

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL MALZEMELERLE DERİ FABRİKALARINDAN ATILAN KROM (III) KİRLİLİĞİNİN
GİDERİLMESİ

121508

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan Ayhan AYCAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA – 2002

121508

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL MALZEMELERLE DERİ FABRİKALARINDAN ATILAN KROM (III) KİRLİLİĞİNİN
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan Ayhan AYCAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şule AYCAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Meral ERAL

Prof. Dr. Nazmi TOPÇU

Hasan Ayhan
Meral Eral
Nazmi Topçu

MANİSA - 2002

TEŐEKKÜR

Tezimin hazırlanmamasında ve yüksek lisans öğrenimimde desteklerini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Şule AYCAN'a teŐekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımnda ve tez yazımında yardımlarını gördüğüm Özgöl HAKLI ve Süleyman KOÇAK'a ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Rabia AYCAN ve kızlarım Kübra ile Esra'ya da teŐekkürlerimi sunarım.

SEM fotoğraflarının alınmasında yardımcı olan, TPAO Ankara SEM Analiz Laboratuar Őefi Abdullah ÖNER'e de ayrıca teŐekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ.....	1
2. KROM VE BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Bulunuşu	3
2.2. Kromun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	4
2.3. Krom Bileşikleri	6
2.4. Krom (VI) Koordinasyon Bileşikleri.....	8
2.5. Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	9
2.6. Deri Sanayiinde Krom Kullanımı.....	10
2.7. Kromun İnsanda Kullanımı ve Dağılımı.....	14
2.8. Kromun insanlara etkisi.....	15
2.9. Kromun Bitki, Hayvan ve Çevreye Etkisi.....	17
2.10. Krom Atık Ürünleri.....	18
2.11. Krom Saptama Teknikleri.....	18
3.UV-VIS SPEKTROFOTOMETRİ.....	21
3.1.Fotometrik teoriler ve temel kanunlar.....	21
3.2. Lambert-Beer Yasasından Sapmalar.....	21
3.3. Spektrofotometre Cihazının Kısımları.....	22
3.4. UV spektrofotometreleri.....	22
3.4.1.Tek ışın demetli spektrofotometreler.....	23
3.4.2.Çift Işın Demetli Spektrofotometreler.....	23
3.5.Kalitatif Analiz.....	24
3.6. Kantitatif Analiz.....	24
3.7.Dalga Boyu Seçimi.....	25
3.8. Absorbansı Etkileyen Değişkenler.....	25
3.9. UV-Görünür Absorpsiyon Spektroskopisinin Yarar Sağladığı Alanlar.....	25
4. POLAROGRAFİ HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	26
5.TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU.....	32
5.1.SEM de Örnek Hazırlama.....	32
5.2. SEM de Örnek İnceleme.....	32
5.3. SEM de Yüksek Enerjili Elektronların Saptanması.....	33
6.ADSORBSİYON.....	35
6.1.Adsorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar.....	35
6.2.Adsorpsiyon Termodinamiği.....	36

6.3.Adsorplanan Madde.....	37
6.4.Adsorplayıcı Katılar.....	37
6.5. Adsorplamaya Etki Eden Faktörler.....	38
6.5.1. Yüzey Alanı.....	38
6.5.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı.....	38
6.5.3. pH.....	38
6.5.4. Sıcaklık.....	38
6.6. Aquatik Metal ve Ligandların Adsorpsiyonu.....	39
6.6.1.Okside Yüzeyler.....	39
6.6.2.Karbonat Ve Sülfid Yüzeyler.....	40
7. SU KİRLİLİĞİ TANIMLARI VE GENEL BİLGİLER.....	41
7.1.Kirleticilerin Su Ortamına Etkileri.....	42
7.2. Gediz Nehri Hakkındaki Bilgiler.....	45
7.3.Sularda Ağır Metal Kirliliği.....	47
8. KULA VOLKANİTİ.....	53
9. DENEYSEL BÖLÜM.....	58
9.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	58
9.2. Kullanılan Cihazlar.....	58
9.3. Kullanılan Materyalin Hazırlanması.....	58
9.4. Kullanılan Metot.....	58
9.4.1. UV-vis Spektrofotometre İle Yapılan Deneyler.....	59
9.4.2. Polarografik Ölçümler.....	115
9.4.3. Kula Volkaniti SEM görüntüleri.....	126
10. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	131
11. KAYNAKLAR.....	133

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Krom türlerinin pH ile dağılımı.....	6
Şekil 2.2. Sepi (Tabaklama) maddelerinin kollagen molekülüne bağlanmasının gösterimi.....	11
Şekil 2.3. Krom(VI) nın kanserojenik türlerinin hücreye giriş mekanizması.....	16
Şekil 3.1. Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.....	23
Şekil 3.2. Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.....	23
Şekil 3.3. Çift dalga boylu adsorpsiyon spektrofotometresi.....	24
Şekil 4.1. Bir indirgenme polarogramı.....	27
Şekil 4.2. Voltametik teknikler kullanılarak saptanabilen elementler.....	28
Şekil 4.3. Diferansiyel puls polarografide voltaj rampası.....	29
Şekil 4.4. Diferansiyel puls polarografide voltaj dalgası gösterimi.....	30
Şekil 4.5. Diferansiyel puls polarogramı.....	30
Şekil 5.1. Yüksek enerjili elektronları (~20 keV) madde ile etkileşimi.....	33
Şekil 5.2. SEM'in genel şeması.....	34
Şekil 6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon, b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon.....	36
Şekil 6.2. Metal oksitlerin yüzeylerinde metal ve ligandların reaksiyon yerlerinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 6.3. Doğal organik maddenin bulunduğu ortamda alüminada bakır adsorpsiyonu.....	41
Şekil 8.1. Kula volkanitleri.....	54
Şekil 8.2. Batı Anadolu'daki tersiyer ve kuvaterner yaşlı volkanit kayaçların dağılımı.....	56
Şekil 9.1. $5 \cdot 10^{-3}$ - $2.38 \cdot 10^{-4}$ M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ standart çözeltilerinin konsantrasyon absorpsiyon kalibrasyon grafikleri.....	59
Şekil 9.2. $5 \cdot 10^{-3}$ - $2.38 \cdot 10^{-4}$ M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ standart çözeltilerinin konsantrasyon absorpsiyon kalibrasyon grafikleri.....	60
Şekil 9.3. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	63
Şekil 9.4. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	63
Şekil 9.5. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	65
Şekil 9.6. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	65

Şekil 9.7. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	67
Şekil 9.8. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	67
Şekil 9.9. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	69
Şekil 9.10. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	69
Şekil 9.11. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	71
Şekil 9.12. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	71
Şekil 9.13. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	73
Şekil 9.14. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	73
Şekil 9.15. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	75
Şekil 9.16. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	75
Şekil 9.17. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	77
Şekil 9.18. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	77
Şekil 9.19. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	79
Şekil 9.20. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	79
Şekil 9.21. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	81
Şekil 9.22. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	81
Şekil 9.23. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	83
Şekil 9.24. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	83

Şekil 9.25. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	85
Şekil 9.26. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	85
Şekil 9.27. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	87
Şekil 9.28. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	87
Şekil 9.29. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	89
Şekil 9.30. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	89
Şekil 9.31. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	91
Şekil 9.32. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	91
Şekil 9.33. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	93
Şekil 9.34. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	93
Şekil 9.35. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	95
Şekil 9.36. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	95
Şekil 9.37. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	97
Şekil 9.38. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	97
Şekil 9.39. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	99
Şekil 9.40. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	99
Şekil 9.41. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	101
Şekil 9.42. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	101

Şekil 9.43. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	103
Şekil 9.44. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	103
Şekil 9.45. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	104
Şekil 9.46. Kalsine edilmemiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % Adsorpsiyon değişimi.....	105
Şekil 9.47. 100°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	106
Şekil 9.48. 200°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	107
Şekil 9.49. 400°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	108
Şekil 9.50. 600°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	109
Şekil 9.51. 800°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	110
Şekil 9.52. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 100 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	111
Şekil 9.53. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	112
Şekil 9.54. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	113
Şekil 9.55. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 600 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi.....	114
Şekil 9.56. Kalsine edilmemiş Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	117
Şekil 9.57. 100°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	118
Şekil 9.58. 200°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	118
Şekil 9.59. 400°C de Kalsine edilmiş 200 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	119
Şekil 9.60. 400°C de Kalsine edilmiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	120

Şekil 9.61. 600°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	120
Şekil 9.62. 800°C de Kalsine edilmiş 100 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	121
Şekil 9.63. 800°C de Kalsine edilmiş 800 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	122
Şekil 9.64. 600°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	123
Şekil 9.65. 600°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	124
Şekil 9.66. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	125
Şekil 9.67. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi.....	126
Şekil 9.68. Kula volkanitinin adsorsiyon öncesi 50 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	127
Şekil 9.69. Kula volkanitinin adsorsiyon öncesi 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	128
Şekil 9.70. Kula volkanitinin adsorsiyon sonrası 50 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	129
Şekil 9.71. Kula volkanitinin adsorsiyon sonrası 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	130

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Kromun Çevredeki Dağılımı.....	3
Tablo 2.2 Kromun bazı termodinamik özellikleri	5
Tablo 2.3. Kromun Bazı Fiziksel Özellikleri	5
Tablo 2.4. Krom Bileşiklerinin Stereokimyası ve Formal Oksidasyon Basamakları.....	8
Tablo 2.5. Krom Tayini İçin Çeşitli Analitik Teknikler ve Tekniklerin Karakteri	19
Tablo 7.1. Doğal Sulardaki Kirlilik	44
Tablo 7.2. Aylara göre krom konsantrasyonu değişimi(1998)	47
Tablo 7.3. Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları	48
Tablo 7.4. ÇED,1992'ye göre İzmir Körfezine Gelen Ağır Metal Yükleri	48
Tablo 7.5. Ağır Metallerin Nehirlerdeki Doğal Konsantrasyonları	49
Tablo 7.6. Sulara Boşaltılacak Atıklar için Ağır Metal Deşarj Kriterleri	50
Tablo 7.7. Atık suların, atık su altyapı tesislerine ağır metal deşarjında öngörülen atık su standartları.....	51
Tablo 7.8. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri	52
Tablo 8.1. Kula Volkanitinin Kimyasal Bileşimi (%)	57
Tablo 9.1. 425 nm de farklı konsantrasyonlara karşı okunan adsorpsiyon değerleri	59
Tablo 9.2. 593 nm de farklı konsantrasyonlara karşı okunan adsorpsiyon değerleri.....	60
Tablo 9.3. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	62
Tablo 9.4. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	62
Tablo 9.5. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	64
Tablo 9.6. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	64
Tablo 9.7. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	66
Tablo 9.8. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	66
Tablo 9.9. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	68
Tablo 9.10. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	68

Tablo 9.11. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	70
Tablo 9.12. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	70
Tablo 9.13. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	72
Tablo 9.14. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	72
Tablo 9.15. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	74
Tablo 9.16. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	74
Tablo 9.17. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	76
Tablo 9.18. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	76
Tablo 9.19. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	78
Tablo 9.20. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	78
Tablo 9.21. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	80
Tablo 9.22. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	80
Tablo 9.23. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	82
Tablo 9.24. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	82
Tablo 9.25. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	84
Tablo 9.26. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon	84
Tablo 9.27. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	86

Tablo 9.28. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400 ⁰ C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	86
Tablo 9.29. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400 ⁰ C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	88
Tablo 9.30. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400 ⁰ C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon	88
Tablo 9.31. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600 ⁰ C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	90
Tablo 9.32. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600 ⁰ C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	90
Tablo 9.33. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600 ⁰ C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	92
Tablo 9.34. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600 ⁰ C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	92
Tablo 9.35. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600 ⁰ C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	94
Tablo 9.36. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800 ⁰ C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	94
Tablo 9.37. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800 ⁰ C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	96
Tablo 9.38. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800 ⁰ C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	96
Tablo 9.39. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800 ⁰ C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	98
Tablo 9.40. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800 ⁰ C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	98
Tablo 9.41. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	100
Tablo 9.42. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	100
Tablo 9.43. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	102
Tablo 9.44. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	102
Tablo 9.45. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri.....	104

Tablo 9.46. Kalsine edilmemiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	105
Tablo 9.47. 100 ⁰ C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % Adsorpsiyon değerleri.....	106
Tablo 9.48. 200 ⁰ C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	107
Tablo 9.49. 400 ⁰ C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	108
Tablo 9.50. 600 ⁰ C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	109
Tablo 9.51. 800 ⁰ C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	110
Tablo 9.52. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 100 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	111
Tablo 9.53. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	112
Tablo 9.54. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	113
Tablo 9.55. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 600 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri.....	114
Tablo 9.56. Kalsine edilmemiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	117
Tablo 9.57. 100 ⁰ C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	117
Tablo 9.58. 200 ⁰ C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	118
Tablo 9.59. 400 ⁰ C de Kalsine edilmiş 200 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	119
Tablo 9.60. 400 ⁰ C de Kalsine edilmiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	119
Tablo 9.61. 600 ⁰ C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	120
Tablo 9.62. 800 ⁰ C de Kalsine edilmiş 100 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	121
Tablo 9.63. 800 ⁰ C de Kalsine edilmiş 800 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri.....	121

Tablo 9.64. 600°C de kalsine edilmiş farkı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinin polarografik ölçüm değerleri.....	123
Tablo 9.65. 600°C de kalsine edilmiş farkı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinin polarografik ölçüm değerleri.....	123
Tablo 9.66. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik ölçüm değerleri.....	124
Tablo 9.67. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik ölçüm değerleri.....	125



ÖZET

Bu çalışmada, kirlilik etkeni olan ağır metallere Cr(III) ün adsorpsiyonla giderilmesi incelenmiştir. Bildiğimiz gibi Cr, Zn, Fe, Cu, Pb, Cd, As, V, Al kirliliğe neden olmaktadır. Hem Cr(III) hem de Cr(VI) nın çevreye zararı vardır. Cr(VI), çok düşük derişimlerde bile daha fazla toksik etki yapar. Cr bileşikleri, bitkileri, insanları ve suda yaşayan canlıları olumsuz etkiler.

Atık suda bulunan metallerin belirlenmesi için bir çok yöntem kullanılır. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi, Polarografik ve Voltametrik yöntemler, X-ışını Spektrometresi, Atomik Emisyon Spektroskopisi, Kemülimünesans, UV-visible spektroskopisi gibi yöntemler.

Adsorpsiyon deneyinde, Cr(III) UV-visible spektrotometresi ile doğrudan belirlenmiş ama polarografik incelemelerde Cr(III), Cr(VI) ya yükseltgenmiştir. Çalışma parametreleri olarak uygun karıştırma hızı, pH, adsorbanın uygun tanecik büyüklüğü, uygun kalsinasyon sıcaklığı incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir.

Sonuç olarak, adsorban olarak seçilen Kula Volkaniti krom adsorplayıcısı olarak kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.



ABSTRACT

In this study, It has been investigated by absorbtion of Cr(III) from heavy metals causing the pollution. As we know, Cr, Zn, Fe, Cu, Pd, As, V, Al are the causes of pollution. There are a lot of harmfull of both Cr(III) and Cr(VI). Even Cr(VI) with low concentrations has more toxic effect. Compounds of chromium have negative effects people, plants and animals living in water.

A lot of methods are used to determine the metals which are present in waste water. Atomic Absorption Spectroscopy, Polarography and Voltametry, X-Ray Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, Chemilüminescance, UV-visible Spektroskopy.

At experiment absorption, Cr(III) was determined directly with UV-visible Spectrophotometer. But Cr(III) was oxidized to Cr(VI) at polarographic experiments. Suitable mix rate, pH, particular size of adsorban, calcination temperature was chosen as working parameters.

As a result Kula volcanit was chosen as adsorban and Kula volcanit can be used for adsorban of Cr(III).



1.GİRİŞ

İnsan yaşamı için vazgeçilmez ve yerine konulamaz bir unsur olan suların kullanıma uygun kısımları giderek azalmaktadır. Tüm bu olumsuz gelişmelerin önlenmesi için su kirliliğinin ciddi bir şekilde kontrol edilmesi ve giderilmesi zorunlu hale gelmiştir (1).

Atık suların içerdikleri organik unsurlar, alıcı ortamlarda bakteriler aracılığı ile ayrıştırılır. Bu ayrışma başlangıçta aerobik koşullarda oluşur ve sudaki çözülmüş oksijen, bakterilerin metabolik faaliyetleri için tüketilir. Tüketilen oksijen, atmosferle su arasında ara kesitte gerçekleşen gaz transferi ile yeniden kazanılır. Doğal arıtım olarak adlandırılan bu döngü, kararlı bir şekilde devam eder. Doğal aerobik parçalanmada;



şeklinde gerçekleşir. Görüldüğü gibi organik maddenin çevrede bulunmasından çok parçalanma sonucu açığa çıkan türler kirliliğe neden olmaktadır (1).

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığına, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (2).

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde metaller bulunur (1). Metaller, değerli maddeler arasında yer alır. Kimi metal bileşikleri çevreye yayılarak kirlilik oluşturur. Sularda metaller çözülmüş olarak veya su dibinde toplanmış olarak bulunur. Bu kirlenme şehir, endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanır. Metalik kirlenmeler organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. En fazla bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşebilir. Ancak metal iyonu kaybolmaz (3).

Ağır metaller su ve toprakta kirlilik oluşturur. Sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak, hidroksitleri şeklinde çöktürmekle mümkündür (4). Kirli atık sulardaki metal konsantrasyonları, hidrolojik, kimyasal ve biyolojik işlemlere bağlı olarak değişir (5). Ağır metaller boşaltım ortamlarındaki canlı yaşam üzerinde, derişimi ile orantılı olarak toksik etki yapar (1).

Kirlilik etkeni olan metaller; cıva, kurşun, berilyum, bakır, baryum, çinko, krom, kadmiyum, kalay ve vanadyumdur (3). Özellikle kadmiyum, cıva, kurşun ve krom gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlılarda fizyolojik olarak birikime neden olurlar ve bu tür su ürünleriyle beslenen canlıların yaşamları tehlikeye girebilir (1).

Modern endüstride krom ve bileşiklerinin geniş kullanımı, bu elementin hava yoluyla emisyonuna, atık su veya toprak atığı olarak çevreye yüksek oranda deşarjına neden olmaktadır (6). Atıklardan gelen krom, atık su koyu çamurunda arıtma tesisinde zenginleştirilir. Koyu çamur gübre gibi kullanılır veya komposite ilave edilerek toprağa karıştırılır.

Alınması gereken arıtma önlemleri ve kullanılması gereken arıtma teknolojileri atık suların kalitatif ve kantitatif özelliklerine göre belirlenir. Her endüstri için kirlilik karakteristikleri farklı olacağından önerilecek arıtma yöntemleri de farklılık gösterecektir (7).

Ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik en iyi yöntem metallerin çöktürülmesidir. Çöktürme sonrası tortular filtre edilmelidir (8). Bu yöntemin sınırlayıcı yönleri de vardır. Örneğin, çökmenin tam olmaması, oluşan çökeleğin kararlı olmaması ya da tortuların çok büyük olması vb.

Kirletilmiş alıcı sular, bu suların değişik amaçlarla kullanılmasını engeller. Endüstriyel ve kentsel su temini için bu kirletilmiş alıcı su kaynaklarının arıtılması gereklidir. Bu da büyük maliyet gerektirdiğinden, alıcı su kaynaklarının kirletilmesi ekonomik açıdan da uygun değildir (1).

2. KROM VE BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1. Bulunuşu

Krom, bir çok mineralleri halinde yer kabuğunda geniş dağılımda bulunan bir elementtir (9). Yer kabuğunda yaygın bulunan elementler içinde 21. sırada yer alır ve bakır veya çinkodan daha fazla bulunur (10). Krom ve onun önemli cevheri kromit (FeCr_2O_4), MgO , Al_2O_3 ve SiO_2 'nin üzerinde tutunur. Kromun diğer az bulunur minerallerinden olan krokoit (PbCrO_4), diğer minerallerin üzerinde bulunur. Bunların dışında eskolait (Cr_2O_3), grimaldiit ($\text{CrO}(\text{OH})$), ureyit ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$), brezinait (Cr_3S_4) gibi mineralleri de vardır (13). Yer kabuğunda 100 ppm, deniz suyunda $2 \cdot 10^{-4}$ ppm konsantrasyonlarda krom bulunur. Ortalama dünya konsantrasyonu yaklaşık 3700 mg kg^{-1} olarak tahmin edilmektedir. Havada, kromun endüstride kullanılmasından kaynaklanan 10 ng/m^3 krom bulunmaktadır. Yakut (Al_2O_3) ve zümrüt ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)'in renklerinden krom sorumludur.

Hayati bir rol oynadığı bilinmemekle birlikte, bazı hayvan ve bitki küllerinde kroma rastlanır. Meteoritlerde de %1 kadar krom bulunur. Güneş spektrumunda da kroma rastlanır.

Tablo 2.1. de kromun çevredeki dağılımı gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kromun Çevredeki Dağılımı (14)

BULUNDUĞU YER	ARALIK	ORTALAMA
Yerkabuğu	80-200 $\mu\text{g/g}$	125 $\mu\text{g/g}$
Kil	30-590 $\mu\text{g/g}$	120 $\mu\text{g/g}$
Topraklar	10-150 $\mu\text{g/g}$	40 $\mu\text{g/g}$
Kömürler	10-1000 $\mu\text{g/g}$	20-60 $\mu\text{g/g}$
Petrol	-	0,3 $\mu\text{g/g}$
Deniz Suyu	1 $\mu\text{g/L}$	
Nehirler	1-10 $\mu\text{g/L}$	
Şehir Suyu	0-35 $\mu\text{g/L}$	
Deniz Kenarındaki Havada	0,01-0,03 $\mu\text{g/m}^3$	
Kırsal İstasyonlardaki Havada	0,01 $\mu\text{g/m}^3$	

Krom üretimi için özellikle kromit (FeCr_2O_4) kullanılır. Krom cevheri, Güney Afrika, Rusya, Arnavutluk, Brezilya, Zimbabve, Türkiye ve Filipinlerde üretilir. Yıllık üretimi yaklaşık 9 milyon

tondur. Türkiye'deki krom filiz yatakları Kütahya, Bursa, Muğla, Eskişehir, Hatay, Konya, Elazığ ve İçel'de bulunmaktadır. Antalya'da Etibank tarafından işletilen ve ferro-krom üretilen bir fabrika vardır.

Krom rezervleri coğrafi olarak çok düzensizdir. Bilinen ve ekonomik değeri olanların %95,1 i Afrika'nın Güney bölümünde yer almaktadır (9).

2.2. Kromun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Krom, çelik-gri, parlak,sıkı, kırılğan, dövülebilien, metal yoğunluğu 7,2 g/cm³olan yaklaşık 1860 °C de eriyen ve 2670 °C de kaynayan bir elementtir. Saf kromun yüzeyi ve alaşımları (krom çeliği), nitrik asit gibi geniş korozyona yol açan kuvvetli oksidatif madde varlığında etkisiz olabilir. Yüksek sıcaklıkta bir çok elementle reaksiyona girer. Krom geniş olarak korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir. Kromun organik kimyası yalnızca renklerin çeşitliliğinin zenginliği içinde değil (renk bu elemente adını verir), aynı zamanda bileşiklerinde bir çok geometride ve oksidasyon kademesinde bulunur. Bu elementler halojen, oksijen ve kükürt, karbon, azot ve bordur. Krom, seyreltik HCl ya da H₂SO₄ içinde hızla çözünür, fakat nitrik asit ve fosforik asitte çözünmez. Tipik bir geçiş metali olan krom (II) ve (VI) arasındaki oksidasyon basamaklarında bulunabilir, fakat 0, III, VI oksidasyon basamaklarında diğerlerinden daha çok bulunur (9,15). Doğadaki krom, krom (III) ve krom (VI) oksidasyon basamaklarındadır (9,10,16). Üç değerli krom çok kararlıdır. Önemli üç değerli krom bileşikleri sadece düşük pH larda çözünür (9). pH değeri 5,00 in üzerine çıktığı zaman krom (III) hidroksit çökeler. Bununla birlikte kararlı üç değerli krom kompleksleri oluşabilir; örneğin, yeterli miktarda sülfid iyonları ile oluşan kompleks pH 9 ve üstündeki değerlerde karalıdır. Hekzamin kompleksleri de [Cr(NH₃)₆]⁺ oldukça kararlıdır. Bu kompleks konsantre amonyak çözeltisinde krom(III) hidroksit bulunmasıyla oluşur. Amino asit ve proteinlerle de kompleks oluşturabilmesi neden deri tabaklamada krom(III) tuzları kullanıldığını açıklamaktadır. Krom (III) nispeten zehirsiz, krom (VI) ise zehirlidir (9).

Krom VI B grubunda yer alır ve atom numarası 24'tür. Bilinen 13 izotopunun atom numarası 45 ile 57 arasında değişir. Kromun, ⁵⁰Cr (%4,31), ⁵²Cr (%83,76), ⁵³Cr (%9,55) ve ⁵⁴Cr (%.,38) izotopları, en bol bulunan kararlı dört izotopudur. Krom kısa ömürlü beş tane radyoaktif izotopa sahiptir; (yarı ömürleri parantez içinde verilmiştir). ⁴⁸Cr (234 s), ⁴⁹Cr (41,9 dak), ⁵¹Cr (27,8 gün), ⁵⁵Cr (3,5 dak), ⁵⁶Cr (5,9 dak). Fakat sadece ⁵¹Cr çoğunlukla eser çalışmalar için kullanılır (9-12).

Kromun elektron ilgisi 64,5 kJmol⁻¹ (0,67 eV) ve kromun iyonlaşma potansiyeli 652,7, 1592, 2987, 4740, 6690 ve 8738 kJmol⁻¹ dür. Krom atomlarının temel elektronik konfigürasyonu [Ar] 3d⁵ 4s¹dir.

Tablo 2.2 Kromun bazı termodinamik özellikleri (11)

Hal	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Katı	0,0	0,0	23,47	23,35
Gaz	396,6	351,8	174,50	20,79

Kromun çeşitli termodinamik fonksiyonlarının değerleri Tablo 2.2 de listelenmiştir. Diğer bazı değerler; termal kondiktivite 93,7Wm⁻¹K⁻¹, elektriksel direnci 12,7x10⁻⁸ Ωm manyetik duyarlılık +3,5x10⁻⁶ cm³g⁻¹ dir (11).

Tablo 2.3. de kromun bazı temel fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Kromun Bazı Fiziksel Özellikleri (10)

Atom Numarası	24
Atom Kütlesi	51,996
Elektronik Konfigürasyonu	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Erime Noktası (°C)	1857
Kaynama Noktası (°C)	267.2
Yoğunluk (g/cm ³)	7,19

Krom, çevrede, havada, toprak, su ve tüm biyolojik materyallerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Modern endüstride krom ve bileşiklerinin geniş kullanımı, bu elementin hava yoluyla emisyonuna, atık su veya toprak atığı olarak çevreye yüksek miktarda deşarjına neden olmaktadır. Atıklardan kromun geri kazanımı, katı atıklardan ve sıvı atıklardan ikincil krom gereksiniminin sadece küçük bir kısmını oluşturmaktadır (10).

Lağım pisliği çamurunun tekrar kullanımı ve yüksek atık oranı, toprağı ağır metallerce zenginleştirebilir.

Biyolojik aktif krom pancar ve kamıştan elde edilen rafine edilmemiş şeker şurubunda, buğday tohumunda, karabiberde ve bira mayasında bulunabilir. Meyveler çok az krom içerir.

Yetişkin insanlar yaklaşık olarak 5-20 mg krom içerir, özellikle dalak ve karaciğerde krom bulunur. İnsanın günlük gereksinimi orijinal kompleks kromda 0,01-0,04 mg veya inorganik formdaki kromdan yaklaşık 0,1-0,3 mg dır (9).

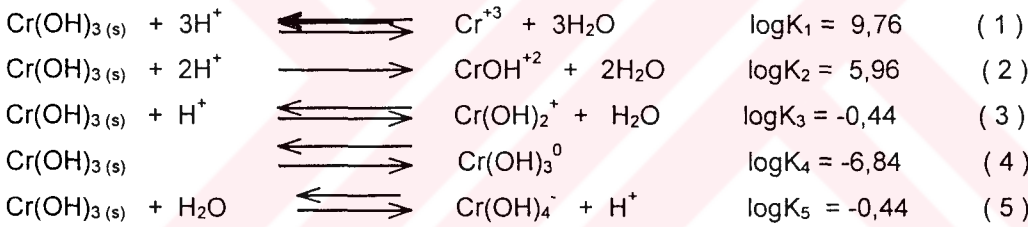
Kromun geniş kullanım alanları metalürji (%63), ısı yalıtımı (%17) ve kimyasal endüstriler (%20) şeklindedir.

Kimyasal endüstri, filiz içeriğinin yaklaşık %45'i olan kısmını krom (III) oksit, sodyum kromat ve sodyum dikromat hazırlamak için kullanılır.

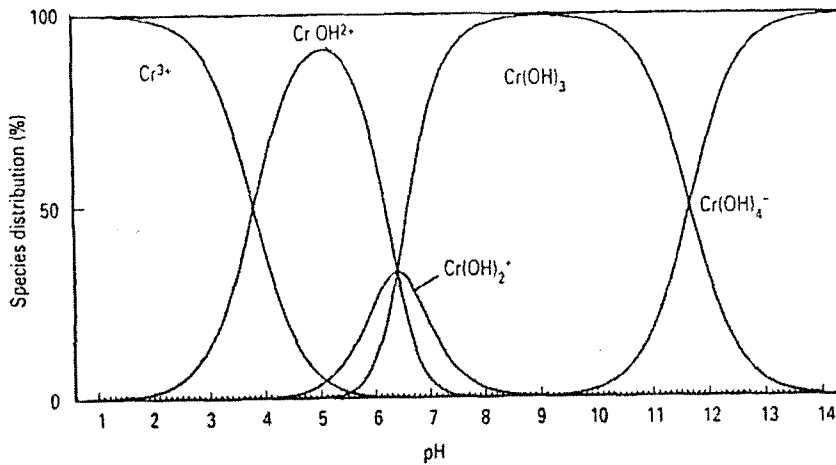
2.3. Krom Bileşikleri

Krom, çeşitli oksidasyon basamaklarında bulunabilir ve krom bileşikleri çeşitli geometrilere sahiptir (Tablo 2.4). Fakat (0), (III) ve (VI) oksidasyon basamaklarında ortaklaşa bulunmaz.

Krom (III), d^3 elektron konfigürasyonuna sahiptir ve bir çok bileşiği oksijen ve azotla çok sayıda kompleks oluşturur. Kinetik olarak bu bileşikler inerttir, yarı dolu d^3 konfigürasyonu oktahedral geometri yapısındadır. Viyolet hegzaaqua tanecikler ligand değişiminde inerttir, $k=3,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ oranında ligand değişimi olur, bunun yarı ömrü birkaç gündür. Krom (III) hidroksi kompleksleri [CrOH^+ , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 ve Cr(OH)_4^{-1}], doğal sularda fazla bulunmazlar. Krom (III)'ün $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ gibi polinükleer kompleksleri literatüre kaydedilmiştir, fakat bu tanecikler doğal sistemlerde çok az bulunur. Bu komplekslerin termodinamik eşitlikleri (1-5) de gösterilmiştir (10).

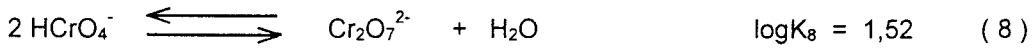
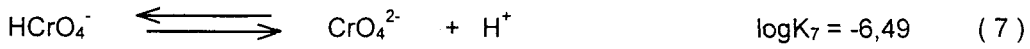
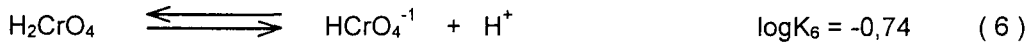


Bu taneciklerin pH ile dağılımı Şekil 2.1 de gösterilmiştir.(10)



Şekil 2.1 : Krom türlerinin pH ile dağılımı

Krom (VI), d^0 elektron konfigürasyonunda olup, kompleksleri okso veya hidroksoligandları ile tetrahedral geometrik yapıya sahiptir. Krom (VI), sulu çözeltilerde kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrojen kromat (HCrO_4^-), dihidrojenkromat (H_2CrO_4), kromik asit ve tetrakromat ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) halinde bulunabilir. Son üç iyon sadece krom konsantrasyonunun $\text{pH} < 0,00$ ve 1 molL^{-1} 'den büyük olduğu durumlarda saptanmaktadır. Termodinamik olarak, sulu çözelti eşitlikleri (6-8)'de verilmiştir (10).



