2 Flotasyon ve İyon Değişirme Yöntemlerinin Sulara Uygulanması

5.2.1 Su Örneklerinin Kurşun Metali için Flotasyonla Zenginleştirilmesi

Bölüm 4.2.2.1'de anlatılan şekilde Büyükçekmece ve Kağıthanedan alınan su örneklerine uygulanan flotasyon sonucu Pb için Çizelge 5.5'de verildi. Flotasyonla yapılan çalışmada ortalama % 80 zenginleştirme elde edildi. Temiz sularda ham sulara göre daha yüksek zenginleştirme elde edilmesinin sebebi olarak temiz sularda matris olarak etkileyebilecek maddelerin, ham suya oranla daha düşük seviyede olmasıdır.

Çizelge 5.5 Su örneklerinin Kurşun metali için flotasyonla zenginleştirilmesi

Su örnekleri	Flotasyondan önce Pb (mg/L)	Flotasyondan sonra Pb(mg/L)	% flotasyon verimi
Büyükçekmece ham su 30-06-2003	0,39	0,66	69,30
Büyükçekmece temiz su 30-06-2003	0,33	0,60	83,60
Büyükçekmece ham su 05-05-2003	0,47	0,84	78,40
Büyükçekmece temiz su 05-05-2003	0,42	0,81	93,20
Kağıthane ham su 30-06-2003	0,44	0,77	75,30
Kağıthane temiz su 30-06-2003	0,36	0,65	81,10
Kağıthane ham su 05-05-2003	0,40	0,71	76,10
Kağıthane temiz su 30-06-2003	0,46	0,84	82,70

5.2.2 Su Örneklerinin Bakır Metali için Flotasyonla Zenginleştirilmesi

Bölüm 4.3.1’de anlatılan şekilde Büyükçekmece ve Kağıthaneden alınan su örneklerine uygulanan flotasyon sonucu Cu için Çizelge 5.6’da verildi. Flotasyonla yapılan çalışmada ortalama % 91 zenginleştirme elde edildi. Ham sulara zenginleştirme yüzdesinin düşük olmasının sebebi matriks maddelerin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bakır metalinde kurşuna oranla daha yüksek verim elde edilmesinin sebebi olarak HMDTC- Cu ligandının, HMDTC- Pb ligandına göre daha kararlı olmasıdır.

Çizelge 5.6 Su örneklerinin bakır metali için flotasyonla zenginleştirilmesi

Su örnekleri	Flotasyondan önce Cu(mg/L)	Flotasyondan sonra Cu(mg/L)	% Flotasyon verimi
Büyükçekmece ham su 30-06-2003	1,46	2,80	93,60
Büyükçekmece temiz su 30-06-2003	0,71	1,63	130,30
Büyükçekmece ham su 05-05-2003	2,56	4,56	78,30
Büyükçekmece temiz su 05-05-2003	1,55	2,89	86,50
Kağıthane ham su 30-06-2003	1,89	3,53	87,10
Kağıthane temiz su 30-06-2003	1,80	3,46	91,80
Kağıthane ham su 05-05-2003	1,41	2,46	74
Kağıthane temiz su 30-06-2003	1,61	2,98	84,60

5.2.3 Su Örneklerindeki Bakırın Purolite S-940 Reçinesi ile Zenginleştirilmesi

Bölüm 4.2.1.5 'de belirlenen optimum koşullar uygulanarak su örneklerinde Cu zenginleştirilmesi yapıldı ve sonuçlar çizelge 5.7'de verildi. Reçine tarafından tutulan ortalama bakır % 74,4 olarak bulundu.

Çizelge 5.7 Su örneklerinin reçinede bakır için optimum koşullarda tutulması

Su örnekleri	Reçineden önce (mg/L)	Reçineden sonra (mg/L)	% verimi
Büyükçekmece ham su 30-06-2003	1,46	0,35	76
Büyükçekmece temiz su 30-06-2003	0,71	0,15	78
Büyükçekmece ham su 05-05-2003	2,56	0,76	70,20
Büyükçekmece temiz su 05-05-2003	1,55	0,22	85,60
Kağıthane ham su 30-06-2003	1,89	0,42	77,80
Kağıthane temiz su 30-06-2003	1,80	0,32	82,20
Kağıthane ham su 05-05-2003	1,41	0,47	67
Kağıthane temiz su 30-06-2003	1,61	0,68	58

5.2.4 Su Örneklerindeki Kurşunun Purolite S-940 Reçinesi ile Zenginleştirilmesi

Bölüm 5.1 'de belirlenen optimum koşullar uygulanarak su örneklerinde Pb zenginleştirilmesi yapıldı ve sonuçlar çizelge 5.8'de verildi. Reçine tarafından tutulan ortalama Pb % 71,5 olarak bulundu.