Üç farklı pH bölgesi için krom taneciklerini ayırabiliriz.

- (a) $\text{pH} \leq 0,00$, bu bölgede H_2CrO_4 etkindir.
- (b) $\text{pH} = 2,00-6,00$, bu bölgede HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ birlikte oluşmaktadır.
- (c) $\text{pH} > 9,00$, bu bölgede CrO_4^{2-} oluşmaktadır.

Dikromatin ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ altındaki konsantrasyonları, toplam krom konsantrasyonunda ihmal edilebilir. Biyolojik sistemlerde Cr(VI) oldukça mobildir. Cr(VI) insanlarda toksik iken Cr(III) glikoz, yağ ve protein metabolizmasının ana yapısı için eser miktarda bulunmalıdır (10).

Tablo 2.4. Krom Bileşiklerinin Stereokimyası ve Formal Oksidasyon Basamakları (11)

Oksidasyon Seviyesi	Koordinasyon Numarası	Koordinasyon Geometrisi	Örnekler
Cr ⁻⁴⁻	?	?	Na ₄ [Cr(CO) ₄]
Cr ⁻²⁻	?	?	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
Cr ⁻¹⁻	6	Oktahedral	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
Cr ⁰	6	Oktahedral	Cr(CO) ₆ , Cr(bipy) ₃
Cr ⁻¹⁺	6	Oktahedral	[Cr(NCR) ₆] ⁺
Cr ⁻²⁺	4	Düzgün Dörtüzlü	Cr(O ₂ CCF ₃) ₂ (Me ₂ py)
	4	Tetrahedral	CrCl ₂ (MeCN) ₂
	5	Tri. Bipramid	[CrBr{N(CH ₂ CH ₂ Nme ₂) ₂ }]
	6	Octahedral	CrCl ₂ , [Cr(en)] ⁺²
	7	Eşleşmiş bipramid	[Cr(CO)(diars) ₂ X] ⁺²
Cr ⁻³⁺	3	Üçgensel Düzlem	Cr[N(SiMe ₃) ₃] ₃
	4	Tetrahedral	[CrCl ₄] ⁻
	5	Trig. Bipramid	CrCl ₃ (Nme ₃) ₂
	6	Oktahedral	[Cr(NH ₃) ₆] ⁺³ , [Cr(CN) ₆] ⁻
Cr ⁻⁴⁺	4	Tetrahedral	Cr(Net ₂) ₄ , Cr(O-t-Bu) ₄
	6	Oktahedral	[CrF ₆] ²⁻
	8	Dodekahedral	CrH ₄ (dmpc) ₂
Cr ⁻⁵⁺	4	Tetrahedral	[CrO ₄] ³⁻
	5	Düzgün bipramid	[CrOCl ₄] ⁻
	6	Oktahedral	[CrOCl ₅] ²⁻
	8	Dodekahedral	[Cr(η ² -O ₂) ₄] ³⁻
Cr ⁻⁶⁺	4	Tetrahedral	[CrO ₄] ²⁻ , CrO ₂ Cl ₂

2.4. Krom (VI) Koordinasyon Bileşikleri

Krom (VI), koordinasyon kimyasında tercih edilir ve daha düşük koordinasyon seviyesine indirilir. Krom (VI) bileşikleri, halojen, azot ve oksijen ligandları taşır.

Kromil bileşiklerinin geniş gösterimi (Cr₂O₂X₂) şeklinde bilinmektedir. X yerine NO₃, ClO₄, FSO₃, OAC, N₃, O₂CR gibi anyonik gruplar ekleyebiliriz (10).

CrO₃'e piridin eklendiğinde [CrO₃(py)₂] ürünleri, alkoller ile kromat esterleri (CrO₂(OR)₂) oluşur. Bazen kararlı olmayan, çözünebilir ve X-ray difraksiyonu ile tayin edilebilir

$\text{CrO}_2(\text{OCPh}_3)_2$ gibi bileşikler oluşur. CrO_3 üzerine halojen iyonları ilave edersek triokzohalo kromat ürünleri, $[\text{CrOX}]$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) ve $[\text{CrO}_4\text{F}]$ ve $[\text{CrO}_2\text{F}_4]^{2-}$ oluşur.

Asidik dikromat çözeltileri ile H_2O_2 reaksiyonundan mavi renkli bir bileşik oluşur ve bu bileşiği eter içinde ekstrakte edebiliriz.

Krom (VI) kompleksleri içindeki okzolidandları için imidligandları katılma reaksiyonu verir. Azot ile krom, π -dönozyon güçlü bağları Cr (VI)'nın oksidasyon karakterini düşürür.

d^0 organokrominyum bileşikleri çoğunlukla $\text{Cr}(=\text{N-t-Bu})_2(\text{Ar})_2$ ($\text{Ar} = \text{mesityl}, 2,6\text{-xylyl}$), Grignard reaktifiiyle ve $\text{Cr}(=\text{N-t-Bu})_2(\text{Osime}_3)_2$ ile reaksiyonundan krom (VI)'nın ilk organometalik kompleksleri oluşur (11).

2.5. Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Krom, ısı ve korozyona karşı dayanıklı, yüksek elektrik direncine sahip sert ve kırılğan bir metaldir. Elementel krom, boya ve deri endüstrisinde, direnç teli yapımında, alaşım ve bileşiklerin hazırlanmasında, metal sanayinde paslanmaz çelik üretiminde kullanılır (9-15).

Refraktör malzemelerin yapımında, kromit filizinden büyük ölçüde yararlanılır. Demir, çelik ve benzeri metallerin dayanıklılığını arttırmak için yüzeyleri krom ile kaplanır. Krom kaplama işlemi sülfürik asitli krom trioksit (kromik asit) elektrolit çözeltisi ve kurşun anot ile gerçekleştirilir. Kaplanacak metal ise katot olarak kullanılır. Krom metalinin, mangan, demir, nikel, molibden ve vanadyum ile değişik oranda hazırlanan ikili alaşımları endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Krom bileşikleri kimya endüstrisinin değişik alanlarında kullanılır. Krom bileşikleri, krom boyları ve bazı pigmentlerin içinde yer almaktadır. Krom(III) oksit pigment, katalizör olarak ve saf krom metali üretimi için, krom (VI) oksit ise (manyetik) audio, video ve veri saklamada kullanılır. Tekstil boyları en az 500 mg/kg serbest krom içermektedir. Krom pigmentlerinin (çinko kromat, kurşun kromat, molibdatlar, krom sarısı ve krom portakal rengi) yıllık üretimi OECD'de yaklaşık 120.000 tondur. Son zamanlarda daha az zehirli krom (III) titanyum pigmentleri yapılmaktadır (9).

Kromit (FeO , Cr_2O_3)'in krom filizi olarak ticari önemi vardır ve üç temel alanda kullanılır: metalürji, refrakter ve kimyasal madde üretimi. Kimyasal madde olarak en çok pigment ve deri tabaklamasında kullanılır. Krom bileşikleri seramik sırlarında ve cam yapımında renk verici madde olarak, fungusid olarak, yiyecek korunmasında ve soğutma kulelerinde devreden su sistemlerinde pas önleyici olarak kullanılır. Krom ahşaba zayıf olarak bağlıdır.

Özet olarak, krom bileşikleri;

- İnşaat endüstrisinde (pigment olarak)
- Yazı endüstrisinde (fotomekanik yeniden üretim prosesleri ile)

- Yağ endüstrisinde (antikorozyon olarak)
- Tekstil endüstrisinde (boya maddesi olarak)
- Kibrit üretim endüstrisinde
- Kaset, bant yapım endüstrisinde (krom (IV) oksit kristalize formu)
- Bilgisayar sanayiinde manyetik depolamada kullanılır (9).

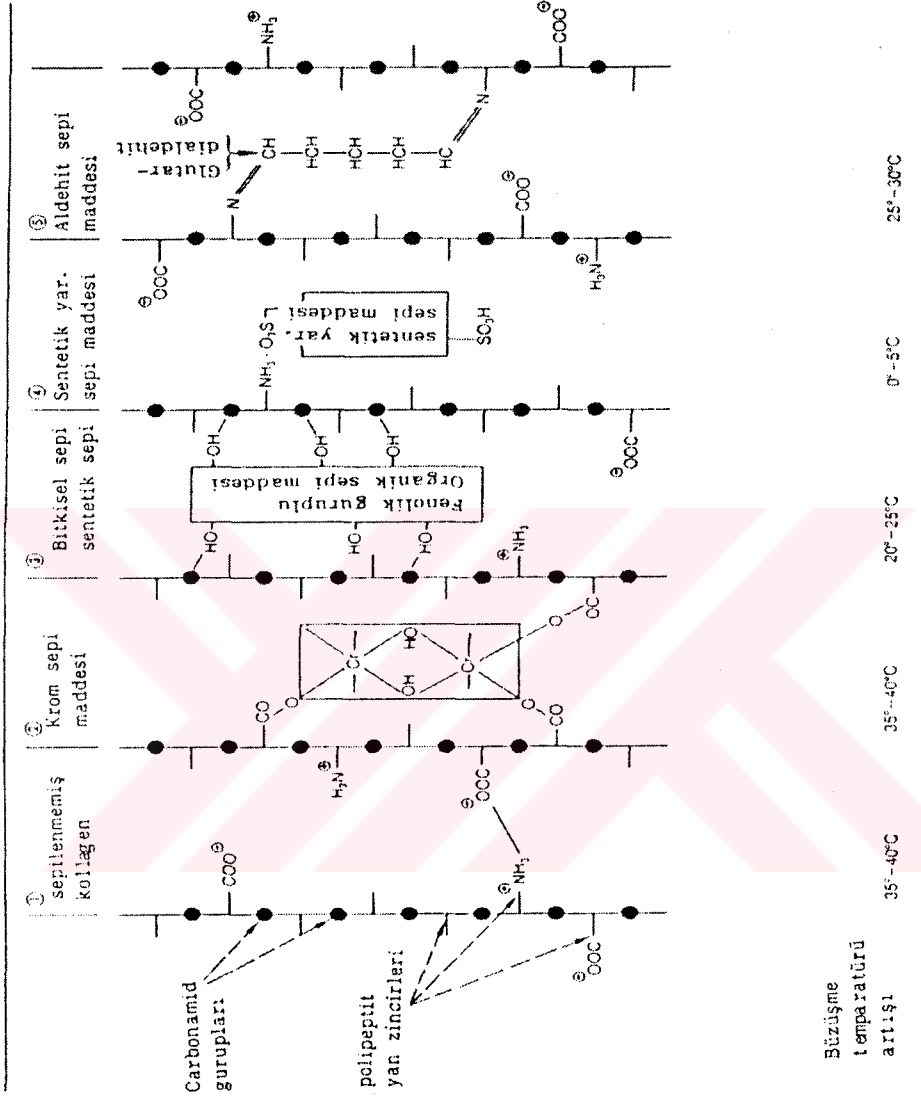
2.6. Deri Sanayiinde Krom Kullanımı

Ham deriye ıslatma, kıl giderme, kireç alma ve pikle aşamalarından sonra dış etkilere karşı dayanıklılık kazanması için tabaklama gibi temel işlemler yapılır. Tabaklama: insanların çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için kolayca bozulabilir durumda olan hayvan derilerinin bozulmaz, işlenmiş deriye çevrilmesini kapsayan bir terimdir. Tabaklama daha geniş anlamda deri proteinlerinin stabilize edildiği işlemler dizisidir (17). Tabaklama işlemleri sırasında çoğunlukla Cr (III) tuzları kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan en iyi tabaklayıcı krom sülfattır. Bazik krom sülfat deri endüstrisinde tan krom veya toz krom olarak adlandırılır. Tan krom % 25,5 Cr₂O₃ içerir, %10 luk çözeltisinin pH'ı 3 tür. Toz kromun kullanılması ve konsantrasyonunun ayarlanması daha kolaydır. Krom tabaklamada önceleri sodyum kromat ile hazırlanan krom şerbeti kullanılmıştır. Toz krom geliştirildikten sonra krom şerbeti terk edilmiştir. Alüminyum, zirkonyum ve demir tuzları gibi mineral maddeler tabaklamada kullanılabilir. Ayrıca tabaklama amacıyla bitkisel tanenler (kebrako, mimoza, kestane, sumak vb.), sentetik tanenler (naftalin esaslı sinterler, fenolik sinterler), aldehitler (form aldehit, glutardialdehit) de kullanılabilir (17,18).

Krom tabaklama dolapta, mikserde veya Y bölmeli çelik dolapta yapılabilir. Dolapta tabaklama için %100 pikle sıvısı ile deriler dolaba alınır veya pikle banyosunda krom tabaklamaya geçilir. pH ı 3-3,5 olan banyoya tola ağırlığı (kireçlik sonrası etleme yapılmış derinin ağırlığı) üzerinden %2,5 Cr₂O₃ içeren krom tabaklama maddesi dolaba ilave edilir. Madde dolaba iki parti halinde verilebilir. Krom ilavesi bittikten sonra 4 saat mekanik etki uygulanır. Bu sürenin sonunda tola ağırlığı üzerinden %1 sodyum bikarbonat dolaba ilave edilerek bazifikasyon yapılır. pH 3,8-4 e çıkartılır, pH daha fazla yükseltirse krom hidroksit çöker (17,18).

Deri proteini izoelektrik bölgede yüksüz olarak bulunur. Nitekim, asit bölgede protein negatif karboksil grubuna, alkali bölgede kenar hidroksil iyonu yüklü amino grubuna etki eder. Krom tabaklamanın yapıldığı 3-3,5 pH sınırında karboksil gruplarının %50-60 ı iyonlar halinde bulunur (18).

Tabaklama maddelerinin kollagen molekül zincirine bağlanması şematik olarak Şekil 2.2 de gösterilmiştir (18).



Şekil 2.2 : Sepi (Tabaklama) maddelerinin kollajen moleküllerine bağlanmasının gösterimi

%2,5 Cr_2O_3 içerikli madde kullanılan krom tabaklama metotlarında %80 flotede çalışıldığında tabaklama sonunda banyoda 7g Cr_2O_3/L krom kalmaktadır, bu; atık flotede 100kg tola için 560g Cr_2O_3 e karşılık gelir. Krom tabaklanmış deri ağırlığı, tola ağırlığının %90'ı kadardır ve %65 oranında su içerir. Kromlu derinin içerdiği su flotedeki kadar krom içerir, bu kromun $\frac{1}{4}$ ünün bağlanmış olduğu düşünülürse bu 300g krom oksit eder. Bu krom oksit sıkma, yıkama, retenaj ve yağlama sırasında atık suya geçer. O halde toplam 860g Cr_2O_3 veya kullanılan kromun %34 ü atık suya geçer. 1kg ham derinin işlenmesinde 35kg su kullanıldığı kabul edilirse, atık suda 245mg Cr_2O_3/L veya 168mgCr/L krom bulunur (18).

Kullanılan krom oksit miktarı %0,5-0,8 e düşürülerek tamamen bağlanma sağlanabilir. Ancak bu durumda deri kalitesi önemli derecede düşer. Krom tabaklama maddeleri yerine kısmen, alüminyum tabaklama maddeleri, aldehitler ve sentetik tabaklama maddelerinin kombinasyon halinde uygulanması araştırılmıştır (18). Tabaklamada daha zararsız maddelerin kullanılması ile ilgili araştırmalar devam etmektedir.

Bu işlemler sırasında içinde krom tuzlarını da içeren çok sayıda kirletici ajanın olduğu atıklar alıcı ortamlara verilmektedir. Kromun bir kısmı atık çamurla birlikte tutularak ortamdaki uzaklaşır ancak bu durumda atık çamurun zirai amaçlı kullanımı güçleşir. Atık havuzundaki Cr (III) iyonunun uzaklaştırılması amacıyla kireç kullanılır. pH = 8-10 aralığına yükseltilerek Cr(OH)₃'ün çökmesi sağlanır. Ancak +6 değerliğe yükseltgenmiş krom bu şekilde çöktürülemez. Önce Cr (III)'e indirgenir. Bu amaçla Na₂SO₃, NaHSO₃, SO₂ veya FeSO₄ kullanılır. Cr (VI) çok küçük derişimler de bile biyolojik sistemlerde toksik etki yapar (19,20). Bu nedenle Cr (III)'e göre Cr (VI)'a tanınan tolerans daha azdır. Tüm arıtma işlemlerinden sonra bile alıcı ortama verilen atıktaki Cr (III) derişimi 20-30 mg/L düzeyinde bulunmaktadır. Buradaki kromun tutulması önemlidir (7).

Dericilikte uygulanan temel işlemler ve M.E.B Bornova Mimar Sinan Endüstri Meslek Lisesi Deri Teknolojisi Bölümünde uygulanan giysilik deri işleme prosesleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Brezilya'da Minas Gerais'de tabakhaneden kaynaklanan krom kirliliği balık, bitki ve sedimentte araştırılmış, atomik adsorpsiyon cihazı ile alınan ölçümlerde yüksek krom içeriği saptanmıştır. Balıklarda insanlar için öngörülenden 35 kat daha fazla krom bulunmuştur (21).

GIYSİLİK DERİ İŞLENTİSİ

<u>İŞLENTİLER</u>	<u>KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER</u>	<u>KULLANILAN MALZEMELER</u>
1- ISLATMA	Dolap veya pervanede su ile	Yemek tuzu, zayıf bazlar (Na_2CO_3 , NaHCO_3 vb.) , enzim yüzey aktif madde, baktrisit
2- ETLEME	Etleme makinesi veya etleme bıçağı ile	
3- KIL GİDERME	Kıl alma makinesi, pervaneli tekne veya elle	Kaolin, melas, bakterisit, su, zırnık, kireç ve foril
4- KİREÇLİK	Dolap veya pervaneli tekne	Su, zırnık, kireç, foril
5- ETLEME	Etleme makinesi veya etleme bıçağı ile	
6- KİREÇ GİDERME	Dolapta	Su, zayıf asitler borik asit, Mg tuzları, HCl, H_2SO_4
7- SAMA	Dolapta	Su ve sama enzimleri
8- YAĞ GİDERME	Dolapta	Su,gaz,özel yağ giderici
9- YIKAMALAR	Dolapta	Su ve yemek tuzu
10- PİKLE	Dolapta	Su, yemek tuzu ve asitler
11- Cr TABAKLAMA	Dolapta	Pikle banyosuna Cr tuzları, yağ, zayıf baz, penetratör
12- BAZİFİKASYON	Dolapta	Aynı banyoda NaHCO_3 ile
13- SEHPALAMA	Sehpa ve palet	21 gün süreyle
14- SIKMA-AÇKI	Sıkma ve açkı makinesi	Suyu giderme
15- YAŞ TRAŞ	Traş makinesi ile	kalınlık ayarlama
16- YIKAMA	Dolapta	Su, foril ve zayıf asit
17- KROM RETENAJ	Dolapta	Su, Cr tuzları, Yağ, tanen
18- NÖTRALİZASYON	Dolapta	Su ve zayıf bazlar
19- RETENAJ	Dolapta	Su, tabaklama maddeleri
20- BOYAMA-YAĞLAMA	Dolapta	Su, boyar madde, yağlar
21- FİKSASYON-ŞOKLAMA	Dolapta	Z. asitler, katyonik reçine, su
22- KURUTMA	Asarak, tünelde, vakum vb.	Rutubet miktarını düşürmek
23- TAVLAMA-GERGİ	Kura dolapta, gergi makinesi	Az su veya talaş
24-FİNİSAJ İŞLEMLERİ	İşleme uygun makine ve aletler	Çeşitli kimyasal maddeler

2.7. Kromun İnsanda Kullanımı ve Dağılımı

Hücreli sistemlerde yapılan deneyler krom kullanım oranının kuvvetli etkilerinin oksidasyon basamağına bağlı olduğunu göstermiştir. Cr (VI) hücre membranlarına kolayca girebilir, burada fosfo sülfatlar kromat anyonlarını taşıyıcıdır. Tam tersine Cr (III) hiçbir özel membran taşıyıcı kullanmaz ve onun hücreye girişi daha basit mekanizmalar ile sağlanmaktadır.

Topraktan gelen krom (III) ün kullanımı bitkinin türüne bağlıdır ve bitkilerdeki konsantrasyon farklı bölgeler için farklıdır. Krom ve demir için taşıma mekanizması aynıdır. Herfeld (1974) tanen atıklarından gelen kromun çok fazla çözünmez olduğunu ileri sürmüştür. Fenke 5-12 aylık periyotta ekstraksiyon için amonyum asetat kullanmış, topraktaki kromun çözünürlüğünde değişiklik bulamamıştır. Genel olarak toprağa yüksek krom ilavesine rağmen yenilebilir bazı bitkilerde düşük konsantrasyonda olduğu bulunmuştur. Ispanak kuru ağırlık üzerinden 23 mg/kg gibi yüksek oranda krom içerir. Örneğin kış hububatlarından çavdar aynı şartlarda 0,5 mg/ kg krom içermektedir.

Hayvan hücresinin krom kullanım mekanizması endositosis ile sağlanmaktadır. Bu, bitki hücreleriyle krom (III) karşılaştırılması olanağını vermektedir. Endositosis tarafından Cr (III) kullanımı yavaş ve oldukça yetersizdir. İçeri çekilen krom partikülleri alveollerin makro fazları içinde lizozomlar tarafından depolanır. Krom solunması mesleki korunmasızlıkta meydana gelir ve krom(VI) da solunabilir. Akciğerde hücresel türlerin oluşumu sırasında, alveollerin makro fazları Cr(VI) redüksiyonunda önemli derecede aktiftir, ve asıl tehlike kromun bu formunun kanserojen olmasıdır. İnsan ve hayvanlarda krom fizyolojik korunmamıza gastro-intestinal (GI) alanında yer alır, burada krom (III) olarak diyetle alınmaktadır. Organik kompleksler insanlar ve memeliler için krom sağlamada oldukça verimlidir. Eser miktarda absorbe krom (1µg/gün altında) esas olarak insanda krom ayarlamada yeterlidir. Fakat düşük oranda absorpsiyon yüzünden optimal beslenme girişi 50-200 µg/gün aralığındadır.

Absorbe krom vücuda kanla taşınmaktadır, krom (III) plazma proteinlerine bağlıdır, özellikle transferde krom (VI) kırmızı kan hücrelerinde toplanmaktadır. Burada Cr(VI) eritrositler yardımıyla krom (III) e indirgenmektedir. Bazı krom (III) kompleksleri direkt hücre membranlarına akabilirken ve DNA polimerler ile girişim yoluyla hasar görürken krom (V) DNA'nın radikal formasyonu yoluyla kırılır (9).

Kromun plösentel taşınması hamilelik sırasında zamana bağlıdır. ⁵¹Cr hamilelikte farelerin fetüslerinde oldukça erken zamanda bulunmuştur. Cr(VI) nın fareler ve hamsterlerin döllerindeki genetik ve teratogenik etkileri teşvik ettiği görülmüştür (9).

2.8. Kromun insanlara etkisi

Genellikle altı değerlikli kromun üç değerlikli kromdan yaklaşık 100-1000 kez daha toksik olduğu kabul edilir. Krom eksikliği insanlarda seyrek görülür ve genellikle yaşlı insanlarla sınırlıdır veya nadir durumlarda hastaların geleneksel beslenmesiyle ilgilidir.

1950'li yıllarda krom, memelilerde esansiyel iz element olarak tanımlanmıştır. Krom, bilinen vitamin ya da diet yapıcılar için uygunluk gösterir, fakat glikoz için uygun değildir. Bu yüzden, yeni diyet yapıcıların ortaya çıkması için Glikoz Tolerans Faktör (GTF) tasarlanmıştır.

Bu gelişmelerden sonra, karbonhidrat ve yağ metabolizmaları için krom tayinine ihtiyaç duyulmuştur. Krom eksikliği, insan ve diğer memelilerde benzer bir takım karşılaştırılabilir belirtilerin ortaya çıkmasına neden olur. Bunlar, erişkinlerde diyabet ve kalp hastalıklarıdır. Bu hastalıkların belirtileri, glikoz sınırını arttırmak, dolaşan insülin konsantrasyonunu arttırmak, insülin alıcı numaralarını azaltmak, kolesterol ve trigliserid seviyelerini yükseltmek ve yüksek duyarlı lipoprotein (HDL) kolesterol seviyelerini azaltmak şeklindedir. Glikoz sınırı içindeki gelişmelerden sonra, diyet için krom ilave edildiği zaman, belirtilerde düzelmeler sağlanmıştır. Krom ilavesi, yüksek şeker girişi, idrarla bunların atılmaması ve depolanması için önemlidir. Özellikle, karbonhidratlardan insülin oluşum seviyelerini değiştirmek hem de glukoz sınırını azaltmak için krom zararlarının ortaya çıkması ve bunların etkilerinin azaltılması önemlidir. Bununla birlikte krom için önemli bir sorun hâla devam etmektedir. Yapılan araştırmalara göre, Amerika halkının %90'lık kısmı tavsiye edilen günlük krom miktarından daha az krom almaktadır.

Potasyumdikromatin 0,5-1,0 g lık oral dozu insan için öldürücüdür ve deri yoluyla absorpsiyonu çok tehlikelidir. İshal, mide ve bağırsak kanaması, ciddi karaciğer ve böbrek hasarı, kramplar bunun sonucudur.

Üç değerli kromun daha az toksisitede olduğu bilinmektedir. Lewis ve Tatken (1980), 35-350 g. krom sülfatın oral yoldan alındığında erkek için toksik etkilere sahip olmadığını bildirmişlerdir (9).

Krom (VI) bileşikleri, deri ile temas haline gelirse ülser oluşturur. Genellikle krom (VI) acıya neden olmaz, fakat yavaş iyileşir. İyileşme kalsiyum-EDTA uygulamasıyla hızlandırılır. Nater (1962), Cr (VI)'nın alerjik deri reaksiyonlarına sahip olduğunu ve Cr (III)'ün ise olmadığını bulmuş, ancak Fregert ve Rorsman (1964, 1965), Cr (VI)'ya duyarlılık gösteren hastaların Cr (III)'e karşıda duyarlılıklarının olduğunu bulmuşlardır. Samitz ve Shrager (1966), hastaların duyarlılıklarındaki farklılıkların hücrelerde Cr (III) ve Cr (VI)'nın farklı difüzyon hızlarından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir (9).

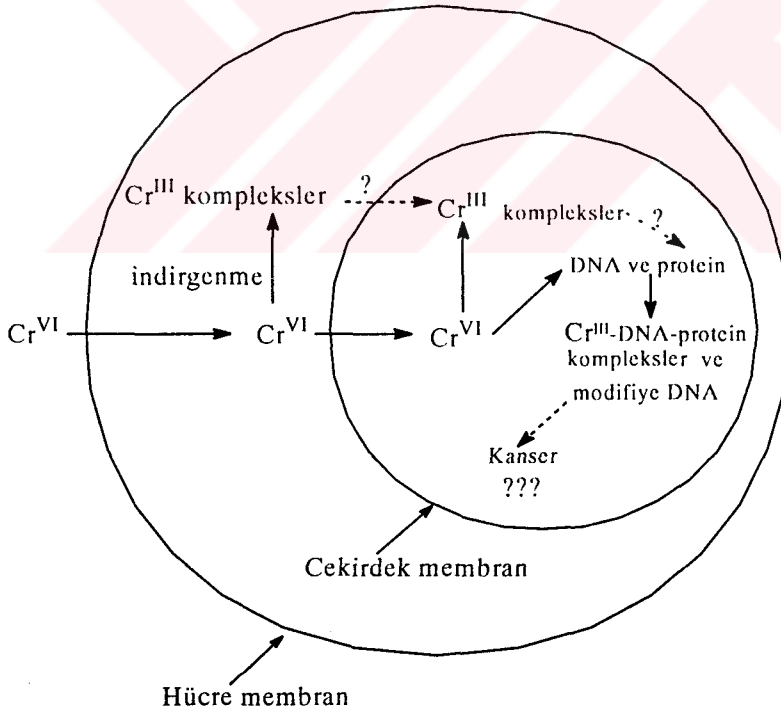
Çimento ile temasın olduğu alerji, çimentodaki Cr (VI) kirliliklerine karşı alerjik reaksiyonlar yüzündendir. İskandinavya'da %3'ü kadın, %12'si erkek olan 5558 hasta ile yapılan çalışmada, potasyum dikromat ile yapılan testte, derilerin pozitif reaksiyon verdiği

görülmüştür. Astımik bronşit, Cr (VI)'nın neden olduğu diğer bir alerjik reaksiyondur. Astımik kriz, krom içerikli atıklar solunduktan veya kromatın deri altına enjeksiyonundan 4-8 saat sonra meydana gelir (9).

Bazı krom bileşikleri insan kanserojeni gibi tanıtılmıştır; epidemolojik çalışmalar, kroma mesleki maruz kalma ile akciğer kanseri arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte kanserojenik krom yapısı hakkındaki şüpheler, bu yönde olan çalışmaları hızlandırmıştır. Kromun geno- ve sitotoksitesinin kısa dönem testleri, kanserojenitesinin doğruluğunu kanıtlamış ve bazı önemli görüşler ile kromun aksiyon mekanizmaları açıklanmıştır. Cr(III) ve Cr(VI) bileşiklerinin kompleks karışımlarına maruz kalma endüstriyel bitkilerde yer alması nedeniyledir (9).

Krom(VI), DNA birleşmesine tepki göstermez, fakat DNA'nın kenar ve çapraz bağlarını kırar, kromatın hücre veya çekirdek içinde krom(III) e indirgenmesi bunun sebebi olarak görülür.

Krom(III), çapraz bağ yapıları ve krom(III) tuzları yardımıyla kinetik hareketsiz kompleksiyonu meydana getirir. Bu krom(III) akımı DNA kopyalanmasında yapısal bozukluklar ortaya çıkmasına neden olur ve muhtemelen DNA sentezini etkiler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Cr(VI) nin kanserojenik türlerinin hücreye giriş mekanizması (11)

Yiyeceğin bir kısmı ile mideye giren üç değerlikli krom bileşikleri zararlı, altı değerlikli krom bileşikleri zehirlidir. Altı değerlikli krom bileşiklerinin deriden hızla absorpsiyonu şiddetli zehirliliğe yol açabilir. Amerika'da eşik sınır değeri Cr (VI) için havada $0,1 \text{ mg/m}^3$ 'de sabitlenmiştir. Almanya'da krom trioksit ve kromatlar kanserojen maddeler olarak sınıflandırılmış ve burada teknik sınır konsantrasyonu, kalsiyum-krom (III), stronsiyum ve zirkonyum kromat için $0,1 \text{ mg/m}^3$ olarak verilmiştir. İsviçre'de kromik asit ve kromatlara mesleki maruz kalmada maksimum tolerans hava için $0,05 \text{ mg/m}^3$ 'dür (9). International Agency for Resarch on Cancer (IARC, Fransa) çalışma grubu son zamanlarda kromat ürünleri, krom pigment ürünleri ve krom kaplama endüstrisinde Cr (III) bileşiklerinin insanlar için kanserojen etkisi olmadığını belirtmiştir. Buna rağmen krom bileşiklerinin elde edilmesinde Cr (VI)'nın kontrolsüzlüğü olumsuz sonuçlara yol açacağı açıktır (10).

2.9. Kromun Bitki, Hayvan ve Çevreye Etkisi

Patates, mısır, çavdar, buğday veya yulaf gibi bitkilerde yetiştirme hızı toprağa krom ilave edildiğinde artar. Huffman ve Allaway (1973), kromun mikroorganizmaları etkileyebileceğini hesaba katmamışlardı, burada dolaylı pozitif bir etkilene vardır. Cr (VI)'nın aktivite süresi kısadır, çünkü krom (VI) kısa zamanda Cr (III)'e indirgenir. Fenke (1977), elverişli olmayan şartlarda bile, üç ay sonra tayin edilebilir seviyede Cr (VI) olmadığını göstermiştir.

Balıkta Cr (VI) bileşiklerinin toksik etkileri oldukça yüksektir ve pH'a bağlıdır. Kromik asit, su organizmaları için onun tuzlarından daha toksiktir. Peres (1980)'de tatlı su balıkları için LC_{50} değerlerini $250-400 \text{ mg/L}$ ve deniz balıkları için $170-400 \text{ mg/L}$ 'dir. Strik ve arkadaşları (1975), LC_{50} (Liquid Cromotografy) değerlerini balıklar için $17-118 \text{ mg/L}$, alabalıkların yaşadığı sularda Cr (VI)'nin içeriği 10 mg/L olduğunda balıklara zararlı etkilerinin olduğunu bulmuşlardır. Jung'a göre (1973), yengeçlerde sadece $0,3-0,7 \text{ mg/L}$ ve balıkta $0,015-0,195 \text{ mg/L}$ kromat değerleri kabul edilebilir.

Bir çok ülkede (ABD, Japonya, Almanya), içme sularındaki kromun $0,05 \text{ mg/L}$ düzeyinde olması önerilir. Cr (VI)'nin $0,02 \text{ mg/L}$ maksimum değeri İsviçre'de sabitlenmiştir. Toplumsal lağımlarda deşarj için Cr (III) 2 mg/L ; Cr (VI) nehir için $0,5 \text{ mg/L}$ deşarj ve göllere atık su deşarjı için Cr (III) 2 mg/L , Cr (VI) $0,1 \text{ mg/L}$; nehirler ve su deposu için membran filtrelerinde Cr (III) $0,05 \text{ mg/L}$, Cr (VI) $0,01 \text{ mg/L}$ dir. Suni sulama için NAS (National Academy of Sciences, Washington) tarafından tavsiye edilen limit krom $0,1 \text{ mg/L}$, bazı şartlarda 1 mg/L 'dir (9).

İsviçre'de direkt veya dolaylı gübre olarak kullanılan lağım atığı çamurları sadece 100 g/ton krom içermelidir. Almanya'da tavsiye edilen limitler lağım atığı çamurda $800-1200 \text{ ppm}$ kromdur.

Tarımsal topraklar için 100 mg/kg limiti tavsiye edilmiştir. Bunun için İsviçre'de 75 mg/kg değeri kabul edilmektedir. Bazı doğal toprakların yüksek miktarda krom içerebileceği gösterilmiştir. Almanya'da 100 mg/kg konsantrasyonu toprak için tolere edilmiştir.

Kromun eser element gibi genel tanımına rağmen, hiçbir ülkede yiyecek katkılarına veya ilaçlara krom bileşikleri ilavesine izin verilmemektedir. Geçici olarak günlük besinlerde yetişkinler için 50-200 mg günlük krom tavsiye edilmektedir (9).

2.10. Krom Atık Ürünleri

Çelik üretiminde krom toz halinde atmosfere karışabilir. Krom kaplama prosesleri sırasında da atık suların krom içeriği geniş ölçüde artar. Altı değerlikli krom, üç değerli kroma indirgenebilir. Burada krom içerikli sıvıların veya aerosollerin çevreye dağılma tehlikesi vardır.

Krom çeşitli alanlardaki kullanımı nedeniyle çevreye yayılabilir. Fakat pigmentlerin ve kumaş boyaların geniş miktarı dolaylı olarak, katı atıklardaki boya ürünleri yoluyla dağılmaktadır.

Deri tabaklamada kromun önemli kısmı banyoda kalmakta ve suyla atılmaktadır. Suyla atılan bu krom dışında deri traş kalıntıları da krom bulundurur. Diğer deri atıklarında yaklaşık %2 krom bulunur ve katı atık olarak çevreye atılır.

Ahşap korumada kullanılan krom, yağmur suları ile yüzey ve yer altı sularına karışabilir. Krom, ahşaba zayıf bağlı olduğundan 20-50 yıl gibi uzun kullanıma sahip değildir ve bu yolla çevreye yayılır.

Krom, suda çökmeyişinde denize karışacaktır (yıllık kromun 100.000 tonu). Burada krom kolloidal formda yaklaşık 11.000 yıl civarında çözünmüş olarak bulunacak ve sonunda sedimentlerde yer alacaktır.

Krom içerikli katılar, düzensiz çöplüklerde katı atıklar gibi depolanır ve çoğu çevreye yayılır. Krom içerikli atıkların çöpün yakılması sırasında uçan kül formunda veya buharlaşabilen krom bileşikleri şeklinde havaya karışabilir (kromil klorür gibi), krom (VI) oksit oluşabilir ve böylece külden daha kolay ayrılabilir (9).

2.11. Krom Saptama Teknikleri

Krom saptanması fizikokimyasal yöntemler, farklı tayin güçleri, çalışma aralığı ve uygulama alanına bağlı olarak yapılabilir (9). Değişik sahalarda uygulamalar Tablo 2.5 de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Krom Tayini İçin Çeşitli Analitik Teknikler ve Tekniklerin Karakteri (10)

Analitik Metod	*Ölçme Limiti ug/L	Çoklu Element Yeteneği	Micro Metod	Örnek Girişi			Girişim Derecesi		
				Çözelti	Süspansiyon	Tuzlar	Fiziksel	Kimyasal	Spektral Ölçme
NAA	5000	+	-	+	+	++	+	-	++
XRF	500	++	+	+	+	++	++	++	-
F-AAS	20-200	-	±	++	+	-	-	++	-
DPP	10-50	+	-	++	-	-	-	++	-
Spektr.	2-20	-	-	++	-	-	-	+	+
ICP-AAS	1-5	++	-	++	+	LA,arc,ETV	+	+	++
TXRF	0.2-1.0	++	++	++	+	-	-	-	++
GC	0.1	+	++	++	-	-	-	++	+
ET-AAS	0.05-0.15	-	++	++	++	++	-	++	+
ICP-MS	0.02-0.05	++	-	++	+	LA,arc,ETV	+	-	++

* Matris içindeki ölçümlerde, tüm ölçümlerin ortalama tayin limitleri

Analitik tekniklerin sırası ve karakteri, ++ yüksek, + orta, - düşük.

GC, Gaz Kromatografisi; NAA, Nötron Aktivasyon Analiz; XRF, X-ray Floresans Spektrometri;

DPP, Diferansiyel Puls Polarografi; ICP-AES, İndüktif Coupled Plazma; ET-AAS, Elektrotermal

Atomik Absorpsiyon Spektrometri; ICP-MS, İndüktif Coupled Plazma-Kütle Spektrometrisi;

LA, Lazer; ET, Elektrotermal Buharlaştırma; TXRF, Toplam Yansıma XRF Spektrometri.

Özel analitik uygulama için metodun seçimi, sadece saptama gücü ve diğer tekniklerin performans karakteristiğine bağlı değil, örneğin bağ yapısına ve örnek hazırlanmasına da bağlıdır.

Gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC) veya flow enjeksiyon (FI) teknikleri ile bazı tayin tekniklerinin ayrıştırma tekniğine on-line eşlemesi Tablo 2.5 de verilmiştir (10).

Kromun termal nötron aktivasyonu için ^{55}Cr ve ^{51}Cr in iki radyonükleidinin formasyonu kullanılır.

X-ışını floresans spektrometri (XRF), eser element tayini için çok duyarlı değildir. Avantajı direkt katı örnek analizleri ile multi element tayinler için uygun olmasıdır.

Atomik adsorpsiyon spektrometrisi, büyük oranda eser elementlerin tayini ve partiküler kromun tayini için kullanılan bir tekniktir (10,22,23). Değişik türleri vardır. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi eser element tayini için büyük ölçüde kullanılmaz, fakat minör ve major bileşiklerin tayini için kullanılır. Alevli atomik adsorpsiyon spektrometrisinde krom (III), krom (VI)'ya göre daha duyarlı sonuçlar verir. Alevli atomik adsorpsiyon spektrometrisinde matris girişimleri krom tayininde çok büyüktür (10,16). Burada demir ve nikelden kaynaklanan girişimler meydana gelir. Bu girişimleri elimine etmek için amonyum klorür ve florür, hidroksumonyumklorür, sodyum sülfat gibi serbest bırakma ajanları kullanılmalıdır (10).

Geniş kullanımına rağmen ETA-AAS ile kromun ultra eser tayininde bazı problemler olabilir. Palladyum veya magnezyum gibi matris değiştiricilerin kullanılması çoğunlukla yüksek kirlilik oluşturur. Bu yöntem sulu çözeltilerde krom tayini için kullanılabilir.

Krom tayininde kullanılan AES, özellikle metalurjik sahada kullanılan bir yöntemdir. Ark ve ışın gibi kaynakların geleneksel kullanımı ile İndüktif Coupled Plazma (ICP) geliştirilmiştir. ICP-AES'de multi element teknik, krom için 1-5 μgL^{-1} aralığında saptama limitleri gösterir (9,16,25).

Asidik şartlarda krom (VI) ile 1,5 difenil karbazid reaksiyonu sonucu kırmızı-violet formda kompleks oluşur. Bu kompleks spektrofotometrik olarak 540 nm'de tayin edilebilir. Molar absorpsiyon aralıkları $3,0 \cdot 10^4$ - $8,0 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu değerler kurallara göre yüksektir ve 5 μgL^{-1} civarında tayin limiti olan şartlar için optimize edilmiştir. Bu kompleks çok kararlı olup, 90 dakikada %2 sinyal kaybı verir. Mo (VI), Cu (II), Mn (II), Fe (III) ve Hg gibi metallerin yüksek konsantrasyonları girişimi yapar. Girişen iyonlar, fosfat veya EDTA (Etilen diamin tetra asetik asit) ile maskelendirilebilir. Difenil karbazid metodu yüksek duyarlılığı ve çok seçiciliği ile çeşitli oksidantlar ve düşük pH girişimi oluşturmaktadır. Asidik şartlar altında organik maddelerle indirgenme, doğal ve atık su analizlerinde dikkate alınmalıdır. Genel olarak örnek çözeltilerde, spektrofotometrik tayinler orijinal renklidir.

Toplam krom tayini amacıyla, Cr(III) örnek hazırlama veya seçicilik sırasında yükseltgenmelidir. Cr(III) ile kompleks formasyonuna dayandırılan tayin, diğer spektrofotometrik yöntemlere göre daha az seçici ve daha az duyarlıdır (10).

Kemilüsans ile krom için hızlı, yüksek duyarlılıkta analiz sağlanabilir. Bu metodun yüksek tayin gücü yüzey suları veya deniz suları veya biyolojik örnekler gibi çevresel örneklerde krom tayinine imkan verir. Su analizleri ve tür-seçici tayinler bu tekniklerin uygulama alanlarıdır. Amperometri veya potansiyometri gibi teknikler diş izleme ve proses kontrolü ile uygulanır.

Trifloroasetil aseton kullanılarak Cr (III) uçucu komplekse çevrilebilir, böylece gaz kromatografisi ile diğer benzer metal komplekslerinden ayrılabilir.

Kromun kütle spektrometresi ile tayini sadece ^{51}Cr izotopu için söz konusudur. ^{53}Cr ve ^{54}Cr demir izotopları ile çakışmakta ve ^{50}Cr titanyum izotopu ile çakışmaktadır (10).

XANES (X-Işınları Absorpsiyon Near-Edge Spektroskopisi), 10ppm Cr dan daha fazla krom içeriği olan toprak örneklerinin kantitatif analizinde kullanılır (24).

Bu çalışmada, UV-visible spektrofotometrik ve diferansiyel puls polarografik yöntemler kullanıldığından ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

3.UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE

3.1.Fotometrik Teoriler ve Temel Kanunlar

Işık bir ortamdan geçerken o ortamda bulunan moleküllerle etkileşir. Madde ile elektromanyetik ışınların etkileşimleri değişik yollarla olur; ışın saçılabilir, kırılabilir, soğurulabilir, enerjisi yeterli ise elektron koparabilir ya da soğurulan enerji birimleri ile tekrar ortaya çıkabilir. Bir ışın, geçirgen katmanlardan geçirilirse kimi frekanslarda şiddetinin azaldığını görürüz. Bunun sonucu belli dalga boylarında sürekli spektrum oluşur (26).

Soğurmanın nelere bağlı olduğunu matematiksel olarak veren yasa " Lambert-Beer yasası " olarak bilinir. Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti, kalınlığı " b " cm olan bir tüpte bulunan çözültideki herhangi bir molekül tarafından adsorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperinde ortaya çıkan yansımalar veya çözültide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık demetinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile doğru orantılıdır.

$$\text{Log} (I_0/I) = \epsilon . b . c = A$$

Eşitlikte; derişim c (mol/L), örnek kabının kalınlığı b (cm), ϵ molar soğurma katsayısı (L/mol.cm), A ise absorbans adını alır.

Aynı bir ışın demetinin örnek kabını terk eden ve kaba giren ışın demetleri arasındaki orana geçirgenlik denir ve T ile gösterilir. Geçirgenlik ile absorbans arasında şöyle bir ilişki vardır.

$$A = a . b . c$$

$$T = I/I_0 = 10^{-\epsilon . b . c}$$

$$A = -\log T$$

3.2. Lambert-Beer Yasasından Sapmalar

Bu sapmalar kanunun bizzat kendisinden kaynaklanır. Yasadan yalnızca 0.01 M dan daha düşük konsantrasyonlarda başarı sağlanır. Bunun sebebi çözültide bulunan iyonlar veya maddeler birbirine yakın olurlarsa birbirlerinin elektrik yük alanlarını etkilerler. Böylece absorpsiyon oranı azalır ve negatif bir sapma meydana gelir. Yani konsantrasyonun arttığı oranda absorbans artmaz.

Numune çözültisi homojen bir yapıda olmalıdır. Eğer çözültinin bir yeri diğerinden farklı ise, yani bazı kısımlarda koagüle olmuş parçalar varsa doğru bir absorpsiyon ölçmesi yapmak mümkün değildir. Bu büyük parçalar ayrıca ışık saçılmasına neden olur. Bu da absorbansın zahiri artması sonucunu doğurur. Yani gerçeğinden büyük absorbans ortaya çıkar. Işık

demetinin içine dönen saçılmış ışık da absorpsiyonun zahiri azalmasına sebep olur. Çözünen-çözücü etkileşimleri de önemli bir sorun oluşturabilir. Absorbansın tabiatı konsantrasyonla değişir ve kendi kendine assosiyasyona sebep olabilir. Numunenin şiddetli floresan olması da sapmaya sebep olabilir. Yani absorpsiyonun radyasyonun floresanlık durumunu uyarıya sebep olabilir. Kimyasal yan reaksiyonlar, pH'ın değişmesi, kompleksleştirici maddelerin ilavesi gibi etkenler absorpsiyonu değiştirir. Çözücü değişmesi fosforesans ve çözelti ortamında iyonlaşan çözünen madde de absorpsiyon ölçüsünü bozar.

Lambert-Beer kanunu ancak monokromatik ışığın varlığında tam olarak geçerlidir. Bu da teorik olarak çok dar hatta sonsuza yakın darlıkta ışık aralıklarından ışık demetinin geçirilerek tek dalga boyunda ışık elde edilmesi ile sağlanabilir. Pratikte ise zemin-gürültü seviyesi ile karşılaştırılması halinde dedektöre ulaşan yeterli sinyal ortaya çıkaran bir ışık aralığı gereklidir. Yansıma kayıpları da hata kaynaklarından biridir. Radyasyonun önünde bulunan tüm yüzeylerden yansımalar olabilir. Yüzeyler ellenmemeli ve çizilmemelidir. Işık yolundan da hatalar kaynaklanabilir. Bu hatalar numune kuvvetlerinin yanlış yapılmasından kaynaklanabileceği gibi kuvvetin ışığa dik olarak konmasından da meydana gelebilir.

3.3. Spektrofotometre Cihazının Kısımları

UV-Vis absorpsiyon ölçme cihazının başlıca kısımları şunlardır;

- 1) Işın kaynağı,
- 2) Işın kaynağından gelen ışınları dalga boyuna göre ayıran cihaz (Monokromatör),
- 3) Çözelti ve çözücü koymaya yarayan şeffaf kaplar ve bu kapları hareket ettiren düzener,
- 4) Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren dedektör,
- 5) Dedektörde dönüştürülen elektrik enerjisinin şiddetini gösteren bir sinyal cihazı.

160-375 nm aralığında döteryum lambası, 350-2500 nm arasında ise tungsten fitilli lambalar kullanılır. Bu ışık kaynakları istenen özellikleri sağlamak üzere değiştirilebilir.

Dalga boyu seçiciler numuneye gönderilerek ışığı amacımıza uygun dalga boylarına ayıran araçlardır. Filtreler veya optik monokromatörler olarak iki ana gruba ayrılabilirler.

Spektrofotometrelerde kullanılan numune kapları cam, silis ve plastikten yapılabilir. Bunlardan yapılan kaplar kullanılırken dikkat edilen husus ilgili dalga boyu civarında absorpsiyon yapmamalarıdır

Işık enerjisini, elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. Genel olarak bunlar fotovoltaj cihazları ve fototüplerden yapılan aletlerdir (27).

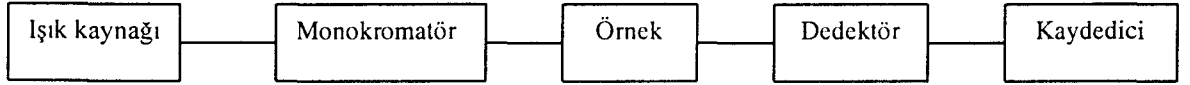
3.4. UV Spektrofotometreleri

UV spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır (26).

- a) Tek ışın demetli spektrofotometreler
- b) Çift ışın demetli spektrofotometreler

3.4.1. Tek Işın Demetli Spektrofotometreler

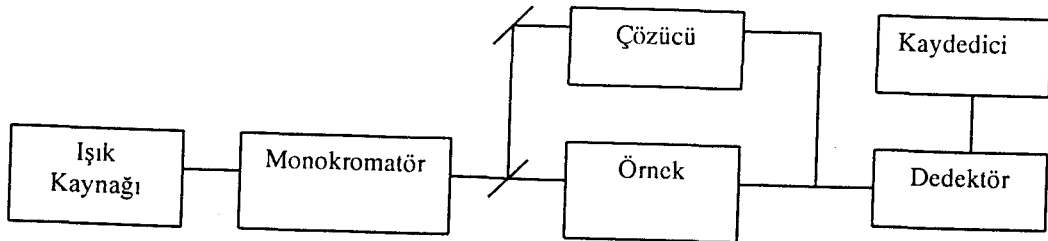
Basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorblama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür, bir sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu işlemlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği spektrofotometreye tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir. Şekil 3.1'de tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı gösterilmiştir (26,28).



Şekil 3.1 : Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı

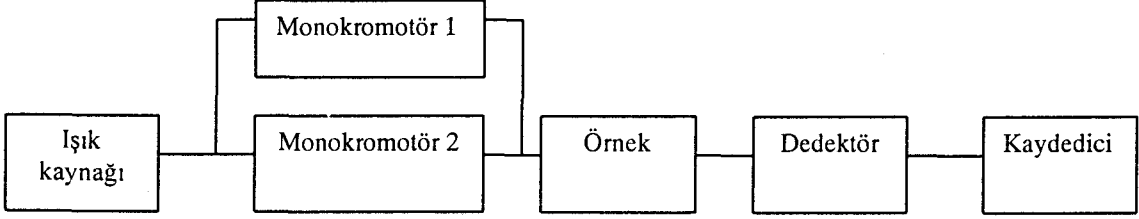
3.4.2.Çift Işın Demetli Spektrofotometreler

Her dalga boyunda " sıfır " ve özellikle " yüz " ayarlarının yapılması oldukça zaman aldığından, spektrofotometrede monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddetle iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işlemlere gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri, sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılabilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir. Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişimlerden doğan hatalar ortadan kalkar. Şekil 3.2' de çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı

Spektrofotometrelerde, iki ayrı Monokromotör kullanılarak, Şekil 3.3'de görüldüğü gibi iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkileştirilir. Bu tür çift ışık yollu spektrofotometrelere, çift dalga boylu spektrofotometre adı verilir (26,28).



Şekil 3.3 : Çift Dalga Boylu Absorbsiyon Spektrofotometresi

3.5.Kalitatif Analiz

UV görünür bölge spektroskopisi ile kalitatif teşhis yapmak oldukça zordur. Zira karakteristik maksimumlar pek keskin ve kesin değil, aksine yerleri tam belirlenmemiş olup pik şekilleri yayılmış durumdadır. Ancak yine de diğer yöntemler kullanılarak elde edilen bilgilere, teyit desteği sağlamak bazen de kendi başına orijinal spektrumlar vermek suretiyle önemli yararlanma alanları sağlayabilir. Özellikle aynı şartlarda hazırlanmış standartlarla karşılaştırılarak bulunacak sonuçlar oldukça güvenilirdir.

Çok önemli olan bir husus da spektrumlar karşılaştırılırken kullanılan çözücülerdir. Bazı çözücüler belirli aralıklarda absorpsiyon yaptıklarından, söz konusu maddenin spektrumu o aralıkta ve çözücünün absorpsiyonu içinde kaybolabilir. En ayrıntılı spektrum, maddenin gaz halinin spektrumdur. Bu nedenle bir maddenin spektrumu mümkün olduğu oranda gaz halinde, bu olmadığı zaman polar olmayan çözücüler içinde olmalıdır (28).

3.6. Kantitatif analiz

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif amaçlarla en yaygın şekilde kullanılan yöntemlerden biridir. Hem organik, hem de inorganik maddelerin tayininde çokça kullanılabilmesi, ayrıca son zamanlardaki gelişmelerle 10^{-6} - 10^{-7} M civarına kadar duyar olması bu yöntemi çekici hale getirmektedir. Yöntemin seçimlilik durumu da pek çok absorpsiyon yönteminden iyidir. Yine iyi bir seviyede kesinlik ve doğruluk sağlamak mümkündür. Zira bağıl doğruluktan sapmanın %1-3 arasında olduğu, bazı özel tedbirlerle bunun onda ve yüzde birine kadar düşen bir belirsizliğin sağlanabileceği belirtilmiştir. Bundan başka, bu yöntemin kolay veri elde etmede ve kullanmaya elverişli olmada fark edilir bir üstünlüğünü belirtmek gerekmektedir.

UV ve görünür bölge spektroskopisi ile yalnızca absorpsiyon yapan kromofor içeren maddeler değil, aynı zamanda kromofor grup içermese bile bileşikleri kromofor grup içeren maddeler reaksiyon sonunda tayin edilebilirler. Kantitatif analiz bazı süreç ayrıntıları ve basamaklar sonunda gerçekleşir (28).

3.7. Dalga Boyu Seçimi

Dalga boyu öyle seçilmelidir ki; konsantrasyon birimine düşen absorbans değişmesi bu noktada en büyük olsun. Bu noktada maksimum duyarlık sağlanır. Ayrıca bu bölgede kalibrasyon grafiği düz bir doğrudur. Yani Lambert-Beer kanununa tam bir uyum vardır (28).

Düşük derişimlerde büyük absorpsiyon değerinin okunabilmesi için ve absorpsiyon piklerinin tepelerinin düz olması nedeniyle dalga boyu seçiminden ileri gelen hatanın minimuma indirilmesi için maddenin spektrumunda en şiddetli absorpsiyon pikinin bulunduğu dalga boyu seçilmelidir (29).

3.8. Absorbansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen değişkenlerin en önemlileri, çözücünün tabiatı, sıcaklık, çözeltilerinin pH'ı, kullanılan çözeltilinin yüksek konsantrasyonu ve engelleyici başka maddelerin mevcudiyeti şeklinde sıralanabilir. Bu değişkenlerin etkilerini bilmek zorundayız. Buna göre de analiz şartlarını ayarlamamız yerinde olur.

Hataları önlemek için hücreler temiz tutulmalı, ışık geçen yüzlere el ile dokunmamalı ve çizik vb. gibi arızalardan kaçınmalıdır.

Analiz şartlarının tamam olduğu kanaatine varınca, bir seri standart yardımı ile çalışma grafiği hazırlanır. Bu standartlar esas numunenin ortamındaki (matriks) maddeleri içermeli ve analizlenecek madde absorbans ölçmeğe uygun konsantrasyon aralığında olmalıdır (26).

3.9. UV-Görünür Bölge Absorsiyon Spektroskopisinin Yarar Sağladığı Alanlar

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi kalitatif amaçlar ile kullanılmaktadır. Ancak kantitatif amaçla kullanılıncaya daha yararlıdır. Başlıca kullanım alanları kinetik çalışmalar, yapısal farklılıkların belirlenmesi, bozunma ürünlerinin belirlenmesi, ilaçlarla ilgili uygulamalar, spektrofotometrik titrasyonlar, molekül ağırlığı tayini, yük aktarma komplekslerinin tayini, bir indikatörün K_a ve K_b sabitinin tayini, kompleks iyonlarının yapılarının aydınlatılmasıdır (26).

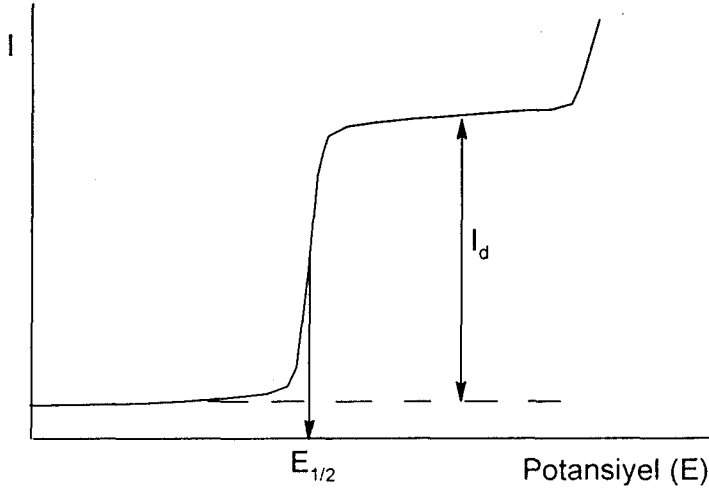
4. POLAROGRAFİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Polarografik yöntemde elektroliz sırasında cıva damla elektrodu (D.M.E) kullanılır. Polarografi terimi ilk kez Heyrovski tarafından elektroliz sırasında büyük bir cıva damla birikinti elektrot ile temasta olan cıva damla elektrotundan elde edilen akım-voltaj eğrilerini tanımlamak için kullanılmıştır. Heyrovski D.M.E'nin katot,cıva birikintisinin anot olduğu bir elektrolitik sel düzenledi. İki elektrot arasındaki potansiyel fark sürekli değişiyor ve bu bir galvanometre ile ölçülüyordu. Akım voltaj eğrisi bu şekilde elde edildi (30).

D.M.E, iç çapı 0,05-0,10 mm aralığında olan bir cam kapiler ile yapılabilir. Kapilerden düzgün aralıklarla cıva damlaları oluşur ve düşer. Damlayan cıva elektrotunda her damla yeni ve temiz olacağından elde edilen akım önceki damlalardaki elektroliz olayı etkisinde kalmaz bu nedenle polarografide tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilir. D.M.E doymuş kalomel elektrot gibi geniş yüzeyli bir referans elektrot ile çözeltiye daldırılmıştır. İki elektrot arasına bir potansiyel fark uygulanır ve elektrolitik devreden geçen akım ölçülür. Cıva damlaları kapiler borudan sabit bir hızla ve dakikada 10-60 kez olmak üzere düşer. Cıvanın damlama hızı,kapiler borunun bağlı olduğu cıva haznesinin yüksekliği ile ayarlanır. Deney sırasında kapiler dik konumda olmalıdır ve çözeltiye 1cm lik bir kısmı daldırılmalıdır. Tıkanmış kapiler ucu dibinden kapilerin küçük bir kısmının kesilmesiyle giderilebilir. Bu durumda elektrot karakteristikleri değişeceğinden ölçümler yinelenmelidir. Temizleme işlemleri zaman alıcı ve her zaman iyi sonuç vermediği için tercih edilmez. En iyi kapiler yeni bir kapilerdir. Kirli kapilerler hemen değiştirilmelidir.

DME ye uygulanan voltaja akımın bağımlılığını gösteren i-E eğrilerine polarogram denir. Çözeltide bulunan bir madde DME yüzeyinde indirgeniyor ya da yükseltgeniyor ise belirli bir potansiyel farkında devreden akım geçmeye başlar. Voltaj belirli bir yönde arttıkça akımda limit bir değere kadar artar. Polarografik ölçümler sırasında galvanometre ile kaydedilen akım sabit kalmaz,maksimum ve minimum sınırlar arasında salınım yapar. Ölçülen akımın büyüklüğü cıva damlasının ömrüne ve cıvanın kapilerden akış hızına bağlıdır.

Tipik bir polarogram Şekil 4.1' de görülmektedir. Bir polarogramın iki karakteristik özelliği vardır. Bunlardan biri $E_{1/2}$ dir. Her elektro etkin maddenin,belirli koşullarda karakteristik yarı-dalga potansiyeli vardır ve bu maddeler $E_{1/2}$ değerleriyle karakterize edilebilir. İkinci özellik polarografik dalganın yüksekliği ya da limit akımın büyüklüğüdür. Genellikle limit akım elektro etkin maddenin derişimi ile orantılıdır. Polarografik çalışmalarda DME yerine metalden ya da camsı karbon ve grafit gibi malzemeden yapılmış bazı elektrotlar da kullanılabilir. Böyle elektrotlar özellikle pozitif potansiyellerde cıva elektrotun potansiyel aralığı dışındaki analizleri gerçekleştirmek için yararlıdır (30).

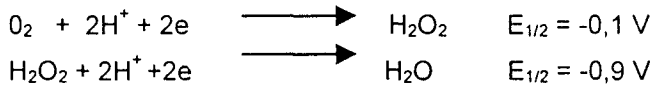


Şekil 4.1 : Bir indirgenme polarogramı

Polarografik analizlerin bir çok alanda uygulaması vardır. Teorik olarak organik ya da anorganik herhangi bir redoks sisteminin potansiyeli elektrotun çalışma aralığına rastlıyorsa incelenebilir. i - E eğrileri incelenen maddenin doğası ve miktarı hakkında bilgi verir. Anorganik analiz dışında organik kimya ve biyokimyada da polarografik teknikler kullanılır.

Bu yöntemde ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için KCl gibi destek elektrolit kullanılır.

Suda hazırlanan çözeltiler kapatılmadığında oda sıcaklığında yaklaşık 10^{-3} M oksijen içerir. Ortamda bulunan O_2 gazı, azot gibi inert gazlarla fiziksel olarak veya kimyasal olarak indirgen ajanlarla ortamdaki uzaklaştırılmalıdır. Oksijen gazı uzaklaştırılmazsa iki adımlı indirgenme akımına neden olur.



Birinci indirgenmede oluşan hidrojen peroksit incelenen madde veya onun elektroliz ürünü ile reaksiyona girebilir (30,31).

Polarografik ve voltametrik saptamalar kantitatif kimyasal analizin büyük bir kısmını kapsar. Bu yöntemlerle saptanabilen elementler Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu yöntemler anorganik kompleksler ile organik moleküllerin incelenmesinde önemlidir.

H																				He	
Li	Be																				Ne
Na	Mg																				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu														

Polarografik olarak saptanabilenler
 Voltametrik olarak saptanabilenler

Şekil 4.2. Voltametrik teknikler kullanılarak saptanabilen elementler

Analizlenebilen anorganik bileşikler şunlardır;

1. Alkali metallere kadar katyonlar,
2. Anyonlar,
3. Elektrot reaksiyonunda indirgenen ya da yükseltgenen moleküller ($O_2, O_3, Cl_2, SO_2, NO_2$ vb.)