Çizelge 5.8 Su örneklerinin reçinede kurşun için optimum koşullarda tutulması

Su örnekleri	Reçineden önce (mg/L)	Reçineden sonra (mg/L)	% verimi
Büyükçekmece ham su 30-06-2003	0,39	0,13	68
Büyükçekmece temiz su 30-06-2003	0,33	0,11	63,40
Büyükçekmece ham su 05-05-2003	0,47	0,10	81
Büyükçekmece temiz su 05-05-2003	0,42	0,12	72
Kağıthane ham su 30-06-2003	0,44	0,08	81,80
Kağıthane temiz su 30-06-2003	0,36	0,12	65,20
Kağıthane ham su 05-05-2003	0,40	0,14	65
Kağıthane temiz su 30-06-2003	0,46	0,11	76

Kağıthane ve Büyükçekmece sularındaki, bakır ve kurşunun özenginleştirilmesi ile ilgili çalışma, sentetik olarak hazırlanan su örneklerinde belirlenen optimum koşullarda yapılmıştır. Ancak H^+ formundaki Purolite kuvvetli asidik katyonik değiştirici ile yapılan zenginleştirme flotasyonla yapılan zenginleştirmeden daha düşük olmasına rağmen ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde diğer tekniklerden daha iyi sonuç vermektedir. Sonuç olarak flotasyonun hem bakır, hemde kurşun metali için en uygun zenginleştirme tekniği olduğuna karar verilmiştir. Bunun sebebi yalnızca yüksek oranda zenginleştirme elde edilmesi değildir. Flotasyonun daha kısa sürede uygulanması, elüe sorunun olmaması, yüksek hacimlere daha rahat uygulanabilmesi ve son olarakda ekonomik olarak daha uygun olmasıdır.

Çizelge 5.9 Su örneklerine uygulanan flotasyon ve iyon değiştirici reçinelerin t-testi

Deney	t-testi sonucu	t-testi Tablo değerleri
Bakırın Reçine ve Flotasyon ile zenginleştirilmesi	0,04	2,36
Kurşunun Reçine ve Flotasyon ile zenginleştirilmesi	0,51	2,36

Eşleştirilmiş t-testinde sonuçlar % 95 güven aralığında, 7 serbestlik derecesinde değerlendirilmiştir. Kurşun ve bakır içinde sonuçlar t-testi tablo sonuçlarından düşük çıkmıştır. Bunun sonucu olarak iki yöntem arasındaki farkın anlamsız olduğu ortaya çıkmakta ve Cu ve Pb 'nun sulu ortamlardan ayırma ve zenginleştirilmesinde her iki yöntemde başarı ile uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- Akçin, G., (2002), İyon Değişiriciler Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Atkins, P., (1999), Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 848-849.
- Baykut, F. ve Adnan, A., (1987), Çevre Sorunları ve Korunması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 64-66
- Berkem, A., Baykut, S., Berkem, M., (1994), Fiziko Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 835-838.
- Brajter, K., Slonawska, K., (1988), "Determination of Lead in Waters by AAS After Preconcentration", Water Research, 22: 1413-1416.
- Caballero, M., Lopez, R., Cela, R., Perez, J.A., (1986), "Preconcentration and Determination of Trace Metals in Synthetic Sea Water by Flotation with Inert Organic Collectors", Analytica Chimica Acta, 196: 287-292
- Cundeva, K., Stafilov, K., Pavlovska, G., (2000), "Flotation Separation of Cobalt and Copper from Fresh Waters and their Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", Microchemical Journal, 65-2: 165-175.
- Cundeva, K., Stafilov, K., Pavlovska, G., (2000), "Preconcentration and Separation of Iron in Water by Coflotation Using lead(II) hexamethylenedithiocarbamate", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 55-7: 1079-1085.
- Cundeva, K., Stafilov, K., Pavlovska, G., (1998), "Iron(III) Hexamethylenedithiocarbamate as a New Flotation Collector for Separation of Total Chromium", Microchemical Journal, 60-1: 32-41
- Cundeva, K., Stafilov, K., (1998), "Determination of Total Thallium in Fresh Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Colloid Precipitate Flotation", Talanta, 46-6: 1321-1328.
- Dorfner, Konrad., (1972), Ion Exchangers; Properties and Applications, Ann Arbor Science, New York, 12-25.
- Falomir, P., Algeria, A., Barbera, R., Farre, R., Lagarda, M., (1999), "Direct Determination of Lead in Human Milk By EAAS", Food Chemistry, 64: 111-113.
- Ferreira, S., Ferreira, J., Dantas, A., Lemos, V., Araújo, N., Costa, S., (2000), "Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS after Preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite", Talanta, 50-6: 1253-1259.
- Hiraide, M., Mizutani, J., Mizuike, A., (1983), "Rapid Separation by Flotation of Suspended Solids in Fresh Waters for the Determination of Adsorbed Heavy Metals", Analytica Chimica Acta, 151 : 329-337.
- Hiraide, M., Yoshida, Y., Mizuike, A., (1975), "Flotation of Traces of Heavy Metals Coprecipitated with Aluminum Hydroxide from Water and Sea Water", Analytica Chimica Acta, 81-1: 185-189.
- Keçici, Ş., (2003), "Sulu Matrisde Ön Zenginleştirme ile Ağır Metallerin Tayini", M.S. Tez, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Kendrick, M., May, M., Plishka, M., Robinson, D., (1992), Metals in Biological Systems, Ellis Horwood, New York, 117-128.
- Kendüzler, A., Türker, R., (2003), "Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Waters, Aluminium Foil and Tea Samples After Preconcentration with 1-

nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572", *Analytica Chimica Acta*, 480-2: 259-266.

Kim, Y., Kim, K., (1995), "Simultaneous Preconcentration and Determination of Trace Elements in Water Samples by Coprecipitation- Flotation with Lanthanum Hydroxide", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 16: 582 – 587.

Lemos, V., Baliza, P., Yamaki, R., Rocha, M., Alves, A., (2003), "Synthesis and Application of a Functionalized Resin in On-line System for Copper Preconcentration and Determination in Foods by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 61-5: 675-682

Mizuike, A., Hiraide, M., Mizuno, K., (1982), "Preconcentration of Trace Heavy Metals in Large Aqueous Samples by Coprecipitation-flotation in a Flow System", *Analytica Chimica Acta*, 148: 305-309.

Nakashima, S., Yagi, M., (1983), "Determination of Nanogram Amounts of Cadmium in Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Flotation Separation", *Analytica Chimica Acta*, 147: 213 –218.

Narin, İ., Soylak, M., (2003), "Enrichment and Determinations of Nickel(II), Cadmium(II), Copper (II), Cobalt(II) and Lead(II) Ions in Natural Waters, Table Salts, Tea and Urine Samples as Pyrrolydine Dithiocarbamate Chelates by Membrane Filtration-Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination", *Analytica Chimica Acta*, 493-2: 205-212.

Özer, A., Çam, G., (2002), "Fosforik Asitle Muamele Edilen Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Yüzey Alanı ve Renk Adsorplama Kapasitesinin Belirlenmesi", *F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14: 191-197.

Saraçoğlu, S., Umit, D., Soylak, M., Elçi, L., (2002), "Determination of Copper, Iron, Lead, Cadmium, Cobalt and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry in Baking Powder and Baking Soda Samples after Preconcentration and Separation", *Journal of Food and Drug Analysis*, 10-3: 188-194.

Sebba, F., (1962), *Ion flotation*, Elsevier Pub. Co., New York, 127-135.

Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., (1997), *Enstrümental Analiz*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 778-784.

Sonawane, N., Hiraide, M., Mizuike, A., (1982), "Combined Use of Two Surfactants for Flotation of Metal Hydroxide Precipitates in Sea Water", *Analytica Chimica Acta*, 149: 359-362

Tewari, P., Singh, A., (2001), "Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 Based Chelating Resins for its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 56: 735-744.

Tokaloğlu, S., Kartal, Ş., Elçi, L., (2002), "Determination of Trace Metals in Waters by FAAS after Enrichment as Metal-HMDTC Complexes Using Solid Phase Extraction", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23: 693-698.

Yapıcı, G., CAN, G., Şahin, Ü., (2002), "Çocuklarda Asemptomatik Kurşun Zehirlenmesi" , *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, 33: 197-204.

Zendelovska, D., Pavlovska, G., Cundeva, K., Stafilov, T., (2001), "Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt, Copper, Lead and Nickel Traces in Aragonite Following Flotation and Extraction Separation", *Talanta*, 54-1: 139-146.

Zendelovska, D., Pavlovska, G., Cundeva, K., Stafilov, T., (2002), "Determination of Trace Elements in Dolomite and Gypsum by Atomic Absorption Spectrometry: Overcoming the

Matrix Interference by Flotation Separation”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57-5: 907-917.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.environmentalchemistry.com
- [2] www.iski.gov.tr
- [3] www.kimyaevi.com
- [4] www.rohmhaas.com
- [5] www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/ionex
- [6] separationprocesses.com
- [7] www.webelements.com



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 19.08.1979

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1996 İstanbul Şişli Lisesi

Lisans 1996-2001 Ortadoğu Teknik Üniversitesi Eğitim
Kimya Öğretmenliği Bölümü

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

Çalıştığı kurum

2001-Devam ediyor MEB Kağıthane Ethem Üktem İlköğretim Okulu