Analizlenebilen organik bileşikler

1. Doymamış hidrokarbonlar
2. Yükseltgenen ya da indirgenen fonksiyonel grup içeren bileşikler,
3. İrreversibl bir redoks sisteminden oluşan özel kimyasal reaksiyonlardan sonra saptanabilen bileşikler.

Polarografinin tipik uygulamaları şunlardır;

1. Su analizleri (içme, nehir, deniz, yer altı, yağmur ve kar suyu vs.)
2. Galvanik banyolar
3. Yiyecek, içecek
4. Vücut sıvıları ve biyolojik dokular (kan, idrar)
5. Farmasötikler (kalite kontrol)
6. Biyokimyasal materyaller
7. Klinik ve adli örnekler
8. Petrokimya ve seramik endüstrisi
9. Hava kirliliği

İç çapı 0,03-0,05 mm olan cam kapiler borudan akarak büyüyen ve belli bir büyüklüğe geldiği zaman koparak düşen bir civa damlası mikro elektrot olarak kullanıldığında yöntemin adı polarografi, elde edilen akım-gerilim eğrisinin adı ise polarogram olur. Damlayan civa elektrodunda her damla yeni ve temiz bir yüzey oluşturduğundan elden edilen akım önceki damlalardaki elektroliz olaylarının etkisinde kalmaz. Bu nedenle polarografide tekrar edilebilir.

Bu yöntemde ortamın iletkenliğini ve elektro aktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır.

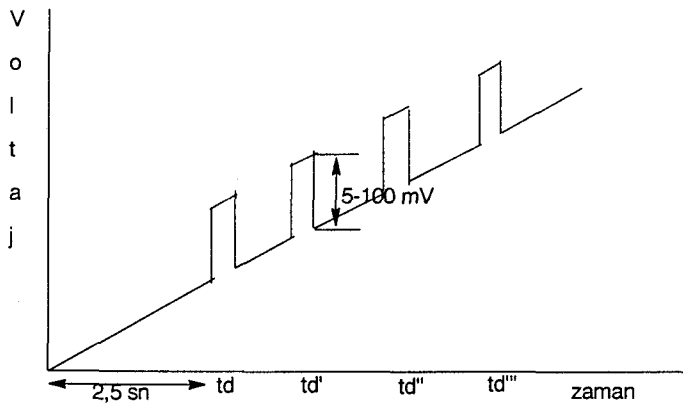
Damlayan civa elektrodu için gözlenen maksimum sınırlı akım I_d , Ilkoviç eşitliği ile verilir.

$$I_d = 708,2 nD^{1/2} m^{2/3} \cdot t^{1/6} C$$

Burada m, civanın mg/s cinsinden kapiler borudan akış hızı, C ise milimol/L cinsinden derişim değeridir. n: Alınır verilen elektron sayısı, t: civa damlama süresi, D: difüzyon katsayısı, I_d ise, difüzyon akımıdır. Metal iyonlarının çeşitli ligantlarla oluşturdukları komplekslerin stokiyometrisi ve kompleksin denge sabiti polarografik ölçümlerle bulunabilir.

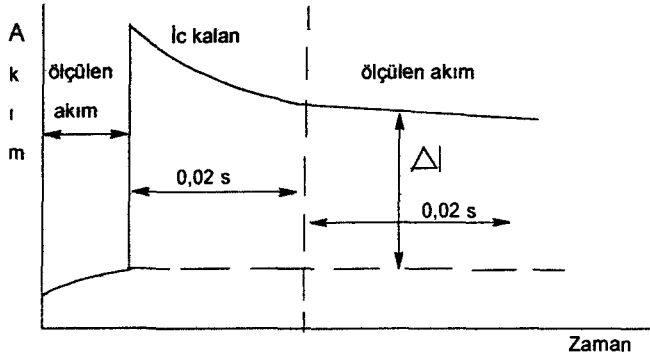
Klasik polarografi yöntemi ile $10^{-5}M$ 'dan daha düşük derişimler tayin edilmez. Damlayan civa elektroduna damlama süresinin sonlarına doğru 10-100 ms genişliğinde ve kare dalga biçiminde bir puls uygulandığı ve akım ölçümü bu pulsun sonlarına doğru yapıldığı zaman yöntemin duyarlılığı artar ve gözlenebilme sınırı $10^{-7}M$ 'a düşer.

Diferansiyel puls polarografisinde ise, akım ölçümü bir kez pulsun uygulanmasından hemen önce, bir kez de puls süresinin sonuna doğru seçilen bir zamanda yapılır. Bunda da gözlenebilme sınırı $10^{-8}M$ 'a düşer. DPP küçük genlikli uyarma sinyalleri gerektiren tekniklerden biridir. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan voltaj rampası, damlanın son 57ms i sırasında uygulanan 5-100mV genlikli bir potansiyel pulsun bindirildiği klasik bir polarografik rampadır (Şekil 4.3).



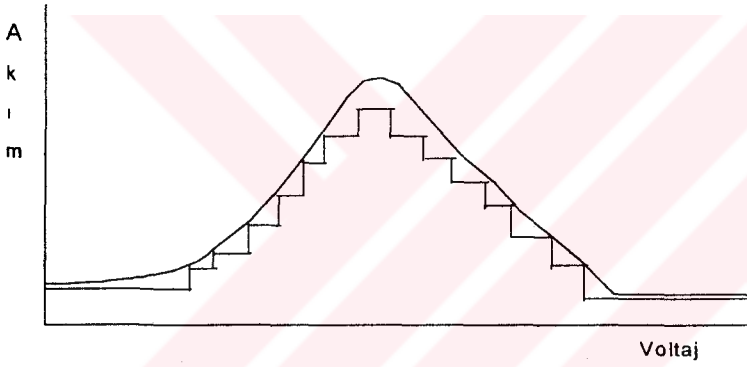
Şekil 4.3 : Diferansiyel Puls polarografide voltaj dalgası gösterimi

Şekil 4.4'de diferansiyel puls polarografide uygulanan voltaj dalgası görülmektedir.



Şekil 4.4. Diferansiyel puls polarografide voltaj dalgası gösterimi

Diferansiyel puls polarografide; akım, pulsun uygulanmasından 17ms önce ve pulsun uygulandığı son 17 ms lik sürede (kapasitif akımın çok az olduğu) ölçülür. Polarogram, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki akım arasındaki farkın grafiğidir. Diferansiyel puls polarografinin şekli, klasik polarogramın birinci türevine benzer (Şekil 4.4).



Şekil 4.5. Diferansiyel puls polarogramı

Son yıllarda gelişen başka bir puls polarografisi türü kare dalga polarografisi dir. Akım, pulsun pozitif ve negatif kısmının sonuna doğru iki kez ölçülmektedir.

Damlayan civa elektroduna uygulanan gerilim, zamanla artan bir gerilim E_{dc} ve bunun üzerine bindirilmiş genliği 5 mV olan ve frekansı 10 Hz-100 kHz arasında değiştirilebilen sinusoidal bir gerilim E_{ac} ise, bu polarografik yöntemde alternatif akım polarografisidir.

Sıyırma (striping) analizi çalışma elektrodu üzerinde ya da içinde, örnek çözültiden analizlenecek maddenin konsantre edilmesi için bir elektroliz basamağının kullanıldığı analitik tekniktir. Konsantre olmuş analizlenecek madde uygun bir elektrokimyasal ölçme ile izlenir Eser metal analizinde en çok kullanılan striping analiz tipi Anodik Striping Voltmetri (ASV)dir. Striping analiz ile aynı anda konsantrasyonları ppb'nin altında olan altı eser element ölçülebilir ve cihaz pahalı değildir (30).

Eser ve ultra eser elementlerin biyolojik ve çevresel materyallerde tayin ve izlenmesi için Anodik Striping Voltametre (ASV), Diferansiyel Puls Polarografi (DPP), Katodik Striping Voltametre (CSV), Kare Dalga Voltametre (SWV) ve Adsorptif Katodik Striping Voltametre (ACSV) gibi elektro analitik teknikler yüksek duyarlılıkla uygulanabilmektedir(32).

Hidrotermal çözeltilerde farklı krom türlerinin voltametik analizinde Adsorptif striping voltametri kullanılmış ve deniz suyunda Cr(III) 2,5µg/L civarında, Cr(VI) ise 0.5µg/L den daha az olarak ölçülmüştür (33-35).

Kula volkaniti üzerine ağır metal adsorpsiyonu polarografik olarak izlenmiş ve ağır metallerin adsorpsiyonla tutulabileceği görülmüştür (36).



5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU

(SEM: Scanning Elektron Microscopy)

Taramalı elektron mikroskopunun 1930 yıllarında yüzey görüntülerinin elde edilmesinde kullanılabilir olduğu bulundu. Görüntünün kalitesi özel koşullar altında nm nin altındaki değerleri saptama günümüze kadar sürekli artmıştır. Auger spektroskopisiyle SEM'in birleşmesi yüzey türünün kimyası hakkında yüksek rezulasyonlu bilgileri elde etmemizi sağlamıştır. Yüzey bilimi alanında yapılan çalışmalarda SEM'in önemi çok büyüktür. Yüzey reaksiyonların izlenmesinde görüntüleyici bir tekniktir. Bu reaksiyonların karakterizasyonunun anlaşılmasında SEM kullanılır (37-39).

Termiyoniklerden veya alanlı-emisyon tabancasından elektronlar tarafından taramalı mikroskopta 1 ile 100 keV arasında hızlandırılmış ve elektron demeti örnek üzerindeki küçük noktalardan bir mercekle sistemiyle toplanır. Bu noktalar 10^{-10} - 10^{-12} A akımıyla 1-10 nm tipindedir. Katot ışını tüpündeki elektron demetinin şiddeti sinyal dedektörünün kuvvetiyle belirlenir. Değişik sinyaller kullanılabilir fakat en yaygın olan ikincil elektron sinyali (secondary electron signal) ve ters yayılmış elektron sinyali (backscattered electron signal) dir.

Örnekle elektronların etkileşiminden pek çok esnek ve esnek olmayan olaylar olur. Örnekten çıkan elektronlar bir enerji seviyesine sahiptir.

Elektron demeti örnek içine birkaç nm girebilir. Bunlar etkileşmiş hacimden alınan demetler ile kullanılan analitiksel tekniklerle bilgi elde edilir; O bununla beraber ikincil elektron görüntüleri etkileştiği yüzeyin türü hakkında çok detaylı bilgi verir (38).

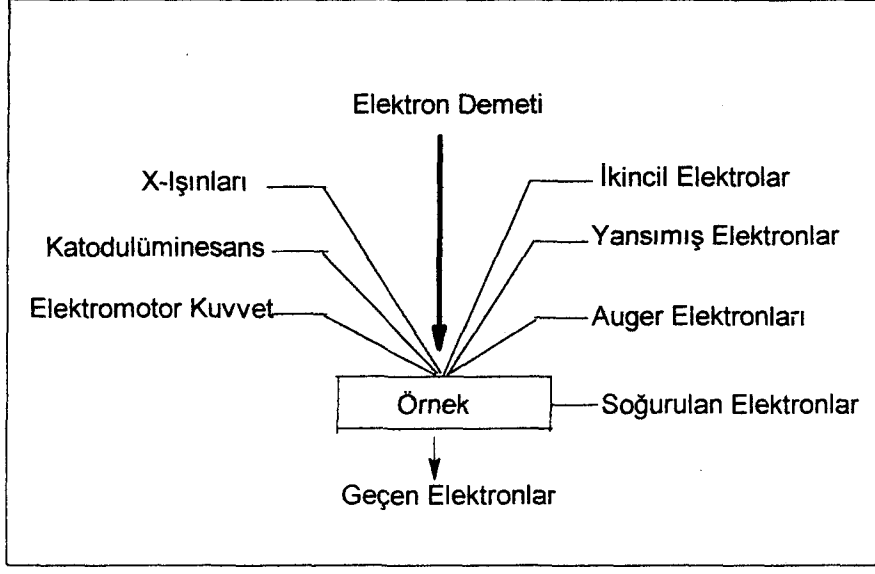
5.1. SEM de Örnek Hazırlama

1. Örnekler boyutlandırılır.
2. Nem ve hidrokarbonlardan arındırılır.
3. Kaplanır.

Kaplama işlemi amaca göre altın veya karbon kaplama şeklinde olur.

5.2. SEM de Örnek İnceleme

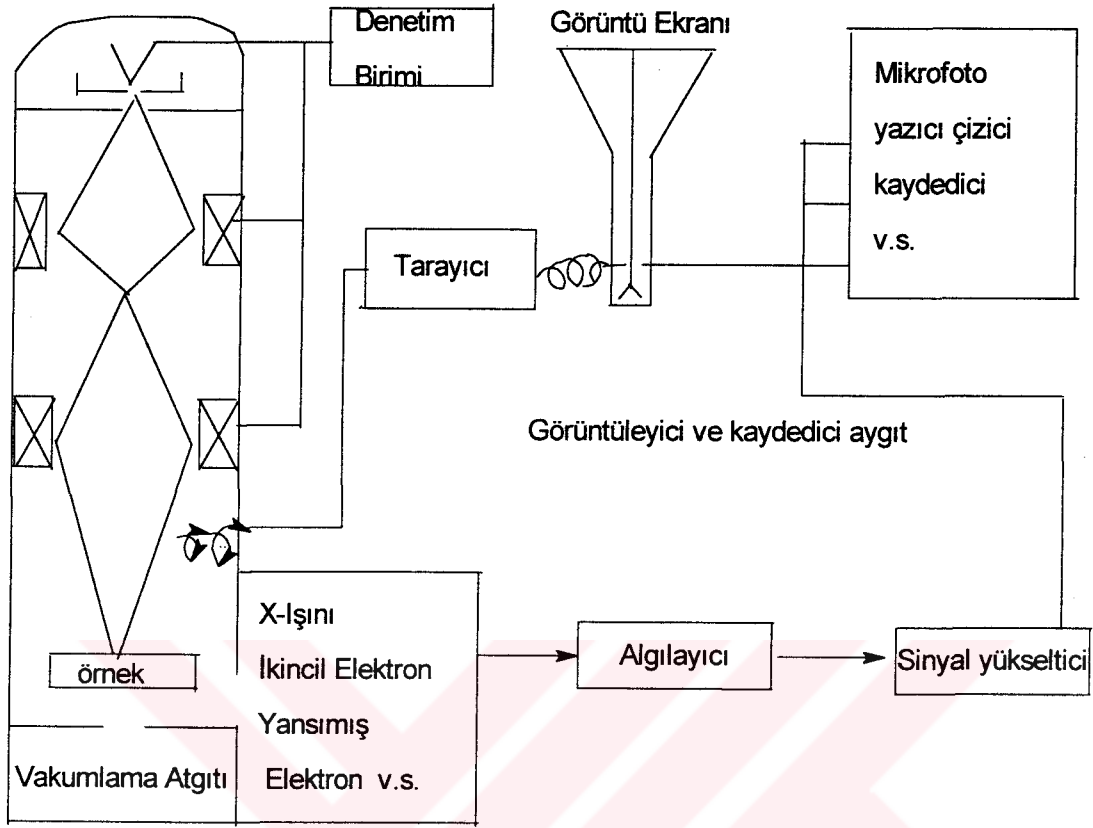
Çok iyi bir şekilde hazırlanan örnekler, analiz için elektron mikroskopunun numune odacığına konur. Gerekli ayarlar yapılarak görüntü elde edilir. Bu, İkincil Elektron Görüntüsü (Secondary Electron Image) ya da Yansıtılmış Elektron Görüntüsü (Backscattered Electron Image) olabilir (Şekil 5.1). Örnek kontrol paneli düğmeleri kullanılarak taranır. Gözenek yüzeyleri inceleniyorsa, istenilen görüntü büyütülebilir.



Şekil 5.1 : Yüksek Enerjili Elektronların (~20 keV) madde ile etkileşimi.

5.3. SEM de Yüksek Enerjili Elektronların Saptanması

SEM görüntüleri yüksek enerjili (backscatterd) elektronlar kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bu backscatterd elektronlar örnek ve demet arasındaki lokal açıya bağlı olarak tarama elektron görüntüsüyle backscatterd elektron görüntüleriyle karşılaştırılmış düşük ayırma gücünde büyük morfolojiksel zıtlık verir. Resolasyon, enerjinin filtreden geçirilmesiyle birkaç nm derinlikten çıkan esnek scattred elektronları kullanılmasıyla artabilir (Şekil 5.2).



Şekil.5.2 : SEM in genel şeması.

Elektron kaynağından çıkan elektronlar, kolan boyunca demetlenir, yoğunlaştırılır ve odaklanır. Odaklanan demet tarayıcılar ile örnek yüzeyinde gezdirilir. Tarama işlemi görüntü ekranı ile paralel biçimde eşzamanlı olarak gerçekleştirilir. Elektron demetinin örnek üzerinde oluşturduğu fiziksel olaylar sonucu algılayıcılara gelen bilgiler değerlendirilir. (İkincil elektronlar, yansıtılmış elektronlar, X-ışınları v.s.) (39).

6. ADSORPSİYON

6.1.Adsorbsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar:

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyde tutulmasına adsorbsiyon, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorbsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklıkta yüzeyde adsorplanan miktar ve çözültide çözünenin konsantrasyonu arasındaki bağıntıyı gösteren, izotermelere göre belirlenen bir prosestir.

Izotermeler metaller için verilen adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılır (40)

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de eksi işaretlidir. Bu iki ifadenin eksi işaretli olması;

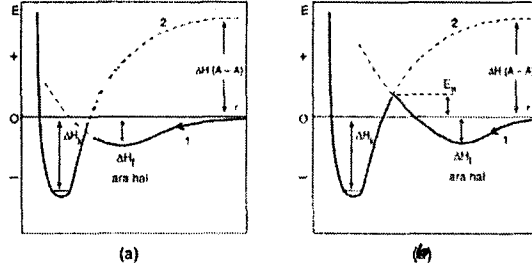
$$\Delta H = \Delta G + \Delta S$$

6.1.1

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon ısı da denen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki dolmamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısı -20kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutulmalara fiziksel adsorpsiyon, 200kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutulmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecik ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir.

Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyon endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezler. Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeye olan uzaklığı ile değişimi Şekil 6. 1 a ve b de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği ara hal oluşur. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır (41).

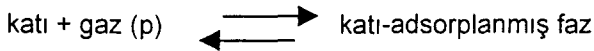


Şekil.6.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri : a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon, b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 6.1a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 6.1b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Şekilde 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon 2 yolu izlenerek de gerçekleştirilebilir. Ancak 2 yolunun izlenmesi için adsorplanan molekülün yüzeye teması sağlanmadan önce $A_2 \longrightarrow 2A$ denkleminin göre ayrıştırılması gerekmektedir (41).

6.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad 6.2.1$$

$$\ln(p/p^0) = (\mu_a - \mu^0) / RT = \Delta G^0 / RT \quad 6.2.2$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K \quad 6.2.3$$

eşitlikleri yazılabilir.

Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 6.2.4$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (41).

6.3.Adsorplanan Madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz ya da buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Bu madde miktarının birinden diğerine, m ve M kütle ve molar kütle, v ve V ise aynı şartlardaki hacim ve molar hacim olmak üzere $n=m/M= v/V$ eşitliği yardımıyla kolaylıkla geçilmektedir. Adsorplayıcının kütledeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında derişimdeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve basınçta gazın hacmindeki azalmadan da adsorplanan madde miktarı bulunur.

Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine bağımlıdır. Çözeltilerden adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı çözelti derişimine bağlıdır. Sıcaklık da sabit tutulursa adsorpsiyon gaz fazında yalnız basınç, çözelti fazında yalnız derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Basınç sabit tutularak adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Hacim sabit tutularak adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izokoru denir. Bir gram adsorplayıcı yüzeyin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a_M , Avogadro sabiti L olmak üzere ;

$$A = (v_m/22400)L a_M = n_m L a_M \quad 6.3.1$$

eşitliğinden A özgül yüzey alanı bulunur (41).

Kula Volkaniti üzerine kurşun (II) adsorpsiyonunun izotermi ve adsorplama kapasitesi hesaplanmış ve Kula volkanitinin adsorban madde olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (42).

6.4.Adsorplayıcı Katılar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngeri gibi gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genellikle 2nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2nm ile 50nm arasında olanlara mezogözenek, 50nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (41).

6.4. Adsorplamaya Etki Eden Faktörler

6.4.1. Yüzey Alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup, adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorpsiyon hızı çapa bağlı olarak değişir, yarıçap küçüldükçe adsorplanan miktar artacaktır.

6.4.2. Adsorplanan Maddenin Yapısı

Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Çözünürlük adsorplama ilişkisinde adsorplama öncesi çözünen madde ile çözücü arasındaki bağlar kırılmalıdır. Böylece adsorpsiyon miktarı artırılabilir.

6.4.3. pH

Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplanması çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Adsorplanan maddenin yapısına göre çözelti pH'ı ayarlanmalıdır.

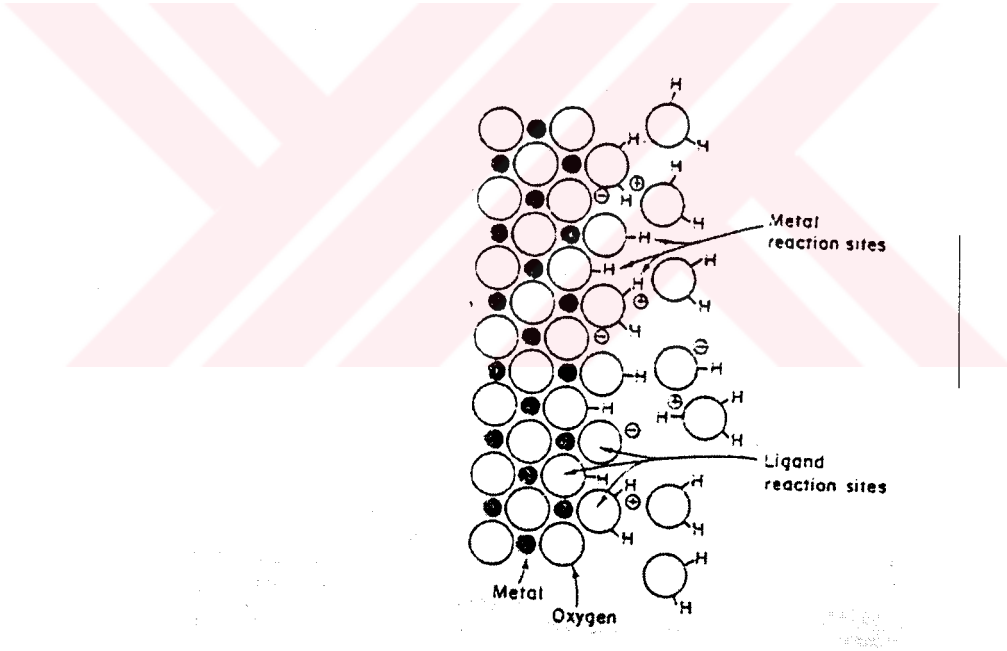
6.4.4. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları normal olarak ekzotermik olduğundan sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama dereceleri artar (43).

6.5. Aquatik Metal ve Ligandların Adsorpsiyonu

6.5.1.Okside Yüzeyler

Aquatik sistemler ile metal oksitlerdeki adsorpsiyonda son zamanlarda kaynakların hacmi artmıştır, bunların belli başlıları silisyum, alüminyum, demir ve manganezdır. Bir katının yüzeyinde metalin koordinesi mümkün değildir veya koordinasyon için ligand atomlarının yapısı katıda yeterli olabilir. Eğer metal ligandan fazla ise yüzey koordinasyon kalitesindeki gibi metal bulunmalıdır, ters olarak ligand fazla ise yüzey, çözültedeki bir ara yüzey gibi davranmalıdır. Su içinde bir oksidin disperse süspansiyonları için her iki yaklaşım da doğrudur. Çünkü ortam, kendisi değişebilir ligandların sonsuz kaynağı etkisindedir. Yüzeydeki metal atomları, onların koordinasyon koşullarını oluşturan çözültiden gelen hidroksil gruplarını uygun sayıda daima bağlayabilir (Şekil 6.2).



Şekil.6.2. Metal oksitlerin yüzeylerinde metal ve ligandların reaksiyon yerlerinin şematik gösterimi(44)

Yüzey böylece her ikisinden birini ligand olarak görebilecektir, hidroksil grupların yüzey tabakası birine uyarırsa çözültü taneciklerini adsorplar. Gerçekten metal oksitlerin çözültedeki metal ve ligandların her ikisini de adsorpladığı gözlenir.

6.5.2.Karbonat ve Sülfid Yüzeyler

Okside mineraller için,yüzey kimyası hidroksil gruplarla üstünlük kazanmaktadır. Bu hal karbonat veya sülfid gibi diğer bir ligandı içeren mineraller için geçerli değildir. Bu ligandın yüzeydeki zayıf asit etkisi ve onun metal bağlama etkisi minerallerin yüzeye etkisini belirlemede önemli olabilir.

Asit-baz kimyası için kalsit yüzeyi, kalsiyum yüzey hidrolizine ve karbonat yüzeyin protonlanmasına benzer. Yüzey her iki şekilde de düzenlenebilir.

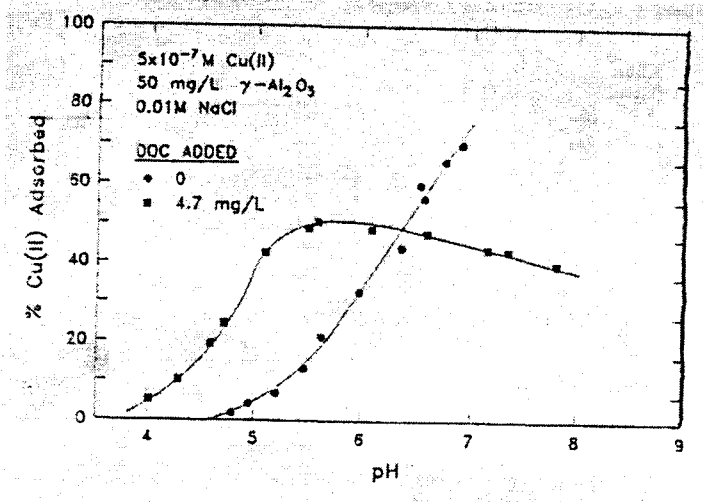
Karbonatlardaki metal adsorpsiyonunun genellikle karbonat ligand koordinasyonu aracılığıyla meydana geldiği düşünülür.

Eser metaller çökeltme veya örgü değişimi adsorpsiyonu ile sülfid mineralleriyle birleştirilebilir. Bu son proses, sülfid mineralini meydana getiren metal yüzeyde tekrar yerine konur, bu olay diğer bir metalin karşılıklı sülfitte daha az çözünebilmesidir. Sülfid mineralleri yüzeyinde öngörülen metal adsorpsiyonu çalışmaları yüzey hidroksil gruplarının yüzey sülfhidril gruplardan oldukça fazla olmasıyla üstünlük sağlamaktadır.

Minerallerin doğal sularda süspansiyon materyelleri meydana getirmesi ve onların eser çözümlerin adsorpsiyonu için reaktif yüzeyler üretmesi önemlidir. Organik yüzeyler de aquatik sistemlerde eser oluşumların adsorpsiyonuna yardım eder, organik partiküllerin uygun formu(canlı organizmalar, ölü kalıntılar, kondanse hümik materyel) veya oksit ve kil minerallerinde olduğu gibi inorganik partiküller üzerindeki organik kaplama formunu oluşturur.

Bakırın amorf demir oksit üzerinde adsorpsiyonu sülfat veya silikat ile tersinirdir, pikolinik asit bulunmasıyla tersinirlik önlenir, glutamat bulunmasıyla düşük pH ta artar.

Doğal sulardaki metal iyonlarının adsorpsiyonu için, doğal organik materyalin etkisi için uygun teorik model geliştirilmiştir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde bakır adsorpsiyonunda Davis önerisi göz önünde tutulmalıdır.(Şekil 6.3). Düşük pH ta doğal organik maddenin bulunması bakır adsorpsiyonunda ani artışa yol açar, yüksek pH ta ise düşüş görülür (44).



Şekil 6.3.Doğal organik maddenin bulunduğu ortamda alüminada Bakır adsorpsiyonu(44)

7. SU KİRLİLİĞİ TANIMLARI VE GENEL BİLGİLER

Güneşin sağladığı enerji ile yeryüzündeki sular sürekli bir döngü içerisinde bulunurlar. Bu döngüye 'hidrolojik çevrim' adı verilir. İnsanlar yaşamsal ve ekonomik ihtiyaçları için suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu sırada suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek 'su kirliliği' olgusunu ortaya çıkarırlar (13).

Kirleticiler, kimyasal yapıları ile doğada parçalanabilme ve bozunma özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

- *Patojenler
- *Organik maddeler
- *Azot ve fosfor
- *Ağır metaller
- *Yapay organik kimyasal maddeler
- *Yağlar ve benzeri maddeler
- *Sentetik deterjanlar
- *Atık ısı
- *İnorganik tuzlar
- *Askıdaki katı maddeler

Bu unsurların alıcı su ortamlarında yaptıkları etkilerin belirlenebilmesi için su kalitesini tanımlayan bir dizi fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik parametre kullanılır. Bu parametreler atık

suların ve alıcı ortamların birim hacimlerinde bulunan safsızlık miktarlarını genellikle konsantrasyon birimleriyle (mg/L) ifade ederler.

Su kalitesini tanımlayan fiziksel parametrelere örnek olarak renk, koku, sıcaklık, toplam katı madde, yağ ve gres verilebilir.

Su kalitesinin belirlenmesi açısından önem taşıyan inorganik parametrelerin başlıcaları tuzluluk, sertlik, pH, demir, mangan, klorür, sülfat, sülfür, ağır metaller, (civa, kurşun, krom, bakır, kadmiyum, çinko), azot bileşikleri (organik azot, amonyak, nitrat, nitrit) ve fosfor konsantrasyonlarıdır. Tuzluluk ve klorür iyonu konsantrasyonu, suda bulunan çözünmüş tuz konsantrasyonunu belirler. Sularda bulunan iki değerlikli metal iyonları (özellikle kalsiyum ve magnezyum) sertliğe neden olur. Azot ve fosfor nütriyent (besi) maddeleridir.

Suların bakteriyolojik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan parametreler; koliformlar, fekal koliformlar, spesifik patojenler ve virüslerdir. Spesifik patojenlerin ve virüslerin bugün yaygın olarak mevcut laboratuvar imkanlarıyla rutin bir biçimde analizlenmesi çok güç ve zaman alıcı olacağından, bunların yerine genellikle 'indikatör organizma' olarak toplam ve fekal koliformların analizlenmesi yeterli görülür (14).

7.1.Kirleticilerin Su Ortamına Etkileri

Sulara, özellikle insan ve hayvan dışkılarıyla karışan patojen mikroorganizma ve virüsler önemli bir sağlık riskini oluşturur. Bu nedenle, insan ve hayvan dışkıları içeren ve önemli bir sağlık riski oluşturan atık suların akarsu, göl veya seyreltme potansiyeli düşük olan koy ve körfezler gibi alıcı ortamlara verilmesinden önce uygun bir arıtım ve dezenfeksiyon işlemi yapılması gerekir.

Atık suların içerdikleri organik unsurlar, alıcı ortamlarda bakteriler aracılığı ile ayrıştırılırlar. Bu ayrıştırma başlangıçta aerobik (oksijenli) şartlarda oluşur, sudaki çözünmüş oksijen, bakterilerin metabolik faaliyetleri için tüketilir. Tüketilen oksijen, atmosferle su arasındaki ara kesitte gerçekleşen gaz transferi ile yeniden kazanılır ve doğal arıtma olarak adlandırılan bu döngü kararlı halde sürer (14).

Doğal arıtmayı gerçekleştiren canlı türleri, bunlar arasındaki etkileşimler ve organik maddenin parçalanması sırasında oluşan biyokimyasal reaksiyonlar çok karmaşık yapıya sahiptir. Doğal aerobik parçalanma sırasında gerçekleşen olaylar şu şekilde gösterilebilir.

Organik maddeler + Oksijen → Karbondioksit (CO₂) + Su (H₂O) + Diğer Stabil Ürünler (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻)

Aerobik ayrışma devam edebildiği sürece, çevresel açıdan organik maddeler bir sorun teşkil etmemektedir. Çünkü reaksiyon son ürünleri su kirliliğine neden olmamaktadır.

Yukarıdaki dengeye sahip bir alıcı ortama verilen organik madde yükünün hızla artması durumunda ise, aşırı miktarda oksijen tüketimi olacağından sudaki çözünmüş oksijen

konsantrasyonu canlı yaşamı için gerekli sınır değerinin altına düşebilir. Balık yaşamı için sınır oksijen konsantrasyonu 4 mg/L dir.

Sulardaki oksijen tüketim hızı, oksijen kazanma hızından çok daha yüksek ise, çözülmüş oksijen konsantrasyonu 0 mg/L'ye kadar düşer. Bu durumda tüm aerobik yaşam durur. Bunların yerini oksijensiz ortamda yaşayabilen anaerobik mikroorganizmalar alır. Anaerobik mikroorganizmalar da sularda bulunan organik maddeyi tüketirler.

Organik Maddeler → Karbondioksit (CO₂) + Metan (CH₄) + Diğer yarı stabil ürünler (NH₃, H₂S, Merkaptanlar)

Anaerobik biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda, amonyak, metan ve hidrojen sülfür gibi yarı stabil son ürünler açığa çıkar. Özellikle hidrojen sülfür (çürük yumurtaya benzer kokusu ile) anaerobik ayrışmanın en belirgin göstergesidir. Bu tür su ortamlarında balık ve diğer yüksek su canlılarının yaşaması mümkün olmadığı gibi oksijensiz sular içme ve kullanma suyu temini gibi kullanımlara da uygun değildir (1,6).

Kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmesi sonucunda ortaya çıkan en önemli sorunlardan biri de ötrifikasyondur. Sulara bakterilerin dengeli bir biçimde yaşayıp gelişmeleri için gerekli olandan çok miktarda besin maddesi (azot ve fosfor) gelirse, aşırı besin maddesi sudaki biyolojik yaşam için gübreleme etkisi yapar ve bu durumda su fotosentez ile organik madde üretimi ve özellikle alg (mikroskobik su bitkileri) üremesini hızlandırır. Bu aşırı beslenme ve üretim artışı durumuna 'ötrifikasyon' adı verilir. Fotosentezle alıcı su ortamlarında organik madde üremesi aşağıdaki basitleştirilmiş denklemle ifade edilebilir (6).

Karbondioksit + Su + Nutrient Maddeler → Canlı Madde + Oksijen

Bu reaksiyon sadece güneş ışığı altında gerçekleşir. Suya dışarıdan organik madde verilmemiş olsa bile, kendiliğinden alıcı ortamda üreyen organik madde, önce aerobik daha sonra da oksijenin azalması sonucunda anaerobik döngüleri başlatır. Fotosentez reaksiyonunda açığa çıkan oksijen, anaerobik duruma geçişi sadece yavaşlatır, önlemez. Çünkü gece saatlerinde fotosentez ve oksijen üretimi durduğundan, algler solunumla sudaki oksijeni tüketmeye başlar, bu saatlerde suda bulunan oksijen miktarı hızla azalır. Sularda ötrifikasyona neden olan azot ve fosforun ana kaynağı evsel atık sular ve tarımsal arazilerden gelen drenaj sularıdır. Sentetik deterjanların giderek daha yaygın bir biçimde kullanımı bunların içerdiği fosfor nedeniyle alıcı su ortamlarındaki ötrifikasyonu hızlandırmaktadır(14).

Ötrifikasyonun neden olduğu problemler; alglerin hızlı çoğalması, göl tabanında organik maddelerin birikmesi, oksijen tüketilmesi ve balık ölümleri, bir çok yabancı bitkinin yetişmesi, koku ve tat meydana gelmesi, renklenme ve toksisitede artış olarak sıralanabilir (45).

Tablo 7.1. Doğal Sulardaki Kirlilik (14)

KAYNAK	Partikül Boyutuna Göre Sınıflandırma				
	Askıda Duran	Kolloidal	Çözünmüş		
			Moleküller	Pozitif iyonlar	Negatif iyonlar
Atmosfer	Tuzlar		Karbondioksit Kükürtdioksit Oksijen (O ₂) Azot (N ₂)	Hidrojen (H ⁺)	Bikarbonat (HCO ₃ ⁻) Sülfat (SO ₄ ²⁻)
Toprak Mineralleri ve Kayalar	Kum Kil Toprak Mineral parçacıkları		Karbondioksit (CO ₂)	Sodyum (Na ⁺) Potasyum (K ⁺) Kalsiyum Ca ²⁺ Magnezyum Mg ²⁺ Demir (Fe ²⁺) Mangan (Mn ²⁺)	Klorür (Cl ⁻) Florür (F ⁻) Sülfat (SO ₄ ²⁻) Karbonat CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻ Nitrat (NO ₃ ⁻) Çeşitli fosfatlar
Yaşayan Organizmalar ve Onların Bozunma Ürünleri	Algler İki atomlular Bakteriler Organik kirler Balık ve diğer organizmalar	Virüsler Organik renklendirici maddeler	CO ₂ O ₂ N ₂ H ₂ S CH ₄ Bazıları renk ve koku yapan organik atıklar	Hidrojen H ⁺ Sodyum Na ⁺ Amonyum NH ₄ ⁺	Klorür Cl ⁻ Bikarbonat HCO ₃ ⁻ Nitrat (NO ₃ ⁻)

Tablo 7.1'de doğal sulardaki askıda, çözünmüş ya da kolloidal haldeki iyonlar ve moleküller verilmiştir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller bulunur. Ağır metaller canlı yaşam üzerinde konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yaparlar. Özellikle kadmiyum, civa, kurşun ve krom gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bölgelerinden atılmadıkları için birikime neden olurlar ve bünyede belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir. Hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların yaşamı bile tehlikeye girebilir. Örneğin vücuttaki civa birikimi 25 mg'ı bulduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arasında görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları, parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg'ın üzerinde ise sağırılık, körlük, felç, ve ölüm ortaya çıkmaktadır (14).

Sularda bulunan kurşun kaynakları; benzin, kurşunlu su boruları, böcek ilaçları, kurşunlu boyalar, kurşunlu seramik sırlardır.

Öteki ağır metaller ve kaynakları kısaca şöyledir;

Civa kaynakları; endüstriyel atıklar, (klor-alkali fabrikalarında), ziraat ilaçları, kömür ve petroldür. Kadmiyum kaynakları; boya pigmentleri, tarım ilaçlarıdır. Arsenik kaynakları; doğal olarak toprakta bulunur, kömür, böcek ilaçları ve fosforlu gübrelerdir. Antimon; baskı metali, seramik, tekstildir. Selenyum; selenyum içeren topraklardan bitkilere geçer. Bakır; bakır fabrikalarından çevreye geçer.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan yapay ve organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanabilen bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı, canlı bünyelerinde yukarıda ağır metaller için anlatılanlara benzer şekilde birikime ve toksik etkiye neden olurken diğer bir kısmı ise canlı bölgede mutajen, teratojen ve kanserojen etkiler yapar.

Tarım yapılan arazilerde kullanılan tarım ilaçları genellikle çok dayanıklı olduklarından, ayrışmaları yıllarca sürebilir. Bunlar hem toprak kirlenmesine hem de dolaylı olarak su kaynaklarının önemli ölçüde kirlenmelerine neden olmaktadır. Endüstrilerden kaynaklanan yapay organik maddelerin kolay parçalanabilir cinsten olmaları halinde, bu tür maddeler sulardaki oksijen derişimini olumsuz bir biçimde etkilerler.

Yağlar ve benzeri maddeler su yüzeyini kaplayarak estetik açıdan olumsuz bir görüntü oluşturur. Yüzeyde oluşan bu yağ tabakası sulara atmosferden oksijen transferini büyük ölçüde engeller. Yağların kimyasal açıdan organik bileşikler olduğu hatırlanırsa, alıcı ortamlarda organik maddeler için belirtilen tüm olumsuz etkilerin, yağlar için de geçerli olduğu ortaya çıkar.

Endüstriyel ve evsel atık sular, inorganik tuzlar da içerirler. Alıcı ortamlarda tuz içeriğinin artışı yukarıda sayılan diğer kirlenmeye kıyasla daha az zararlı etkiler yapmakla beraber, yükselen tuz konsantrasyonları, suların içme ve kullanma suyu, ya da tarımsal sulama suyu olarak kullanım kalitelerini olumsuz yönde etkiler.

Su kirliliği kontrolünün etkin bir şekilde yapılabilmesi için, tüm sular kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmalı ve kirlilik sınırlarının belirlenmesi gereklidir. Günümüzde, şehirleşme ve endüstriyel gelişmenin sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirliliği önemli bir sorundur. Bu açıdan doğal su sistemlerindeki metallerin kimyasal konumlarının ve miktarlarının belirlenmesi daha da önem kazanmıştır. Sudaki organizmalar üzerinde metallerin toksik etkisinin belirlenmesi için, suda metallerin ölçümü bunların kirlenmeye etkileri hakkında bir temel oluşturabilir (14).

7.2. Gediz Nehri Hakkındaki Bilgiler

Türkiye yüzölçümünün % 2,3'üne sahip olan Gediz Havzası Batı Anadolu'da yer alan, 401 km uzunluğu ile, Büyük Menderes'ten sonra en büyük akarsu havzamızdır. 17110 km²

alana sahiptir (46). Gediz ilçesinin 26 km doğusunda yer alan Murat dağlarının yamaçlarından doğar. İlçenin 7 km kadar güneyinden geçer. Sonra kuzeyden Selendi, Kocaçay, Demirci ve Kum Çaylarını; güneyden de Alaşehir ve Nif Çaylarını alır. Gediz'e katılan öbür yan derelerin en önemlileri Kurşunlu, Tabak, Sart, Gencer, Yeniköy, Karaçalı, Irlamaz ve Keçili'dir.

Salihli-Manisa arasında Gediz Irmağına katılan yan dereler sulama açısından çok önemlidir. Dağlık kesimde doğan bu yan dereler hızla düşük yükseltili bu alana iner. Bu nedenle Gediz'in su düzeyinin artmasında olumlu etkileri vardır. Ama taşkınlara yol açarlar. Bu derelerce taşınan madde miktarı 1km^2 'de $150\text{-}200\text{ m}^3$ 'e ulaşmaktadır. Bu derelerin katılımıyla büyüyen Gediz ırmağı, Salihli, Manisa, Menemen Ovalarını geçtikten sonra Foça'da Çamaltı Tuzlası yakınlarında İzmir Körfezi'ne dökülmektedir.

Havzada ortalama yağış 639 mm/yıl , ortalama akış $1,81\text{ milyar m}^3/\text{yıl}$ (106 mm/yıl) mertebesindedir. Gediz Nehri Manisa ağında 1962 yılından bu yana ölçülen en küçük debi $3,8\text{ m}^3/\text{sn}$, ortalama debi $60,48\text{ m}^3/\text{sn}$, azami debi ise $812\text{ m}^3/\text{sn}$ 'dir. Havzada sulanabilir alan $2,82.10^6$ dekadır (47).

Yukarı Gediz Havzası, Demirköprü Barajı'nın üst kesiminde kalmaktadır. Gediz Havzası'nın kuzeyinde yer alan Demirci Çayı, Kumçay, Meder Çayı gibi önemli yan derelerden sulama, Sarmaçay, Sidelçayı ve Meder Çayı gibi yan derelerden içme suyu temini ve enerji üretimi amacıyla yararlanılmaktadır. Gediz Havzası'nın güneyinde yer alan başlıca dereler Alaşehir Çayı ve Nif Çayı olarak sıralanabilir. Demirköprü Barajı ile Muradiye arasında yer alan Orta Gediz Havzasında büyük sulama alanları bulunmaktadır. Gediz Havza'sının, Muradiye boğazından Ege Denizi (İzmir Körfezi) kıyılarına kadar olan alt bölümü "Aşağı Gediz Havzası" olarak bilinmektedir (14).

Gediz nehrine bir çok sanayi atığı karışmaktadır. Organize sanayi çalışmaları devam eden Manisa deri sanayi atıkları da doğrudan Gediz nehrine ulaşmaktadır. Bu nedenle Gediz nehrinde deri tabaklamada kullanılan krom atıklarına rastlanmaktadır.

Gediz nehrinde yapılan ağır metal analizleri çalışmasında aylara göre krom değişiminin tablodaki gibi olduğu bulunmuştur.

Tablo 7.2. Aylara göre krom konsantrasyonu değişimi(1998) (14)

AYLAR,No:	NİF ÇAYI (mg/L) ±% 0,9	İSTANBUL KÖPRÜSÜ (mg/L) % ±0,9	KARAÇAY (mg/L) ±% 0,9	MURADIYE KÖPRÜSÜ (mg/L) ±% 0,9	MENEMEN YOLU (mg/L) ±% 0,9
OCAK,1	0,020	0,040	0,040	0,050	0,050
NİSAN,2	0,042	0,010	0,040	0,020	0,050
MAYIS,3	0,020	0,019	0,058	0,035	0,011
HAZİRAN,4	0,010	SPT	0,060	0,020	0,010
TEMMUZ,5	0,020	0,015	0,050	0,040	0,090
AĞUSTOS,6	0,010	0,010	0,020	0,030	0,010
EYLÜL,7	0,015	0,030	0,030	0,020	0,010
EKİM,8	0,019	0,022	0,020	0,016	0,010
KASIM,9	0,015	0,010	0,040	0,020	0,020
ARALIK,10	0,019	0,013	0,047	0,090	0,040

7.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Canlı bünyesine girerek ona zarar veren metallere toksik metaller denir. Bu metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer.

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda oluşur. Bu sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme şehir endüstriyel ve zirai atıklarından ileri geldiği gibi, herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanabilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere taşınır.

Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştırıldığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yer altı sularına karışabilir. Bu nedenle bazen yer altı suları da, çeşitli toksik metaller içerebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. ABD'deki sularda bulunan toksik kromun şehir sularında izin verilen sınırları: asgari; 1µg/L, azami; 112 µg/L, ortalama; 9,7 µg/L, izin verilen sınır değeri; 50 µg/L şeklindedir (14).

Ağır metallerin toksisitesi pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık ve diğer maddeler gibi faktörlere bağlı olarak su canlılarını etkiler (48).

Tablo 7.3. de ağır metallerin kullanıldıkları endüstri dalları, Tablo 7.4. İzmir Körfezine gelen ağır metal yükleri, Tablo 7.5. de ise ağır metallerin nehirlerdeki doğal konsantrasyonu özetlenmiştir.

Tablo 7.3. Bazı ağır metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları (49).

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Karton,Kağıt ve Selüloz Sanayi		+	+		+		+	+	+	+
Organik Kimyasallar,Petrokimya	+	+		+	+		+		+	+
Alkaliiler,Klor,İnorganik Kimyasal	+	+		+	+		+		+	+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafineleri	+	+	+	+			+	+	+	+
Demir Çelik Dökümhaneleri	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Demir Çelik Dışındaki Metal Sanayi	+	+	+		+		+		+	+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplamasında	+	+	+		+			+		
Cam Çimento ve Asbest Üretiminde		+								
Tekstil sanayi		+								
Deri Tabaklanması		+								
Buhar Gücüyle Çalışan		+								

Tablo 7.4. ÇED,1992'ye göre İzmir Körfezine Gelen Ağır Metal Yükleri (50).

PARAMETRE	KİRLİLİK YÜKÜ (kg/ay)
Cr	552
Pb	200
Cd	1,7
Zn	480
Cu	90
Hg	5,8

Tablo 7.5. Ağır Metallerin Nehirlerdeki Doğal Konsantrasyonları (51).

Ağır metaller	Nehirlerdeki Konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
Li	12
B	10
Al	50
Ti	10
V	1
Cr	1
Mn	7
Fe	40
Co	0,2
Ni	0,3
Cu	5
Zn	20
As	2
Se	0,2
Br	20
Cd	0,02
Hg	0,007
Pb	3

Sularda ağır metal kirliliği varlığını araştırmak için bir çok çalışma yapılmıştır. Örneğin; Chennap Nehri nin balık, su ve sedimenti analizinde metal kirlilik durumu incelenmiş, bu çalışmada endüstri bölgesi dışında üç yerden alınan örneklerde Mg, Ca, K, Na, Hg, Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd, As, Ag miktarlarına göre kirlilik değerlendirilmiştir. Atık sularda kontrolsüz endüstriyel etkiler ve antropojenik aktiviteler nedeniyle yüksek metal konsantrasyonuna rastlanmıştır (52).

Carinthia nehrinden toplanan sediment örnekleri Zn, Cd, Pb, Cu, Cr ve Ni gibi ağır metal içeriği bakımından araştırılmış, özellikle endüstriyel atıklardan gelen Pb, Zn son derece yüksek oranda bulunmuştur (53).

Kurşun kirliliğini gidermek için Kula volkaniti kullanılmış ve böylece kirliliğin azaltılabileceği görülmüştür (54).

1982 anayasasının 56. Maddesinde belirtilen "sağlıklı bir çevrede yaşama hakkı" ve bu hakkı sağlayacak düzenlemeleri devletin yapma mecburiyeti, ilk defa 2872 sayılı ve 11 Ağustos 1983 tarihli Çevre Kanunu ile yasal bir hak haline getirilmiştir.

2872 sayılı çevre kanununun 8, 9, 11, 12 ve 13, maddeleri uyarınca 11.08.1983 tarihinde hazırlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" 4 Eylül 1988'de Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir.

(Resmi Gazete, 28 Şubat 1990, Sayı:20447)

Su Kirlenmesi İle İlgili yasaklar ;

1. 1380 Sayılı kanunun 20. Su Ürünleri Yönetmeliğinin 11. Maddesinde belirtildiği üzere, su ürünleri veya bunları istihlak edenlerin veya kullananların sağlığına, yahut istihsal vasıtalarına, malzeme, teçhizat alet ve edevata zarar veren maddelerin iç sulara ve denizlerdeki istihsal yerlerine veya civarlarına dökülmesi veya dökülecek şekilde tesisat yapılması yasaktır.

2.Su kirliliğini tespit amacıyla uygulaması yapılan, Su Ürünleri Yönetmeliğinin 11. Maddesine bağlı Ek-5 sayılı listede yer alan alıcı ortam kriterlerinin yanısıra, kontrollerde, kirlenici kaynakların birbirlerinden kolaylıkla ayırımlarını sağlamak ve deşarj işlemi bir esasa bağlamak üzere, aşağıda belirtilen atık su deşarj kriterleri geliştirilmiştir (14).

Tablo 7.6. Sulara Boşaltılacak Atıklar için Ağır Metal Deşarj Kriterleri (14)

PARAMETRELER	ÜST SINIRLAR (mg/L)
Civa	0,01
Kadmiyum	0,05
Kurşun	0,5
Arsenik	0,5
Krom	0,5
Bakır	0,5
Nikel	0,5
Çinko	2,0
pH değeri	5-9

Tablo 7.7. Atık suların, atık su altyapı tesislerine ağır metal deşarjında öngörülen atık su standartları(14)

PARAMETRE	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Arsenik (mg/L)	3	10
Toplam Siyanür (mg/L)	10	10
Toplam Kurşun(mg/L)	3	3
Toplam Kadmiyum (mg/L)	2	2
Toplam Krom (mg/L)	5	5
Toplam Civa (mg/L)	0,2	0,2
Toplam Bakır (mg/L)	2	2
Toplam Nikel (mg/L)	5	5
Toplam Çinko (mg/L)	10	10
Toplam Kalay (mg/L)	5	5
Toplam Gümüş (mg/L)	5	5

Su kalitesi kriterleri, sularda bulunabilecek çeşitli kirlenici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi konsantrasyonlarda ve hangi koşullar altında ne gibi zararların oluşabileceğini belirleyen ölçülerdir.

Tablo 7.8. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri
Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A.Genel ve İnorganik Kimyasal Parametreler				
1.Sıcaklık (°C)	<25	<25	<30	>30
2.pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5	<6 ;>9
3.Çözünmüş Oksijen (mg/L) ^(a)	8	6	3	<3
4.Oksijen Doygunluğu (%) ^(a)	90	70	40	<40
5.Klorür İyonu (mg/L)	25	200	400 ^(b)	>400
6.Sülfat İyonu (mg SO ₄ ²⁻ /L)	200	200	400	>400
7.Amonyum Azotu (mgNH ₄ ⁺ -N/L)	0.2 ^(c)	1 ^(c)	2 ^(c)	>2
8.Nitrit Azotu (mg NO ₂ -N/L)	0.002	0.001	0.05	>0.05
9.Nitrat Azotu (mg NO ₃ -N/L)	5	10	20	>20
10.Toplam Fosfor (mg PO ₄ ³⁻ -P/L)	0.02	0.016	0.65	>0.65>5
11.Toplam Çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	000
12.Renk (Pt.Co birimi)	2	50	300	>300
13. Sodyum (mg.Na ⁺ /L)	125	125	250	>250
B.İnorganik Kirlenme Parametreleri^(d)				
1.Civa (µg/L)	0.1	0.5	2	>2
2.Kadmiyum (µg/L)	3	5	10	>10
3.Kurşun (µg/L)	10	20	50	>50
4.Arsenik (µg/L)	20	50	100	>100
5.Bakır(µg/L)	20	50	200	>200
6.Krom(toplam) (µg/L)	20	50	200	>200
7.Krom(+6) (µg/L)	öka ^(e)	20	50	>50
8.Kobalt(µg/L)	10	20	200	>200
9.Nikel(µg/L)	20	50	200	>200
10.Çinko(µg/L)	200	500	2000	>2000
11.Siyanür toplam (µg/L)	10	50	100	>100
12.Florür(µg/L)	1000	1500	2000	>2000
13.Serbest Klor(µg/L)	10	10	50	>50
14.Sülfür(µg/L)	2	2	10	>10
15.Demir(µg/L)	300	1000	5000	>5000
16.Mangan(µg/L)	100	500	3000	>3000
17.Bor(µg/L)	1000 ^(e)	1000 ^(e)	1000 ^(e)	>1000
18.Selenyum(µg/L)	10	10	20	>20
19.Baryum(µg/L)	1000	2000	2000	>2000
20.Alüminyum(mg/L)	0.3	0.3	1	>1
21.Radyoaktivite(pC/L)				
Alfa Aktivitesi	1	10	10	>10
Beta Aktivitesi	10	100	100	>100
(a) Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.				
(b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.				
(c) PH değerine bağlı olarak serbest amonyum konsantrasyonu 0.02 ve 0.1 mg N/L değerlerini geçmemelidir.				
(d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.				
(e) Öka: Ölçülemeyecek kadar az				

8. KULA VOLKANİTİ

Manisa-Kula yöresinde yer alan volkanik yapıların çalışmamızda adsorban madde olarak kullanılması nedeniyle bu bölümde Kula volkaniti ile ilgili bilgi verilecektir.

Kula yöresi milattan önceki zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmiş, bu yöreyi 2000 yıl kadar önce dolaşan ünlü Yunanlı tarihçi Staraban Kula bölgesindeki volkanları "Kotakekaumene" (yanık ülke) adını vermiştir(55). Halk tarafından da bu bölgeye günümüzde "Yanık Dağ"denilmektedir.

Anadolu da genç volkanik kayaların kapsadığı alan çok geniştir. Bu bölgelerden özellikle Batı Anadolu daki volkanik kayalardan daha iyi korunmuşlardır. Bu bölgede yer alan Kula volkanitleri çok ilginç ve yeni olup, bazı kesimleri aktif volkan görünümündedir (56).

Kula çevresinden Adala ve Demirköprü barajına kadar uzunluğu yaklaşık 36, genişliği 14 km yi bulan yörede volkanik kaynaklı şekiller yer alır. Yöredeki volkanik tipler volkan konileri, patlama çukurları ve kuleler olarak üç grupta toplanır (57).

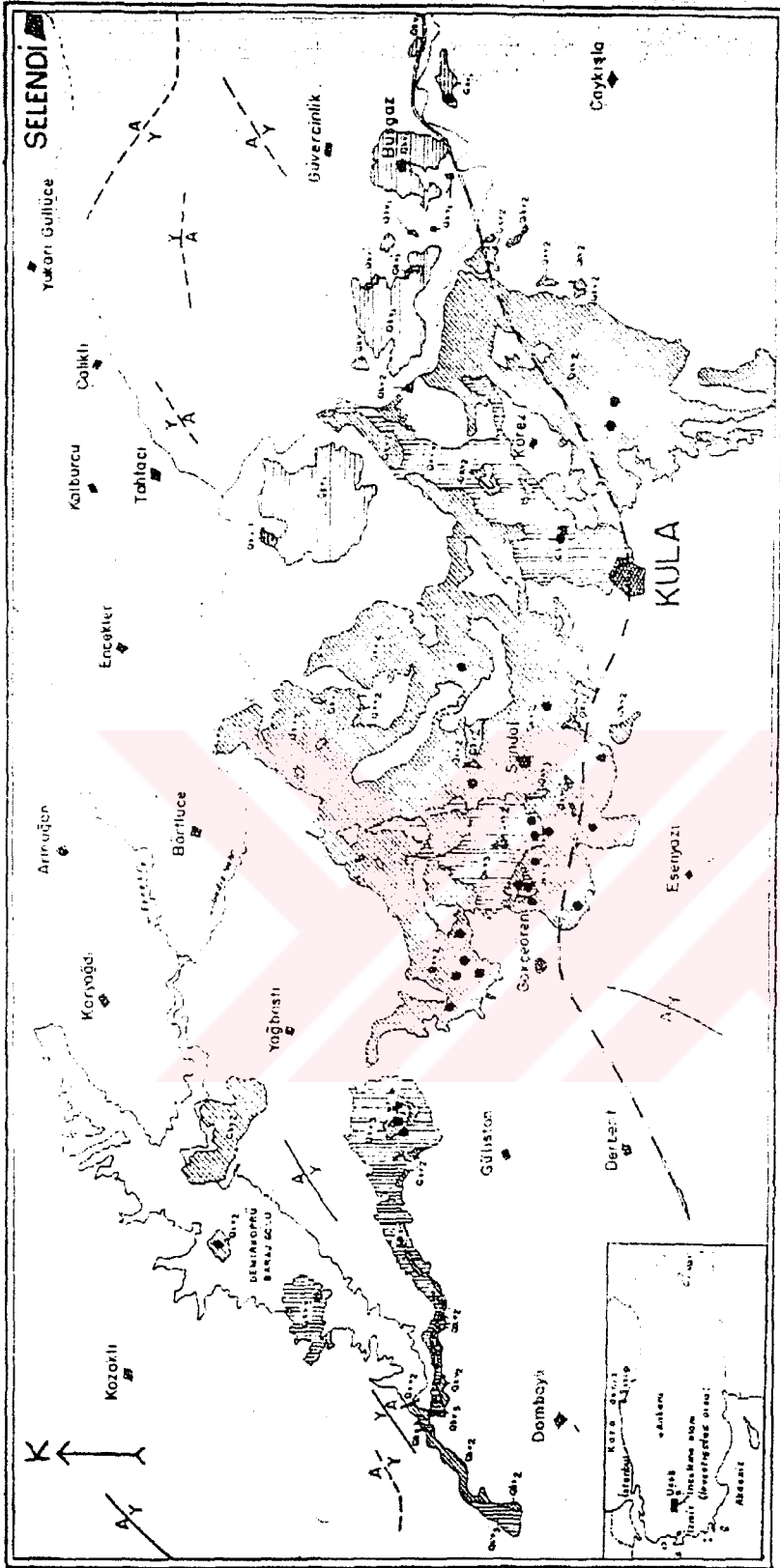
Bazik karakterde olan bu bazalt kayalar ilk defa 1894 yılında Washington tarafından incelenmiş ve kuloit olarak adlandırılmıştır. Bu bölgedeki volkanitler üç ayrı evrede oluşmuştur. Kula ve yöresinde oluşan lav kalıntıları en genç ve 3. evrede oluşanlardır. Petrografik açıdan her üç evrede oluşan lavlar arasında fazla farklılık yoktur. Plajjoklas, ojit, olivin ve volkanik camdan oluşan hamur maddesi içinde olivin, ojit, hornblend nefelin, lösit, plajjoklas fenokristalleri ve toprak mineralleri görülür (56).

Şekil 8.1'de Kula volkanitinin haritası verilmektedir.

Coombes ve Wilkinson tarafından nefelin trakiandezit olarak sınıflandırılmıştır (58).

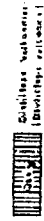
Kula Volkanitinin yaş belirlemeleri K/Ar yöntemiyle yapılan radyometrik yaş belirlemelerinde 1,7 milyon 25000 yıl arasındaki değerlerde olduğu saptanmıştır (Ercan ve Arkadaşları, 1985). Selendi Volkanitlerinde en yeni yaş ise 100.000-200.000 yıl arasındadır.

Kula ilçe merkezinden başlayarak, Demirköprü Barajına kadar uzanan bu volkanit denizden 600-700 m yükseklikte bir yayla üzerindedir. Bu yayla; kuzeyde Gediz Nehri ve güneyde Alaşehir-Salihli grabeni ile sınırlanmıştır. Bu volkan konileri KB-GD yönünde irili ufaklı bir şekilde dizilmektedirler. Volkan lavları ve curufları üzerinde bol miktarda "hornitos"lar bulunur. Yer yer lav tünelleri izlenmektedir. Tüm volkanlar "maor" tipi volkanlardır. Volkan konileri "sinder" ve "spatter" tiptedirler ve yaşları ile aşınma dereceleri bakımından farklılıklar gösterirler. Özellikle yaşlı konilerde kraterler daha iri olup daha genç konilerdeki kraterler alana göre daha küçüktür. Konileri lav, kapileli, curuf ve çeşitli irilikteki volkan bombaları gibi proklastikler (tefra) oluşturmaktadır. Sayıları 70 civarında olan bu volkan konilerin çevresinde, çıkardıkları siyah ve kahverengi renkli bazaltik lav akıntıları görülmektedir. Bu renk farklılığı volkanın yaşı ile ilgilidir. En genç koniler güncel koni görünümündedir ve halk bunları "divlit"



Şekil 8.1. Kula volkanitleri

AÇIKLAMALAR (Explanations)



Shield Volcanoes
(Düdüklü volkanlar)



Cinder Cones
(Ergileme volkanları)



Basaltic Vents
(Bazaltik ventler)

Scale: 1:50,000
(1 cm = 500 m)

Map: 1:50,000
(1 cm = 500 m)

Scale: 1:50,000
(1 cm = 500 m)

adını vermektedir (58). Kula Volkanitlerinin üç ayrı evrede etkin oldukları saptanmış, bunlar: Burgaz Volkanitleri, Elekçitepe Volkanitleri ve Divlitempe Volkanitleri olarak adlandırılmışlardır (Ercan, 1981).

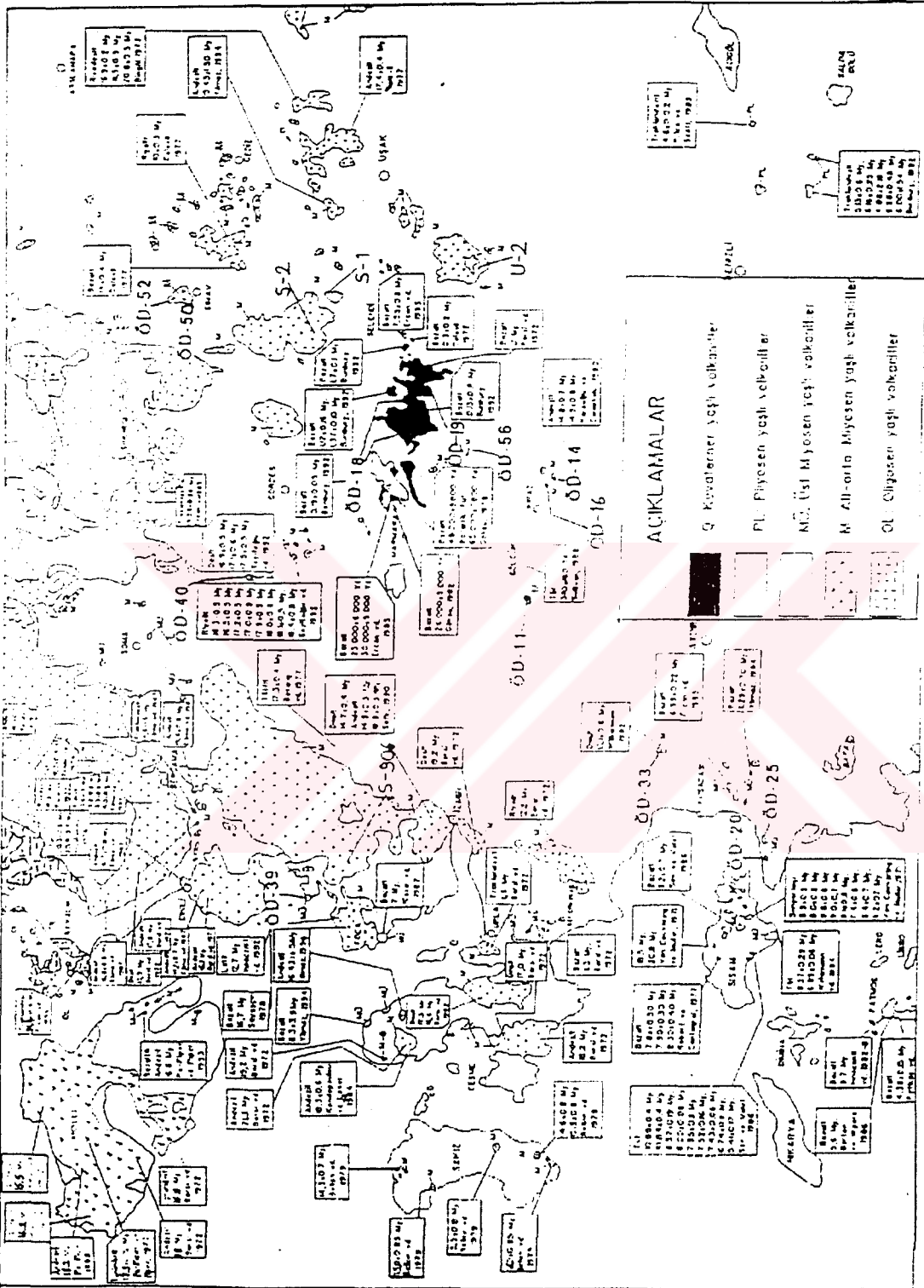
Burgaz Volkanitleri saptanan ilk evredir. Daha genç olan ikinci ve üçüncü evre lavlarından daha yüksektedirler. Fakat volkan konileri zamanın etkisiyle bozulmuş ve şeklini yitirmiştir. Lavlar genellikle 30-40 m yükseklikteki platolar oluştururlar. Burgaz Volkanitleri üzerine Borsi ve diğerleri tarafından 1972 de K/Ar yöntemi ile yapılan radyometrik yaş belirlemeleri sonucu 1,1 milyar yıllık yaşta olduğu bulunmuştur. Plato-bazaltları şeklinde tepeler görünümündeki Burgaz Volkanitleri lavları altındaki pliyosen yaşlı çökeller, lavların ısı ile pişerek 2-3 m kalınlığındaki kızıl bir renk oluşturmuştur (50,60).

Kula Volkanitlerinin ikinci evresi olan Elekçitepe Volkanitleri olasılıkla 200 ile 300 bin yıllık olup, koniler ve kraterler daha az aşınmıştır. Volkanik ürünler bu alanda geniş yer kaplar. Bu ikinci evre volkanizmasının ilk evreye göre daha şiddetli patlama olduğunu daha geniş çevreye yayılan lavlardan anlaşılmıştır. Bu evre boyunca yeryüzüne 2.6 km³lük volkanik ürün çıktığı ileri sürülmüştür (58).

Üçüncü ve en yeni evresini oluşturan Divlitempe volkanitlerine ilişkin volkan konileri, kraterler ve lav akıntıları tamamen güncel görünümündedir. Vadi içlerinde eski alüvyonlar üzerinde akarak kilometrelerce ilerlemişlerdir. Üzerlerinde bitki örtüsü bile yoktur. sert ve sivri şeklienden dolayı halk diğer eski volkanitlerden ayırt etmek için "Divlit" olarak isimlendirmiştir (61). Lavlar ve curuflar yaklaşık 60 km² lik bir alan kaplar. Lavlar koyu siyah renklidir. Bu lavlar, lav şelaleleri oluşturarak vadileri aşmışlardır ve aktıkları vadilerin bütün girintilerine dolmuştur. Lav akıntıları içinde biriken gazlar lav yüzeyinde kabartılara neden olmuştur ve gazlarını kaybederek katılaşmış ve lavların içinde küçük tüneller oluşturmuştur. İlkel insanlar, binlerce yıl önce bu kraterleri kullanarak içlerinde yaşamışlardır (62).

Demirköprü Barajı yakınlarında yine bu evreye ait bazaltik tüfler üzerinde ilkel insanlardan kalma "Ayak izleri" kalmıştır. Bu izler korunarak zamanımıza kadar ulaşmıştır. Bu ayak izleri, dünyadaki dördüncü buluntu olup çok önemlidir. Araştırmalara göre 12 bin yıllıktır (58). Bu ayak izinin bulunduğu bölge Demirköprü barajı yanında, Köprübaşı-Salihli yolu kenarında yer almaktadır.

Ercan ve arkadaşlarının 1992 yılında yaptığı araştırmalarda Batı Anadolu'daki Tersiyer ve Kvarterner Volkanik kayaçların dağılımı Şekil.8.2'de gösterilmiştir.



Şekil.8.2. Batı Anadolu'daki Tersiyer ve Kuvaterner Yaşlı Volkanik Kayaçların Dağılımı (Ercan,1992 MTA).

Üç ayrı yöreden alınan volkanit örneklerinin bileşeni Tablo 8.1 de verilmiştir. Bu malzemenin rezervinin 350 000 000 m³ olduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 8.1. Kula Volkanitinin Kimyasal Bileşimi (%) (56)

Bileşen	Kula (Gediz vadisi)	Develitepe	Kaplantepe (Divit)
SiO ₂	45,88	47,07	47,32
Al ₂ O ₃	16,53	17,80	17,78
Fe ₂ O ₃	2,87	2,98	2,41
FeO	5,47	4,85	5,08
MnO	0,16	0,16	0,15
MgO	6,90	5,57	5,79
CaO	9,73	8,62	8,62
Na ₂ O	5,97	6,05	5,73
K ₂ O	1,68	3,28	3,31
TiO ₂	2,17	2,11	1,99
P ₂ O ₅	1,13	0,97	0,83
Kızdırma kaybı	1,47	0,58	0,65

Bu bol bulunan malzeme inerttir ve kullanım alanı çok sınırlı kalmıştır. Bu çalışmada alkali bazik karakterdeki doğal Kula Volkaniti ağır metallerden olan kromun atık sulardan arıtılması amacıyla kullanılmıştır.

Volkanik kökenli küllerden oluşmuş toprakların genel özellikleri, bunların yüksek miktarda amorf kili içermeleridir. Kimyasal bileşimi oldukça geniş sınırlar arasında yer alan bu mineral tek bir mineral olmayıp mineral serileri halindedir ve Si-O-Si bağlarını içerir (61). Amorf yapılı olması nedeniyle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

9. DENEYSEL BÖLÜM

9.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Laboratuar deneylerinde kullanılan malzemeler analitik saflıkta olup, krom (III) klorürün 5.10^{-3} M lik standart stok çözeltileri hazırlanmış ve bidistile su ile seyreltilerek deney yapılmıştır.

Atık su arıtımı ile ilgili deneylerde atık su örnekleri deri üretiminde kromun kullanıldığı tabaklama aşamasının sonundan alınmış, Gediz nehri örnekleri ise Muradiye köprüsünden alınmıştır. Bu örnekler de bidistile su ile seyreltilmiştir.

9.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan Kula volkaniti kırıldıktan veya taş değirmeninde öğütüldükten sonra standart elekler (ASTM E-11) yardımı ile 800-600-400-200 ve <100 meshlik tanecik büyüklüklerine ayrılmıştır.

Eser elementin standart çözeltileri içindeki ve atık sulardaki analizleri için kuarts küvetler ile UV-vis spektrofotometresi (Jasco V-530) kullanıldı. UV-vis spektrofotometre cihazında 593 ve 425 nm dalga boylarında ölçüm yapılmıştır. Ayrıca deri üretimi atık suyu ve Gediz nehri örnekleri SMDE (Standart Mercury Dropping Electrot) çalışma elektrotu ile Metrohn 746 VA Trace Analyzer model polarografi cihazı ile analiz edilmiştir.

pH ölçümleri için Orion 720 A model pH metre ile kombine cam elektrot kullanılmıştır.

Batch (çalkalama) için Termal 120 G model manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

9.3. Kullanılan Materyalin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti öncelikle distile su içinde bekletilmiş ve daha sonra 105°C lik etüvde kurutulmuştur. Bu işlem sonrası volkanitler elle veya taş değirmeninde kırılarak standart elekler (ASTM E-11) ile farklı meshlere (800-600-400-200-<100) ayrılmıştır. Farklı meshlerdeki her birim ayrı ayrı farklı sıcaklıklarda (800°C , 600°C , 400°C , 200°C) kalsine edilmiştir. Ayrıca hiç kalsine edilmemiş materyallerde kullanılmıştır.

9.4. Kullanılan Metot

Bu çalışmada kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti üzerine adsorplanan Cr(III) miktarının tayini için "Batch (çalkalama)" metodu kullanılmıştır.

Deneylerden önce volkanitin kontaminasyonlarının uzaklaştırılması için 1mol/L HCl ile yıkandı. Daha sonra bol miktarda distile su ile yıkanarak 110°C etüvde yarım saat kurutuldu.

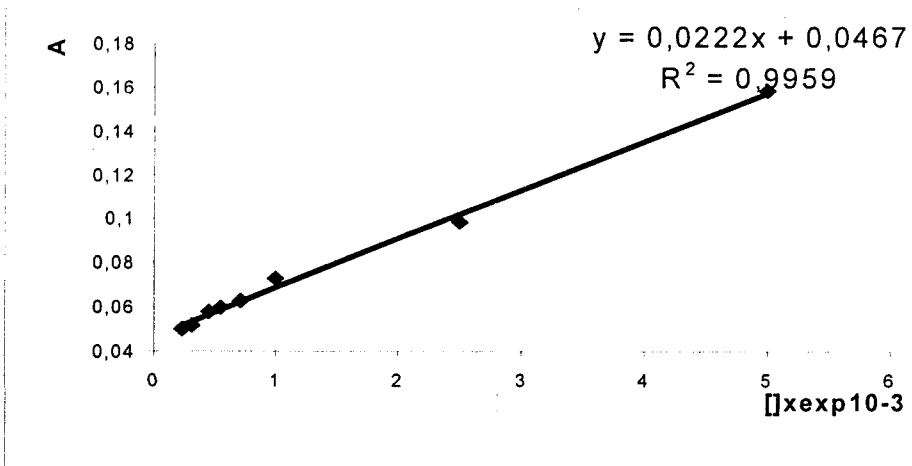
9.4.1. UV-vis Spektrofotometre İle Yapılan Deneyler

Laboratuar şartlarında oluşturulan suni Cr(III) kirliliği içeren çözeltilerde, 0,005 mol/L Cr(III) için Merc marka $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı.

Hazırlanan 0,005 mol/L Cr(III) içeren çözelti çeşitli oranlarda seyreltilmiş ve dalga boyu taraması sonucu tespit edilen 425 ve 593 nm dalga boylarında ölçüm yapılarak A (Adsorpsiyon)-C (Konsantrasyon) kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

Tablo 9.1. 425 nm de farklı konsantrasyonlara karşı okunan adsorpsiyon değerleri

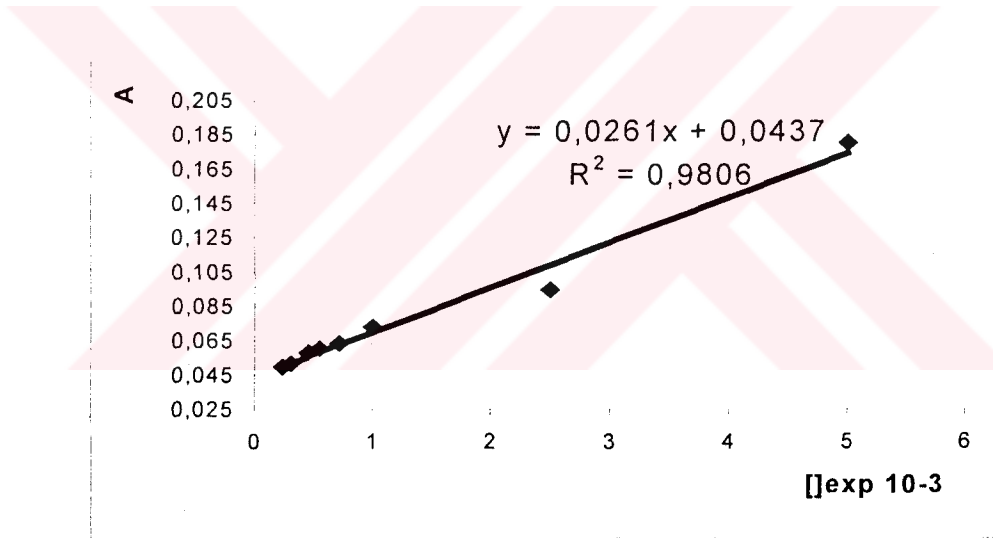
C(mol/L)	A (425 nm deki)
$5 \cdot 10^{-3}$	0,1586
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,0985
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0728
$7,14 \cdot 10^{-4}$	0,0628
$5,55 \cdot 10^{-4}$	0,0597
$4,54 \cdot 10^{-4}$	0,0578
$3,12 \cdot 10^{-4}$	0,0517
$2,38 \cdot 10^{-4}$	0,0500



Şekil 9.1. $5 \cdot 10^{-3}$ - $2,38 \cdot 10^{-4}$ M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ standart çözeltilerinin konsantrasyon adsorpsiyon kalibrasyon grafikleri

Tablo 9.2. 593 nm de farklı konsantrasyonlara karşı okunan adsorpsiyon değerleri

C(mol/L)	A (593 nm deki)
5.10^{-3}	0,1800
$2,5.10^{-3}$	0,0948
1.10^{-3}	0,0730
$7,14.10^{-4}$	0,0630
$5,55.10^{-4}$	0,0600
$4,54.10^{-4}$	0,0580
$3,12.10^{-4}$	0,0520
$2,38.10^{-4}$	0,0500

**Şekil 9.2.** 5.10^{-3} - $2.38.10^{-4}$ M $\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ standart çözeltilerinin konsantrasyon adsorpsiyon kalibrasyon grafikleri

Hazırlanan $0,005$ mol/L Cr(III) içeren çözeltilerden 100mL alınıp, içine 5 , 10 , 15 , 20 ve 30 g farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve farklı meshlerdeki materyaller katılmıştır. Farklı ağırlıklarla yapılan deneyler sonucuna göre 30g lık materyalle deneylere devam edilmiştir.

Başlangıç pH ı ölçülerek 300rpm hızında manyetik karıştırıcıda devamlı karıştırılarak belirli zamanlarda (2, 4, 6, 8 ve 24 saat) numune alınmıştır. Numuneler alınıp hemen santrifüjlenerek tekrar pHı ölçülmüştür. Başlangıç ve son pH arasında fark olmadığı görülmüştür. Buradaki pH 3,8- 4 aralığındadır. Bu çalışmada farklı pH aralıklarında adsorbans ölçülmemiştir. Çalışma pH ı olarak 3,8-4 aralığı seçilmiştir. Çünkü Cr(III) gerek standartta gerekse deri üretiminden alınan örneklerde pH 4 den yukarı çıktığında çökmektedir. Ayrıca deri sanayinin tabaklama aşamasında oluşan atık suyun pH ı 3,8-4 civarındadır. Verimliliği arttırmak için çalışmalar bu pH aralığında yapılmıştır.

Alınan numunelerin kuarts küvetler kullanılarak UV-vis spektrofotometrede absorbanları ölçülmüştür. Ölçülen numunelerin absorban değerleri kalibrasyon grafikleri ile karşılaştırılarak kalan konsantrasyonlar bulunur.

5, 10, 15, 20 ve 30 g materyalle yapılan deneylerde 2 saat sonunda numune alınmıştır. UV-vis ölçümlerinden sonra kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak adsorpsiyon ve % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve Adsorban Miktarı - % Adsorpsiyon grafikleri çizilmiştir.

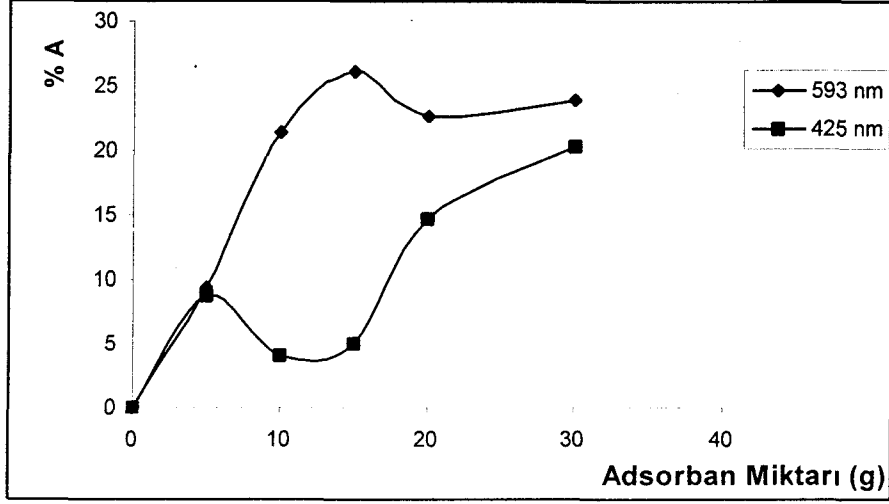
Laboratuar koşullarında oluşturulan krom kirliliği içeren suların Kula volkanitinde tutulduktan sonra elde edilen materyal miktarına karşı adsorpsiyon ve adsorpsiyon yüzdesi değerleri tabloları ve Materyal miktarı(g)- % Adsorpsiyon grafikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 9.3-9.18, Şekil 9.3-9.18).

Tablo 9.3. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Materyal miktarı(g)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
5	0,1623	9,83	0,1447	8,76
10	0,1416	21,33	0,1522	4,03
15	0,1329	26,16	0,1506	5,04
20	0,1392	22,67	0,1354	14,63
30	0,1371	23,83	0,1265	20,24

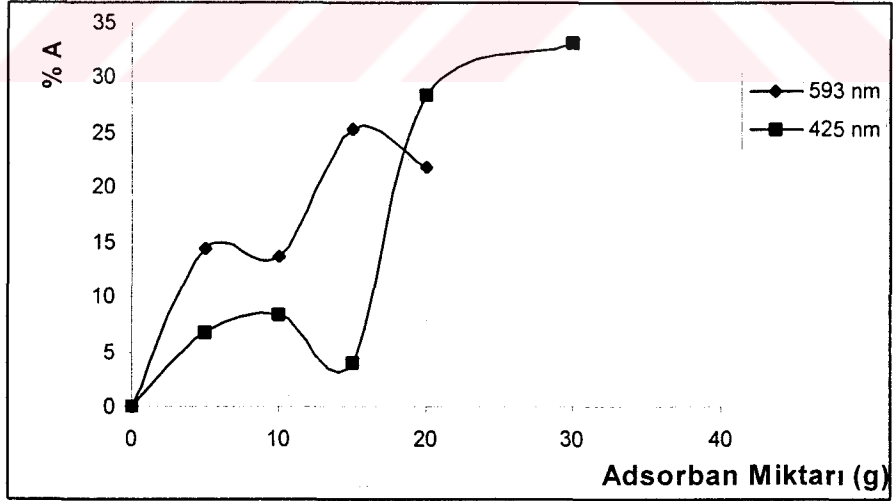
Tablo 9.4. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Adsorban miktarı(g)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
5	0,1541	14,38	0,1480	6,68
10	0,1553	13,72	0,1454	8,32
15	0,1344	25,33	0,1522	4,03
20	0,1405	21,94	0,1134	28,50
30	-	-	0,1060	33,16



Şekil 9.3. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.3'de 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin laboratuvar şartlarında miktara bağlı % krom adsorpsiyonu görülmektedir. En iyi adsorban miktarı 30 g'dır.



Şekil 9.4. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi

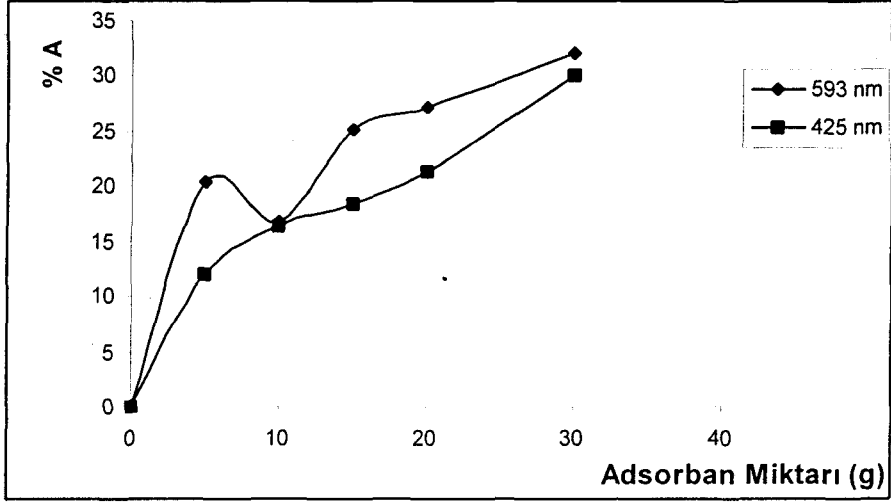
Şekil 9.4'de 30 g'lık adsorbanın daha fazla adsorbsiyon yaptığı görülmektedir.

Tablo 9.5. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Adsorban miktarı(g)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
5	0,1432	20,44	0,1396	11,98
10	0,1498	16,77	0,1327	16,33
15	0,1348	25,11	0,1293	18,48
20	0,1312	27,11	0,1248	21,31
30	0,1221	32,13	0,1106	30,26

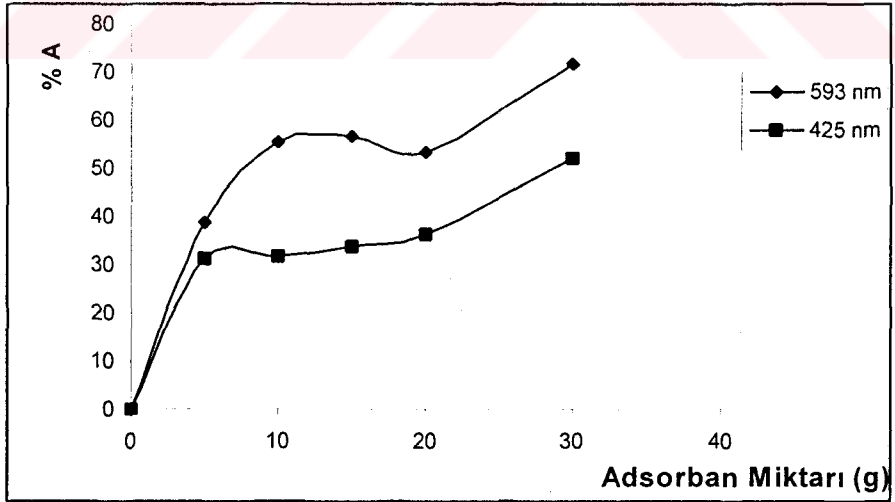
Tablo 9.6. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Adsorban miktarı(g)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
5	0,1104	38,67	0,1090	31,27
10	0,0802	55,44	0,1086	31,52
15	0,0783	56,50	0,1053	33,60
20	0,0842	53,22	0,1013	36,13
30	0,0509	71,72	0,0749	52,14



Şekil 9.5. 5.10⁻³ mol/L CrCl₃ içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.5'de 30 gramlık materyalin diğerlerinden daha iyi adsorpsiyon yaptığı anlaşılmaktadır.



Şekil 9.6. 5.10⁻³ mol/L CrCl₃ içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin miktarına bağlı % Adsorpsiyon değişimi

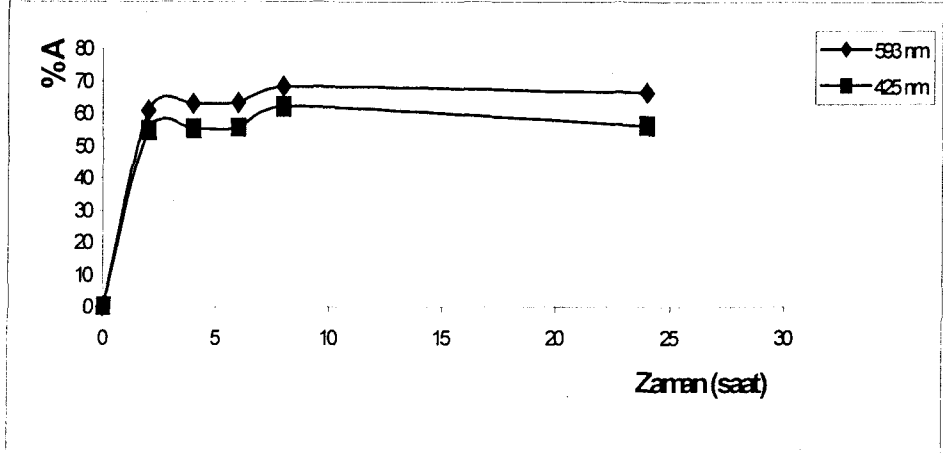
Şekil 9.6' da adsorpsiyonun maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür.

Tablo 9.7. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,0703	60,94	0,0718	54,72
4	0,0664	63,11	0,0708	55,30
6	0,0661	63,27	0,0702	55,74
8	0,0571	68,28	0,0599	62,23
24	0,0606	66,33	0,0693	56,30

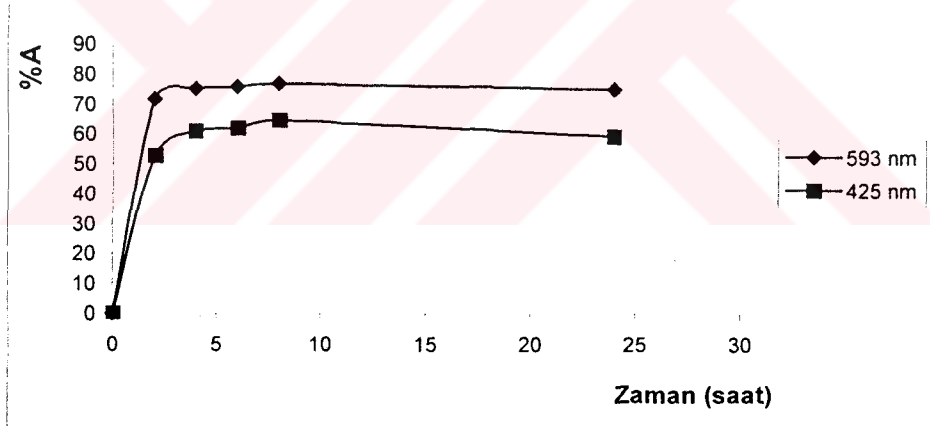
Tablo 9.8. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,0509	71,72	0,0749	52,77
4	0,0450	75,00	0,0621	60,84
6	0,0439	75,61	0,0604	61,91
8	0,0419	76,72	0,0561	64,62
24	0,0455	74,72	0,0647	59,20



Şekil 9.7. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.7'de 400°C 100 meshlik Kula volkaniti en iyi adsorpsiyonu göstermiştir.



Şekil 9.8. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.8'de 400°C 200 meshlik Kula volkanitinde maksimum adsorpsiyon meydana geldiği görülmektedir.

Tablo 9.9. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	425 nm	
	A	%A
0	0,1586	0
2	0,1660	0
4	0,1261	20,49
6	0,1200	24,34
8	0,1160	26,86
24	0,1300	18,03

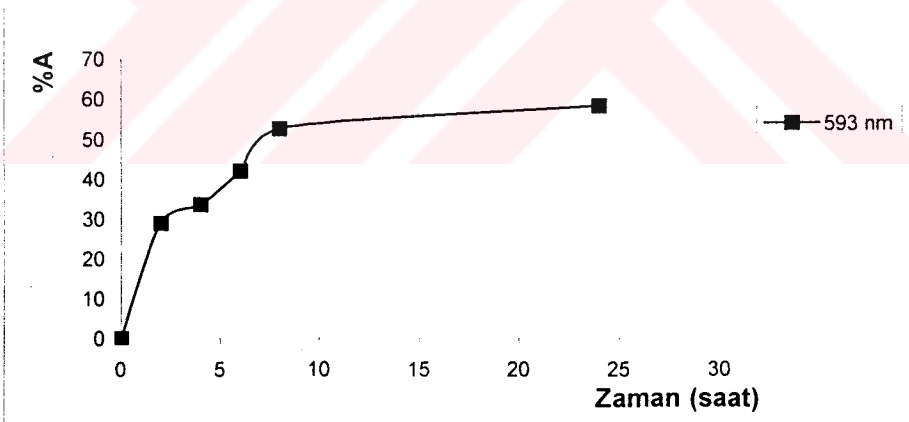
Tablo 9.10. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,1278	29,00	0,1981	0
4	0,1192	33,78	0,1963	0
6	0,1044	42,00	0,1863	0
8	0,0853	52,61	0,0950	40,10
24	0,0750	58,33	0,0976	38,46



Şekil 9.9. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $400^{\circ}C$ 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.9. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $400^{\circ}C$ 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.



Şekil 9.10. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $200^{\circ}C$ 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

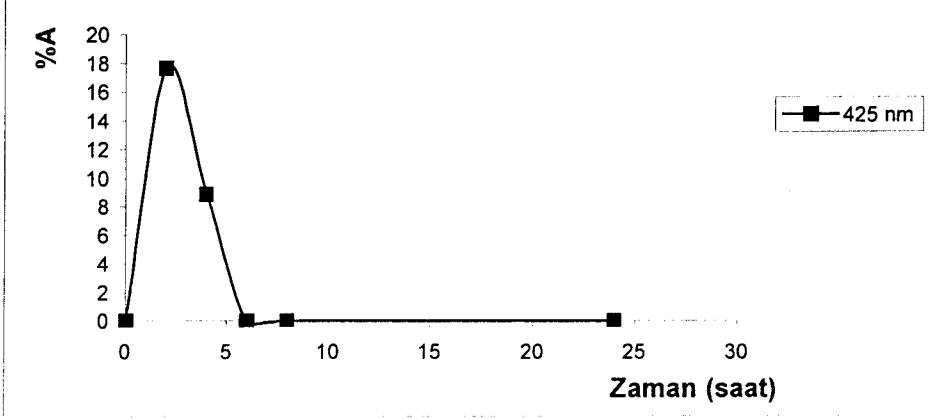
Şekil 9.10. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $200^{\circ}C$ 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.

Tablo 9.11. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	425nm	
	A	%A
0	0,1586	0
2	0,1306	17,65
4	0,1425	8,89
6	0,1826	0
8	0,1603	0
24	0,2030	0

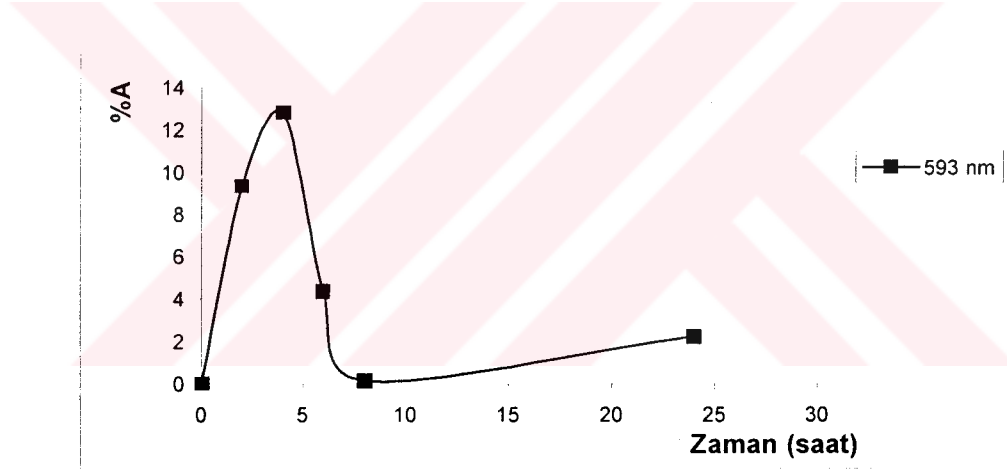
Tablo 9.12. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm	
	A	%A
0	0,1800	0
2	0,1632	9,33
4	0,1570	12,78
6	0,1721	4,38
8	0,1797	0,16
24	0,1760	2,22



Şekil 9.11. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.11'de 6 saatten sonra desorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 9.12. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

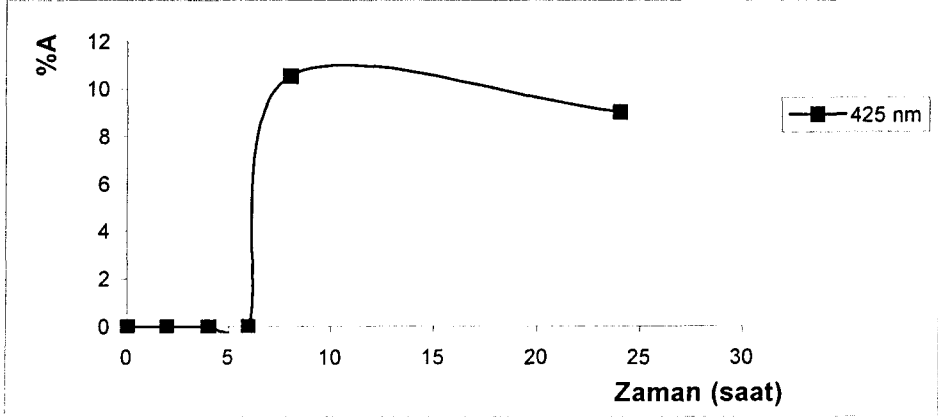
Şekil 9.12'de 4saatte maksimum adsorpsiyona ulaşılmaktadır.

Tablo 9.13. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	425 nm	
	A	%A
0	0,1586	0
2	0,1783	0
4	0,2017	0
6	0,1703	0
8	0,1419	10,53
24	0,1443	9,01

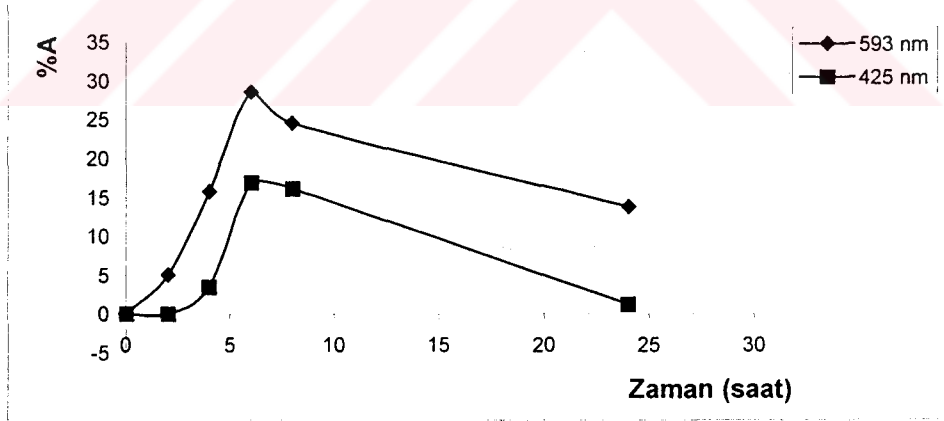
Tablo 9.14. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,1709	5,06	0,1761	0
4	0,1516	15,78	0,1530	3,53
6	0,1287	28,50	0,1319	16,83
8	0,1358	24,55	0,1331	16,08
24	0,1552	13,78	0,1566	1,26



Şekil 9.13. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 200°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.13'te düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş 800 mesh materyalin adsorpsiyonunun çok az olduğu görülmektedir.



Şekil 9.14. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

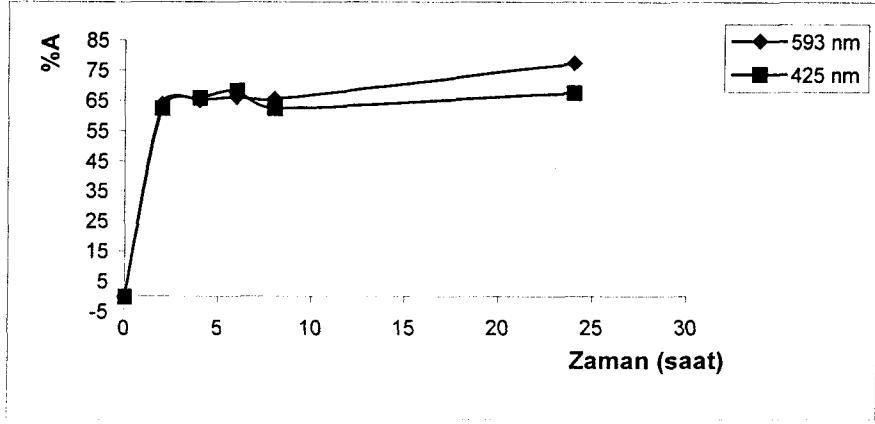
Şekil 9.14'de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Tablo 9.15. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,0653	63,72	0,0598	62,29
4	0,0631	64,94	0,0543	65,76
6	0,0613	65,94	0,0506	68,09
8	0,0624	65,33	0,0595	62,48
24	0,0409	77,28	0,0516	67,46

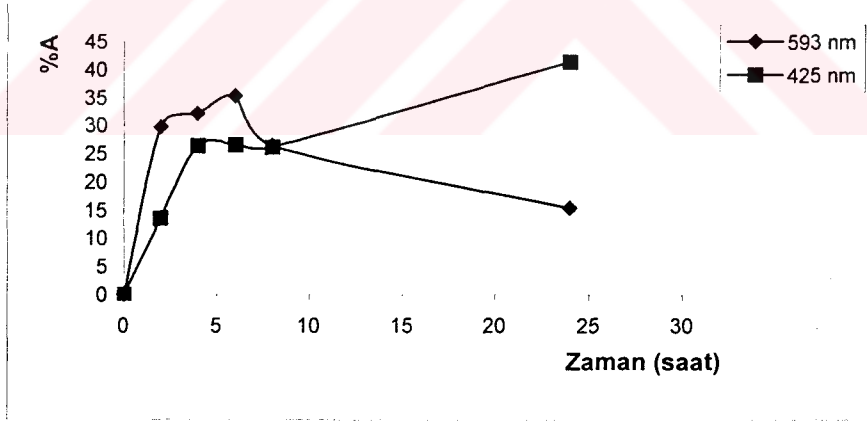
Tablo 9.16. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,1265	29,72	0,1371	13,55
4	0,1222	32,11	0,1167	26,42
6	0,1165	35,28	0,1164	26,60
8	0,1326	26,33	0,1171	26,16
24	0,1522	15,44	0,0928	41,49



Şekil 9.15. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.15'de 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi veilmiştir.



Şekil 9.16. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

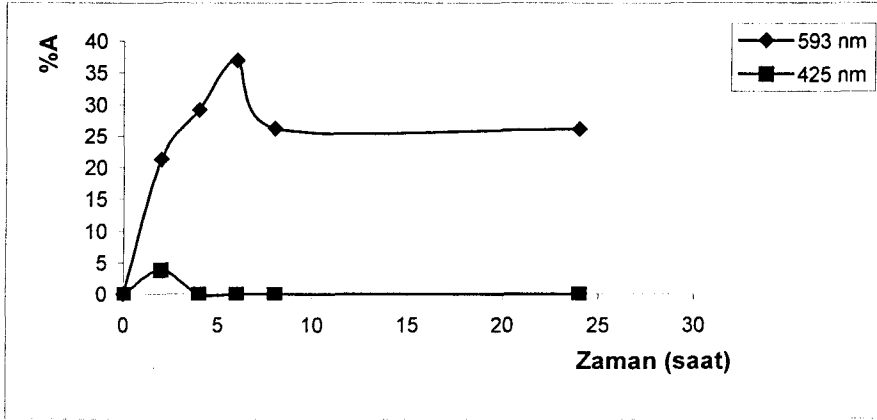
Şekil 9.16'da 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.

Tablo 9.17. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

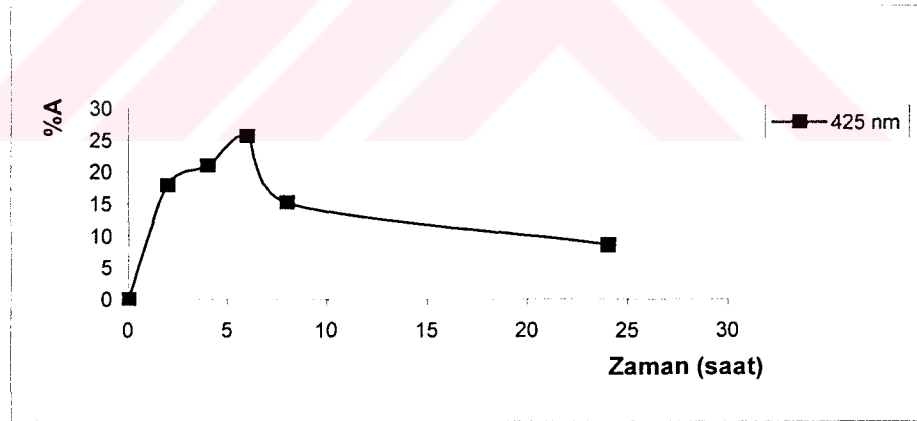
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1800	0	0,1586	0
2	0,1417	21,28	0,1524	3,90
4	0,1275	29,16	0,1812	0
6	0,1135	36,94	0,1979	0
8	0,1328	26,22	0,2199	0
24	0,1330	26,11	0,200	0

Tablo 9.18. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L CrCl_3 içeren su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	425nm	
	A	%A
0	0,1586	0
2	0,1304	17,78
4	0,1254	20,93
6	0,1180	25,60
8	0,1345	15,19
24	0,1449	8,64



Şekil 9.17. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilde 425nm ölçümlerinin yetersiz olduğu görülmektedir



Şekil 9.18. 5.10^{-3} mol/L $CrCl_3$ içeren su örneğinde $600^{\circ}C$ 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilden 800 meshdeki adsorpsiyonun iyi olmadığı anlaşılmaktadır.

Deri sanayinin ilgili üretim aşamasından alınan atık su örnekleri de farklı mesh büyüklükteki ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş volkanit içerisinde tutulmuştur. Burada 30 g volkanit üzerine 100mL atık su konulmuş ve 2, 4, 6, 8, 24, 48 ve 72 saat sonra numuleler

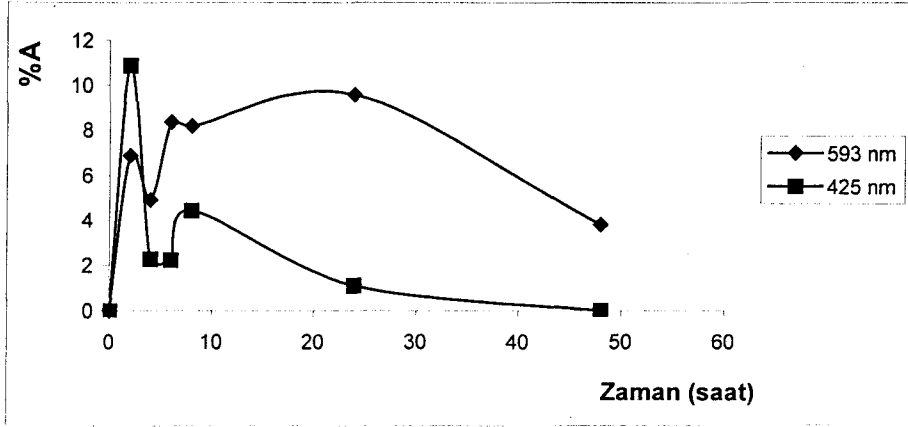
alınmıştır. Alınan numuneler çok derişik olduğundan 1/3 oranında bidistile su ile seyreltilmiş, orijinal renkli Cr(III) ün direkt olarak UV-vis spektrofotometrede absorpsansı ölçülmüştür. Ölçüm sonucu zamana karşı elde edilen absorpsans ve % Adsorpsiyon değerleri tabloları oluşturulmuş, Zaman-%Adsorpsiyon grafikleri çizilmiştir(Tablo 9.19-9.45, Şekil 9.19-9.45).

Tablo 9.19. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağılı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

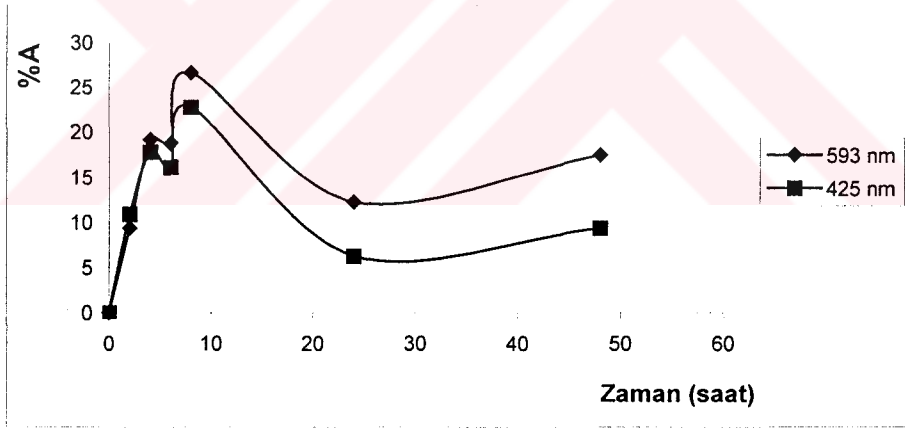
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,9069	6,87	0,7617	10,89
4	0,9262	4,89	0,8354	2,28
6	0,8925	8,35	0,8353	2,22
8	0,8940	8,19	0,8169	4,43
24	0,8806	9,57	0,8453	1,11
48	0,9370	3,78	0,8855	0

Tablo 9.20. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağılı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8825	9,37	0,7615	10,91
4	0,7794	19,96	0,7024	17,83
6	0,7913	18,74	0,7168	16,14
8	0,7152	26,55	0,6602	22,76
24	0,8545	12,25	0,8009	6,30
48	0,8034	17,49	0,7749	9,34



Şekil 9.19. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilden bu şartlardaki adsorpsiyonun çok az olduğu anlaşılıyor.



Şekil 9.20. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

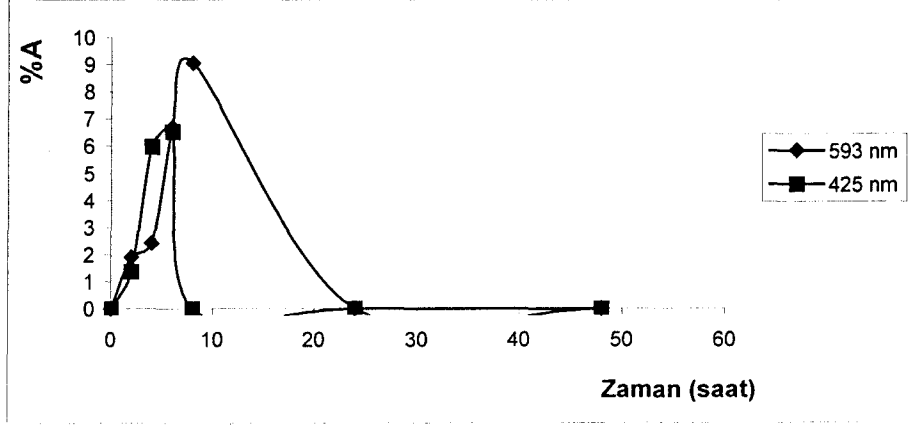
Şekil 9.20'de Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.

Tablo 9.21. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

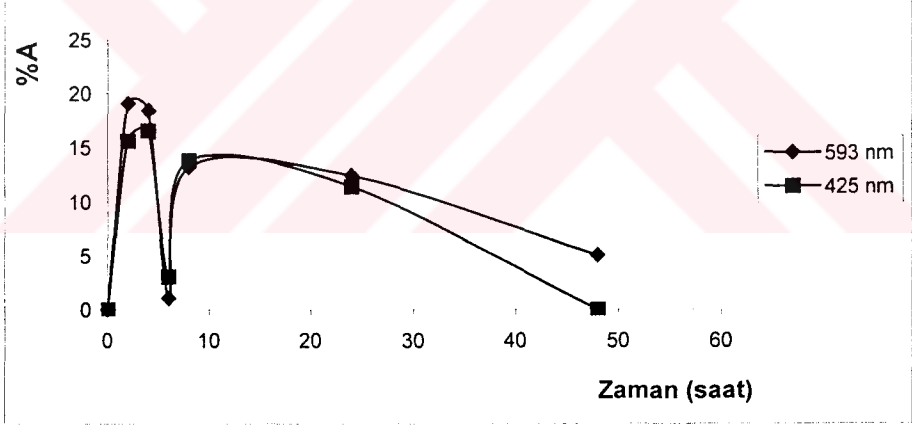
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,9553	1,90	0,8430	1,38
4	0,9501	2,43	0,8037	5,98
6	0,9086	6,69	0,7990	6,53
8	0,8857	9,05	0,8725	0
24	1,0443	0	0,8753	0
48	0,9771	0	0,9313	0

Tablo 9.22. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7883	19,04	0,7212	15,63
4	0,7947	18,39	0,7131	16,58
6	0,9634	1,07	0,8283	3,10
8	0,8452	13,20	0,7365	13,84
24	0,8527	12,43	0,7574	11,39
48	0,9244	5,07	0,8894	0



Şekil 9.21. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilden bu şartlarda adsorpsiyonun yetersiz olduğu anlaşılmaktadır.



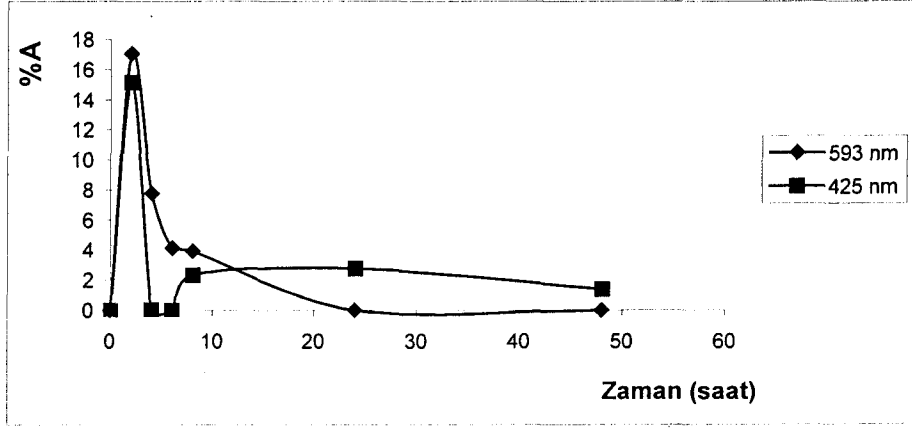
Şekil 9.22. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilde 600 mesh materyalin az adsorplama yaptığı görülüyor.

Tablo 9.23. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

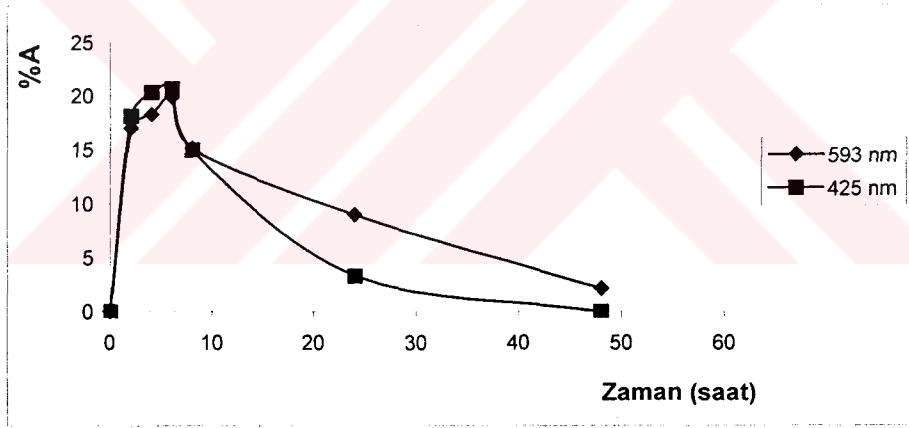
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8076	17,07	0,7249	15,19
4	0,8979	7,79	0,8545	0,03
6	0,9336	4,13	0,8581	0
8	0,9355	3,93	0,8346	2,36
24	1,06	0	0,8312	2,76
48	0,9970	0	0,8425	1,43

Tablo 9.24. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8076	17,07	0,6993	18,19
4	0,7956	18,30	0,6805	20,39
6	0,7802	19,88	0,6777	20,72
8	0,8266	15,12	0,7266	15,00
24	0,8866	8,95	0,8266	3,30
48	0,9530	2,13	0,9492	0



Şekil 9.23. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 100°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
800 mesh materyalin adsorpsiyonu oldukça düşüktür.



Şekil 9.24. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

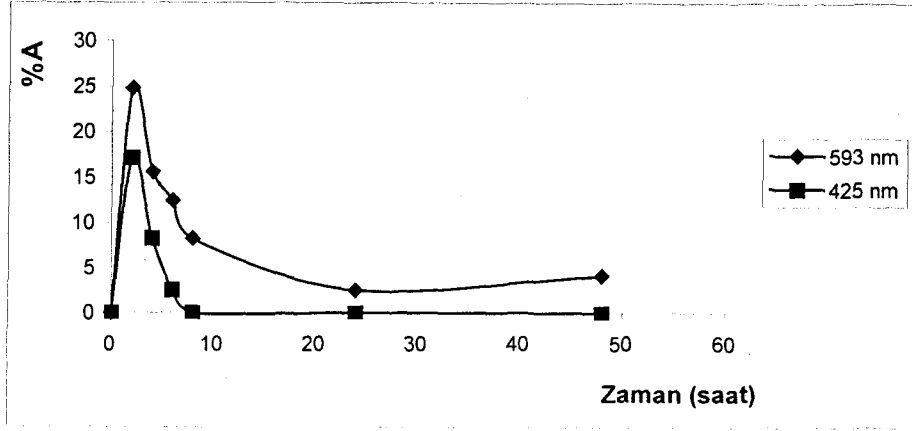
Şekil 9.24. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.25. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

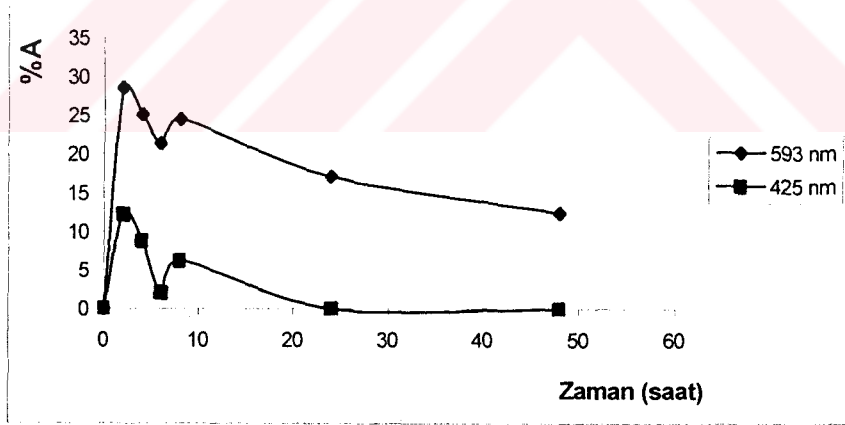
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7321	24,82	0,7089	17,07
4	0,8227	15,52	0,7838	8,30
6	0,8533	12,37	0,8330	2,55
8	0,8938	8,21	0,8865	0
24	0,9494	2,50	0,9746	0
48	0,9335	4,14	0,9722	0

Tablo 9.26. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,6954	28,59	0,7495	12,32
4	0,7290	25,14	0,7793	8,83
6	0,7657	21,37	0,8368	2,10
8	0,7348	24,54	0,8015	6,23
24	0,8070	17,13	0,9156	0
48	0,8524	12,47	1,0167	0



Şekil 9.25. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Düşük sıcaklık büyük mesh de adsorpsiyon düşüktür.



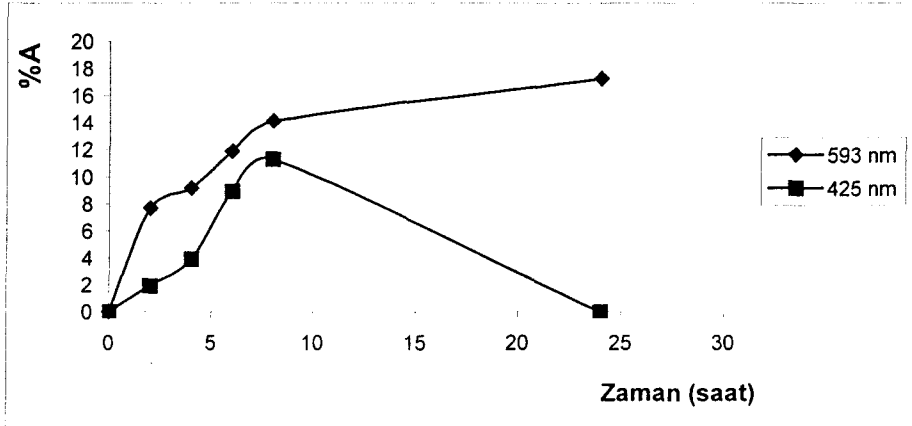
Şekil 9.26. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 200°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
4 saatten sonra adsorpsiyon azalmaktadır.

Tablo 9.27. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8989	7,69	0,8356	1,971
4	0,8844	9,18	0,8166	3,92
6	0,8582	11,87	0,7785	8,92
8	0,8362	14,13	0,7583	11,29
24	0,8060	17,13	0,8732	0

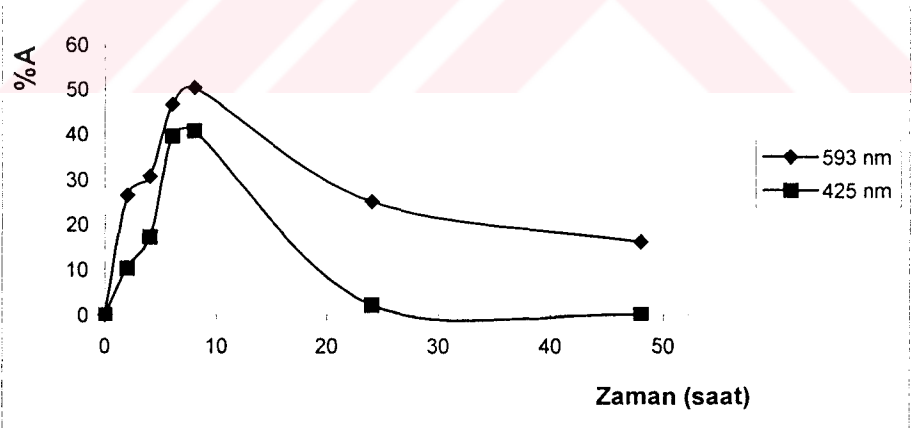
Tablo 9.28. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7169	26,38	0,7669	10,28
4	0,6751	30,67	0,7068	17,31
6	0,5195	46,65	0,5158	39,66
8	0,4840	50,30	0,5069	40,70
24	0,7313	24,90	0,8365	2,140
48	0,8178	16,02	1,0424	0



Şekil 9.27. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.



Şekil 9.28. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

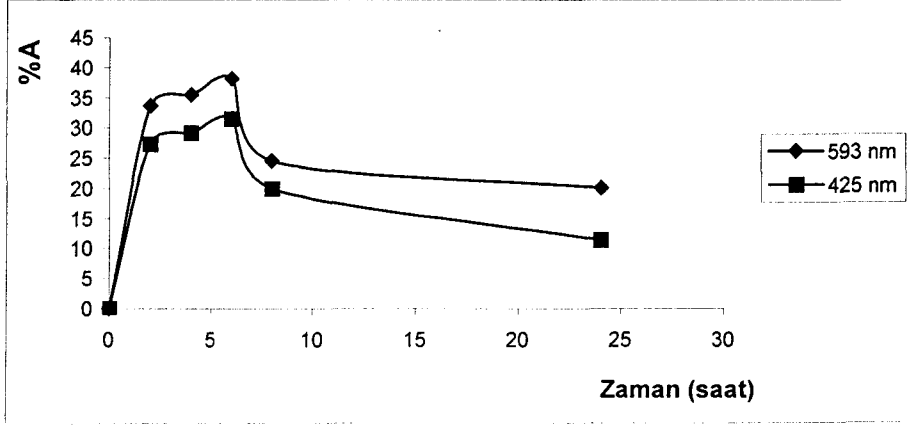
Şekil 9.28'de Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Tablo 9.29. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,6456	33,70	0,6207	27,38
4	0,6280	35,51	0,6052	29,20
6	0,6023	38,15	0,5853	31,53
8	0,7344	24,58	0,6842	19,96
24	0,7780	20,10	0,7573	11,40

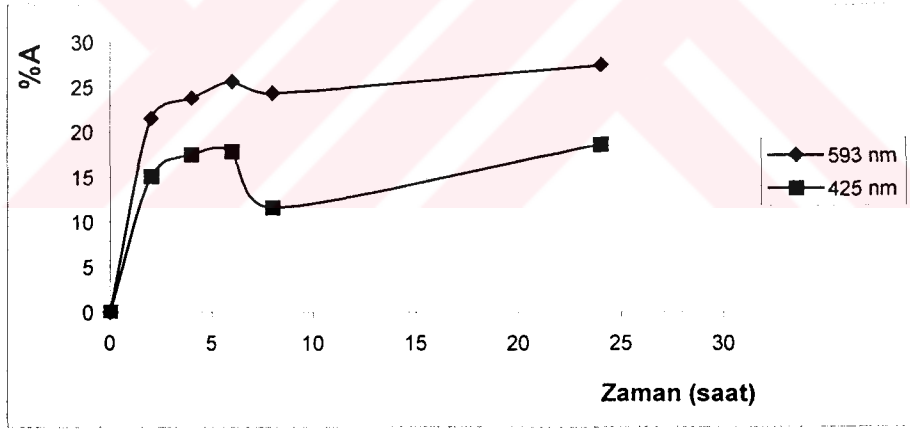
Tablo 9.30. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7643	21,51	0,7259	15,08
4	0,7423	23,77	0,7048	17,55
6	0,7240	25,65	0,7020	17,87
8	0,7363	24,38	0,7555	11,62
24	0,7062	27,48	0,6953	18,66



Şekil 9.29. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.29'da Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir



Şekil 9.30. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

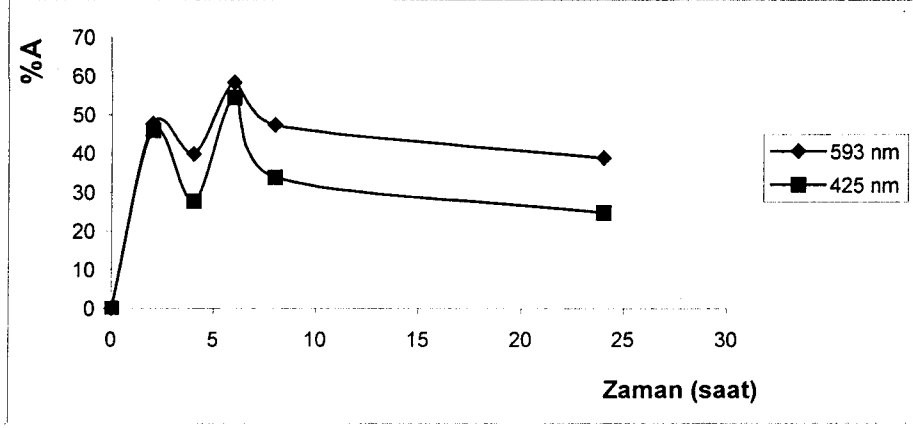
Şekil 9.30'da Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 400°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Tablo 9.31. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1498	0	0,1271	0
2	0,0784	47,66	0,0686	46,02
4	0,0900	39,91	0,0918	27,77
6	0,0624	58,34	0,0577	54,60
8	0,0788	47,39	0,0840	33,91
24	0,0915	38,92	0,0956	24,78

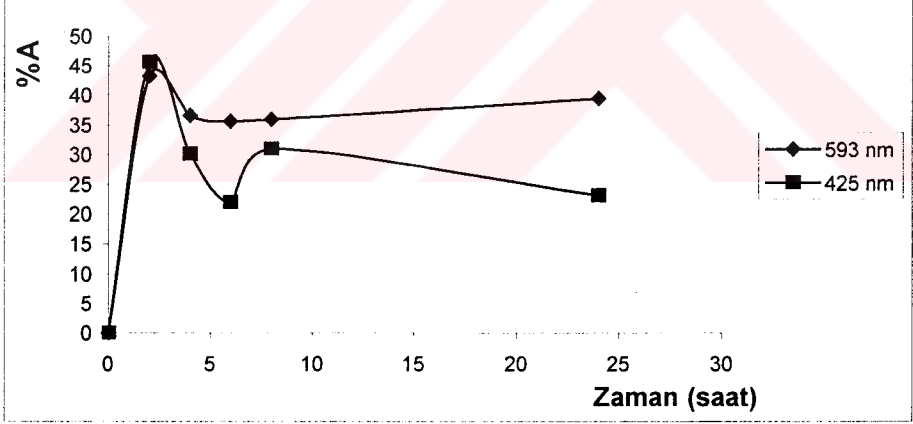
Tablo 9.32. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1498	0	0,1271	0
2	0,0849	43,32	0,0691	45,63
4	0,0950	36,58	0,0888	30,13
6	0,0964	35,65	0,0992	21,95
8	0,0959	35,98	0,0878	30,92
24	0,0907	39,45	0,0976	23,21



Şekil 9.31. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.31'de Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



Şekil 9.32. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

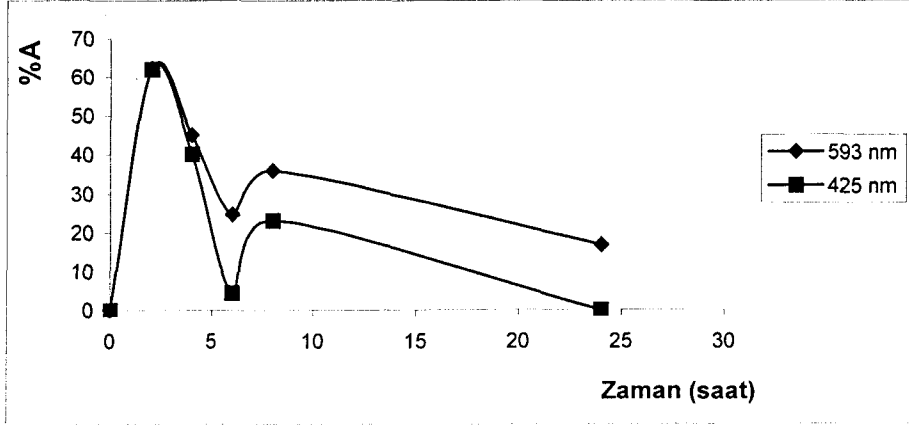
Deri atıklarında oluşan maksimum adsorpsiyon Şekil 9.32'de görülmektedir.

Tablo 9.33. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1498	0	0,1271	0
2	0,0567	62,14	0,0482	62,07
4	0,0823	45,06	0,0760	40,20
6	0,1128	24,69	0,1214	4,48
8	0,0961	35,85	0,0978	23,05
24	0,1246	16,82	0,1612	0

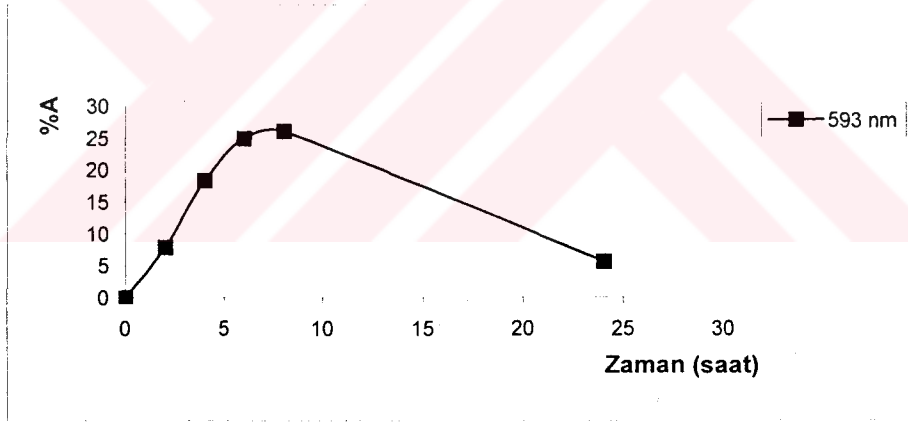
Tablo 9.34. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,1498	0	0,1271	0
2	0,1380	7,87	0,817	0
4	0,1224	18,29	0,2142	0
6	0,1124	24,96	0,7546	0
8	0,1108	26,03	0,1465	0
24	0,1413	5,67	0,1936	0



Şekil 9.33. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.33. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.



Şekil 9.34. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

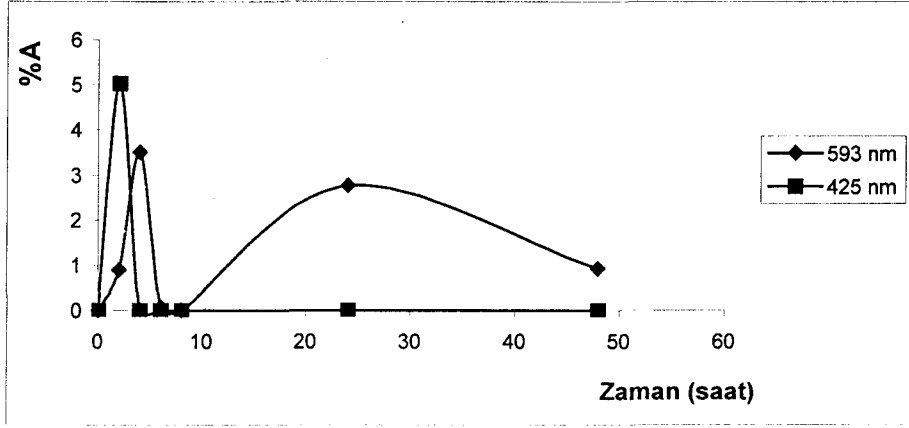
Şekil 9.34'de Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Tablo 9.35. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

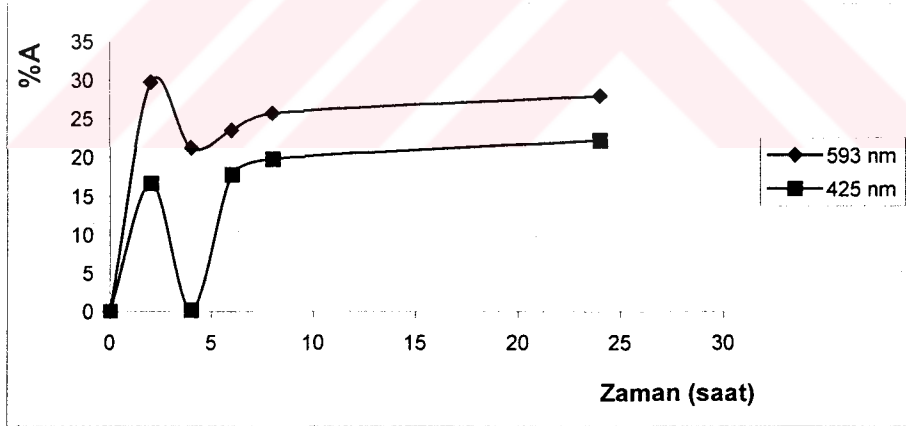
Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,9650	0,90	0,8118	5,03
4	0,9393	3,50	0,9957	0
6	0,9731	0,07	0,9838	0
8	0,9880	0	0,9801	0
24	0,9468	2,77	0,9874	0
48	0,9648	0,92	0,9873	0

Tablo 9.36. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,6842	29,74	0,7123	16,67
4	0,7663	21,30	0,8525	0,27
6	0,7450	23,49	0,7022	17,85
8	0,7230	25,75	0,6850	19,86
24	0,7012	27,99	0,6643	22,28



Şekil 9.35. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 600°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekilde 800 mesh materyalin iyi adsorplama yapmadığı görülmektedir.



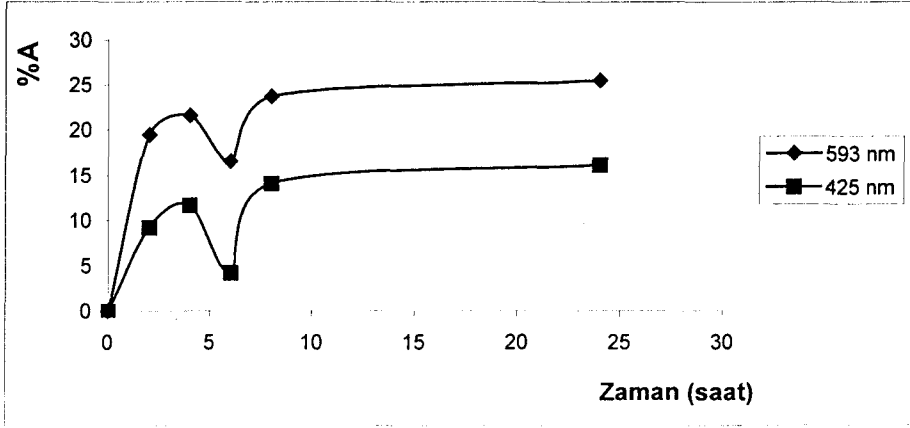
Şekil 9.36. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi
Şekil 9.36'da Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

Tablo 9.37. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7842	19,47	0,7763	9,18
4	0,7638	21,56	0,7550	11,67
6	0,8126	16,55	0,8186	4,23
8	0,7426	23,74	0,7343	14,09
24	0,7256	25,49	0,7166	16,16

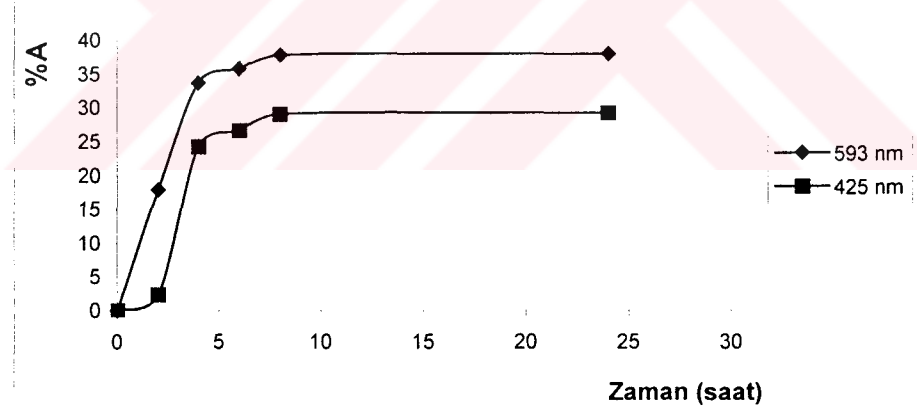
Tablo 9.38. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8003	17,82	0,8341	2,42
4	0,6465	33,61	0,6477	24,22
6	0,6260	35,71	0,6270	26,65
8	0,6053	37,84	0,6063	29,07
24	0,6040	37,97	0,6050	29,22



Şekil 9.37. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.37. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.



Şekil 9.38. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

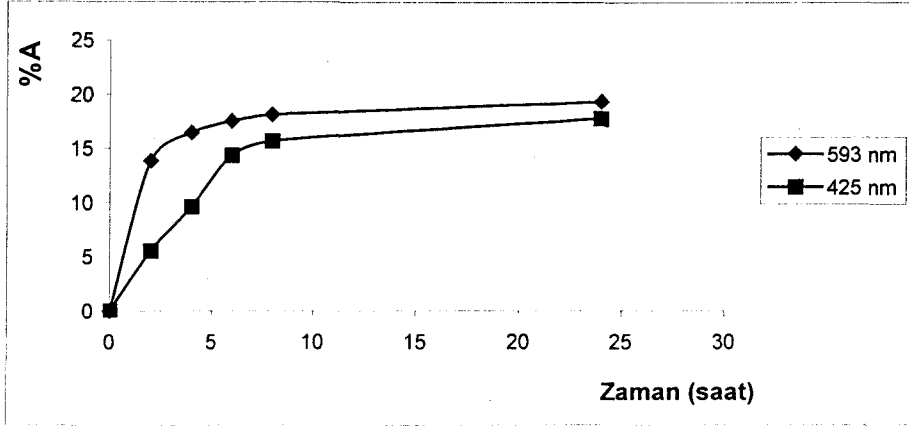
Şekil 9.38. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.39. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8392	13,82	0,8075	5,53
4	0,8139	16,42	0,7610	9,63
6	0,8030	17,54	0,7320	14,36
8	0,7976	18,09	0,7210	15,64
24	0,7853	19,36	0,7023	17,84

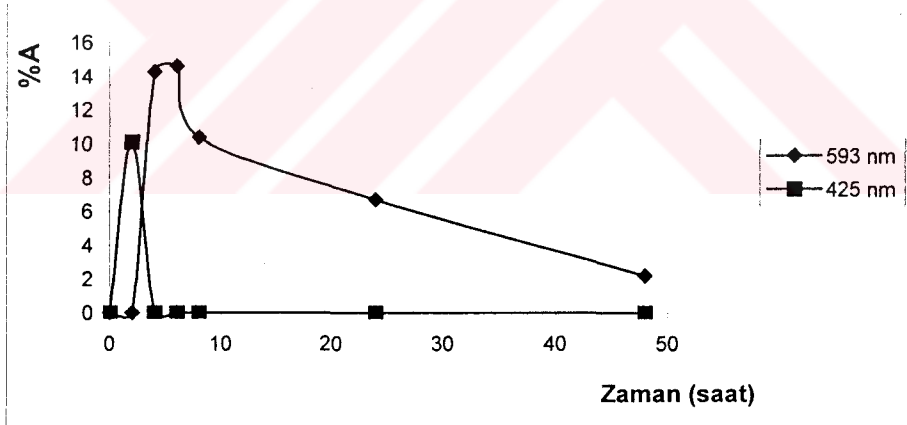
Tablo 9.40. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,9753	0	0,7683	10,12
4	0,8351	14,24	0,8919	0
6	0,8317	14,59	0,9296	0
8	0,8729	10,36	0,9050	0
24	0,9086	6,69	0,9201	0
48	0,9522	2,22	0,9665	0



Şekil 9.39. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.39'da Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.



Şekil 9.40. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

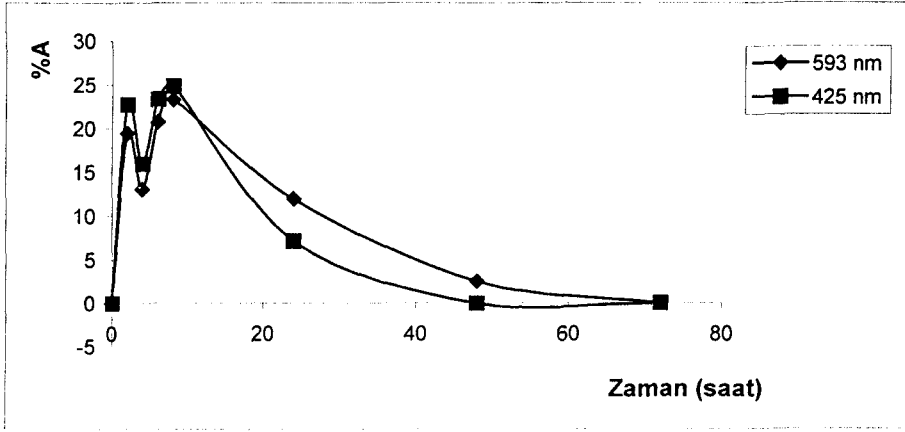
Şekil 9.40. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde 800°C 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.41. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7849	19,40	0,6608	22,69
4	0,8473	12,99	0,7184	15,95
6	0,7717	20,75	0,6551	23,36
8	0,7476	23,23	0,6421	24,88
24	0,8578	11,91	0,7937	7,15
48	0,9492	2,53	0,8610	0
72	1,1714	0	1,1078	0

Tablo 9.42. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8386	13,88	0,7151	16,94
4	0,8056	17,27	0,7043	17,60
6	0,7493	23,05	0,6911	19,15
8	0,7310	24,93	0,6870	19,63
24	0,8003	17,81	0,7315	14,42
48	0,8450	13,22	0,8292	2,99



Şekil 9.41. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.41. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 100 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.



Şekil 9.42. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

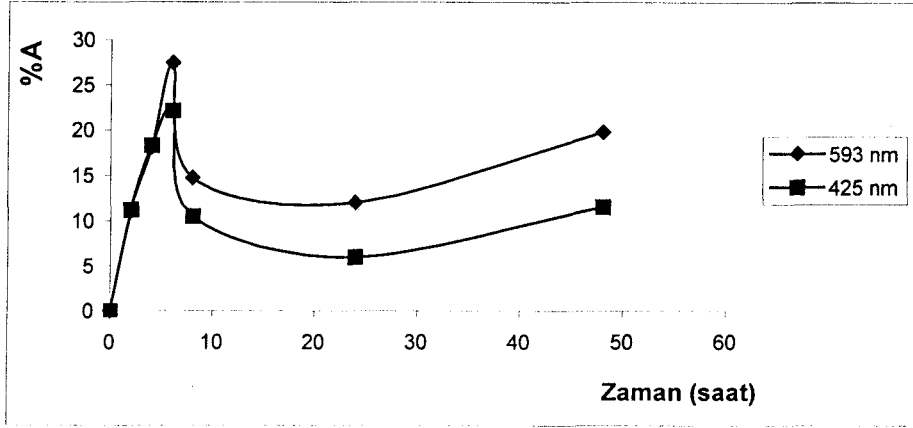
Şekil 9.42'de Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 200 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi görülmektedir.

Tablo 9.43. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,8665	11,02	0,7589	11,22
4	0,7975	18,10	0,6983	18,31
6	0,7066	27,44	0,6656	22,13
8	0,8308	14,48	0,7650	10,50
24	0,8570	11,99	0,8038	5,96
48	0,7807	19,83	0,7559	11,57

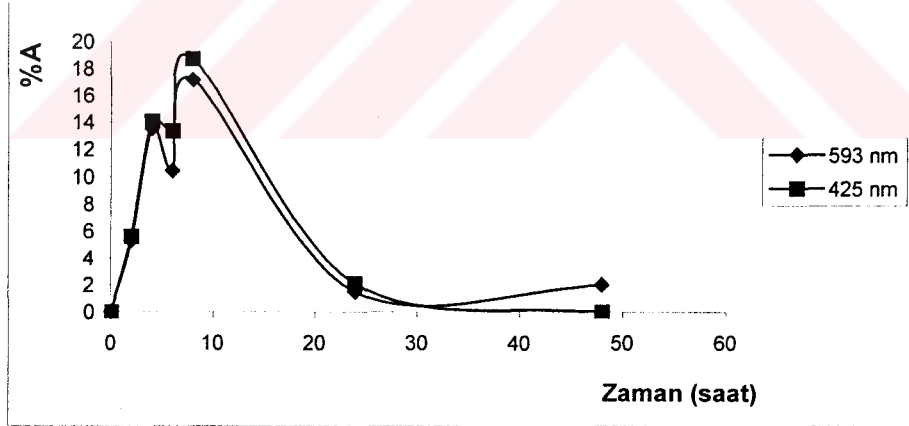
Tablo 9.44. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,9223	5,29	0,8068	5,61
4	0,8423	13,50	0,7347	14,05
6	0,8726	10,39	0,7407	13,35
8	0,8067	17,16	0,6947	18,73
24	0,9594	1,48	0,8396	2,09
48	0,9544	1,99	0,8979	0



Şekil 9.43. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.43. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 400 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

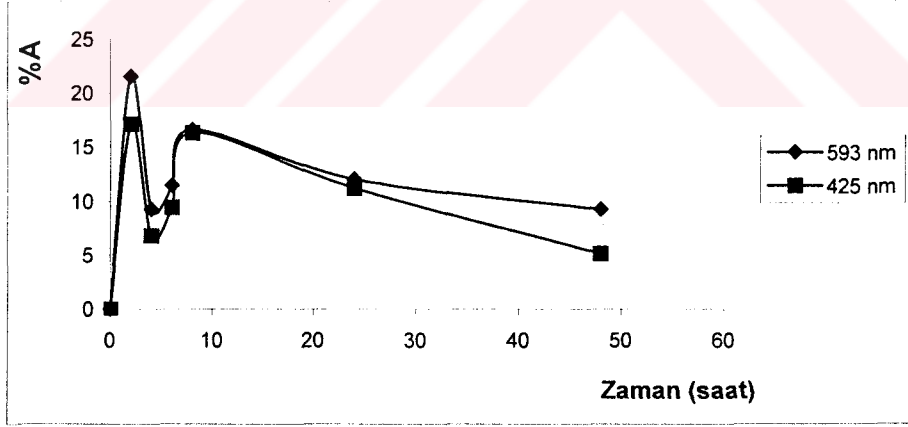


Şekil 9.44. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.44. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 600 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.

Tablo 9.45. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı adsorpsiyon ve % Adsorpsiyon değerleri

Zaman (saat)	593 nm		425 nm	
	A	%A	A	%A
0	0,9738	0	0,8548	0
2	0,7636	21,58	0,7081	17,16
4	0,8838	9,24	0,7963	6,84
6	0,8623	11,45	0,7741	9,44
8	0,8119	16,62	0,7151	16,34
24	0,8563	12,06	0,7589	11,22
48	0,8838	9,24	0,8107	5,16



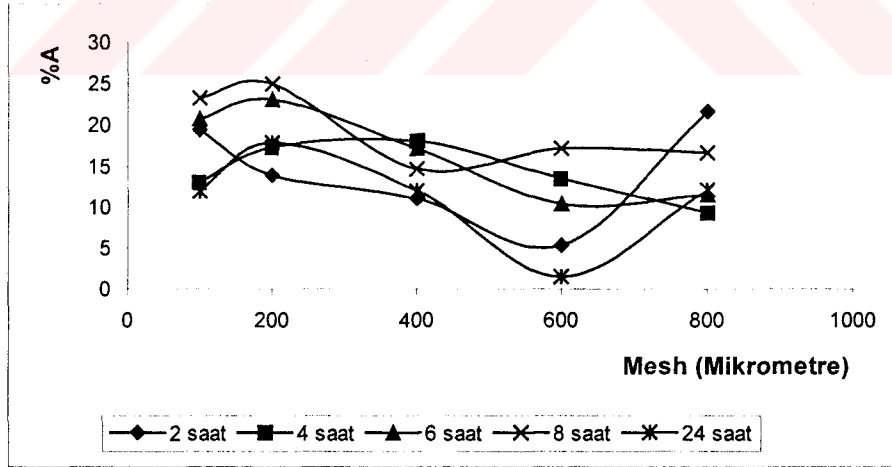
Şekil 9.45. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.45. Deri işletmesinden alınan atık su örneğinde kalsine edilmemiş 800 meshlik Kula volkanitinin zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.

Yukarıdaki değerlerden yararlanılarak 100, 200, 400, 600 mesh büyüklükteki volkanitlerin Sıcaklık- % Adsorpsiyon grafikleri ile kalsine edilmemiş, 100, 200, 400, 600 ve 800 °C de kalsine edilmiş volkanitlerin Mesh (mikrometre)- % Adsorpsiyon grafikleri çizilmiştir (Tablo 9.46-9.55, Şekil 9.46-9.55).

Tablo 9.46. Kalsine edilmemiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

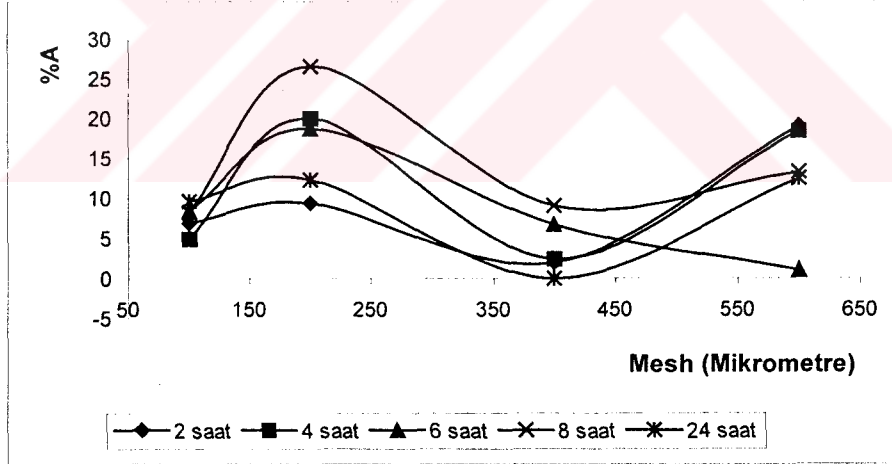
	100	200	400	600	800
	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)
	% A	% A	% A	% A	% A
2 saat	19,40	13,88	11,02	5,29	21,58
4 saat	12,99	17,27	18,10	13,50	9,24
6 saat	20,75	23,05	17,44	10,39	11,45
8 saat	23,23	24,93	14,68	17,16	16,62
24 saat	11,91	17,81	11,99	1,48	12,06



Şekil 9.46. Kalsine edilmemiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % Adsorpsiyon değişimi
200 mesh materyalin en iyi adsorpsiyonu yaptığı şekilden anlaşılmaktadır.

Tablo 9.47. 100⁰C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % Adsorpsiyon değerleri

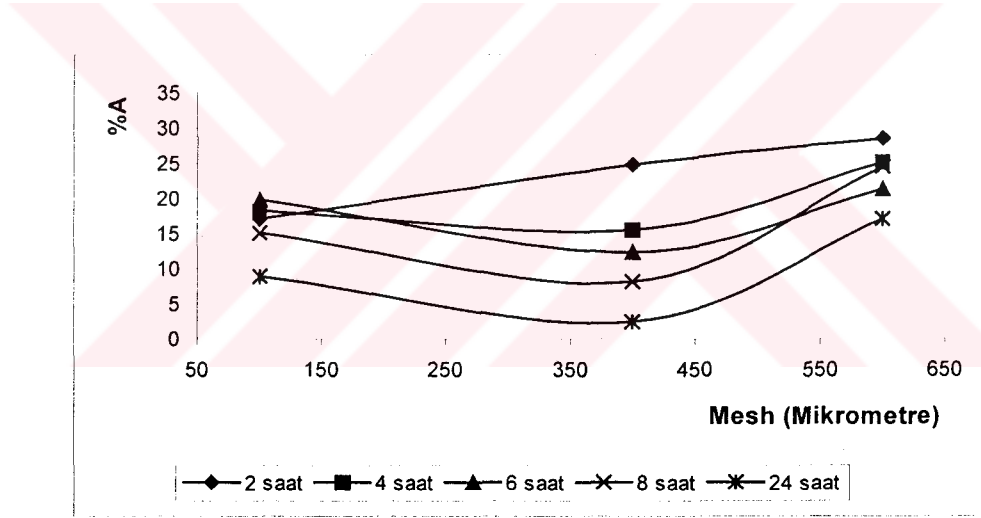
	100	200	400	600
	Mesh(μ m)	Mesh(μ m)	Mesh(μ m)	Mesh(μ m)
	% A	% A	% A	% A
2 saat	6,87	9,37	1,90	19,04
4 saat	4,89	19,96	2,43	18,39
6 saat	8,35	18,74	6,69	1,07
8 saat	8,19	26,55	9,05	13,20
24 saat	9,57	12,25	0	12,43



Şekil 9.47. 100⁰C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
200 mesh materyalin en iyi adsorpsiyonu yaptığı şekilden anlaşılmaktadır.

Tablo 9.48. 200°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

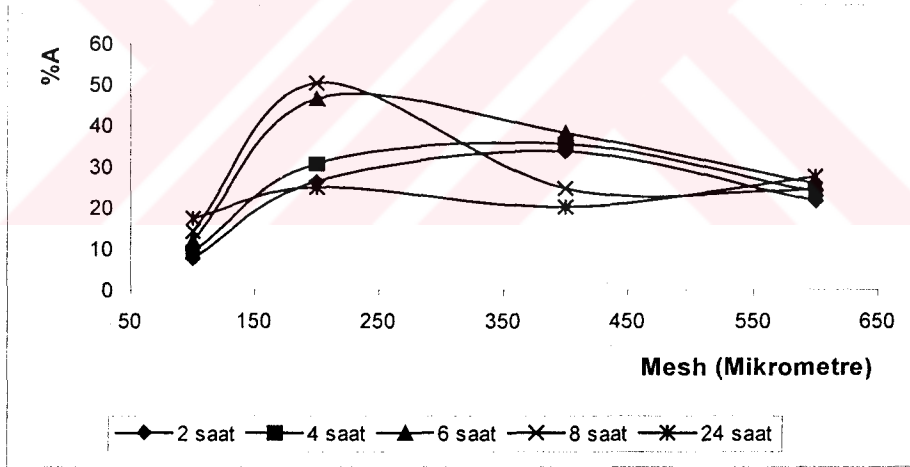
	100	400	600
	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)
	% A	% A	% A
2 saat	17,07	24,82	28,59
4 saat	18,30	15,52	25,14
6 saat	19,80	12,37	21,37
8 saat	15,12	8,21	24,54
24 saat	8,95	2,50	17,13



Şekil 9.48. 200°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
400 mesh materyalin daha iyi adsorpsiyon yaptığı görülmektedir.

Tablo 9.49. 400°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

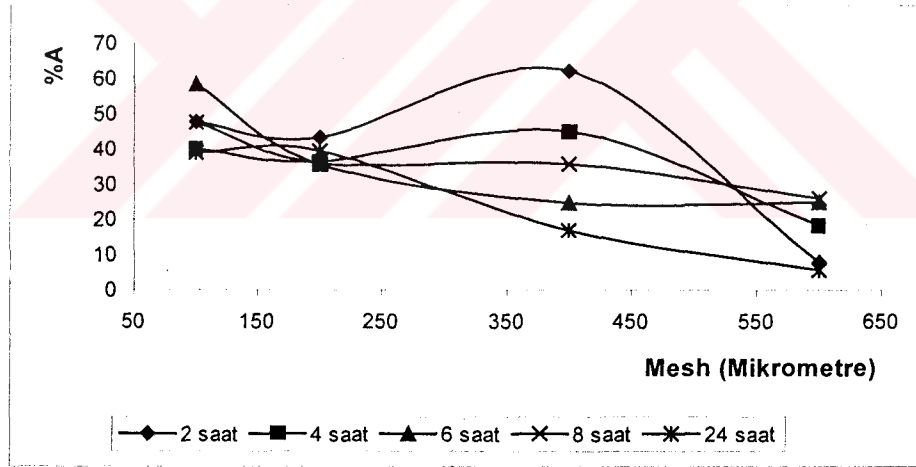
	100	200	400	600
	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)
	% A	% A	% A	% A
2 saat	7,69	26,38	33,70	21,51
4 saat	9,18	30,67	35,51	23,77
6 saat	11,87	46,65	38,15	25,65
8 saat	14,13	50,30	24,58	24,38
24 saat	17,23	24,90	20,10	27,48



Şekil 9.49. 400°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
200 mesh materyalin en iyi adsorpsiyonu yaptığı şekilden anlaşılmaktadır.

Tablo 9.50. 600°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

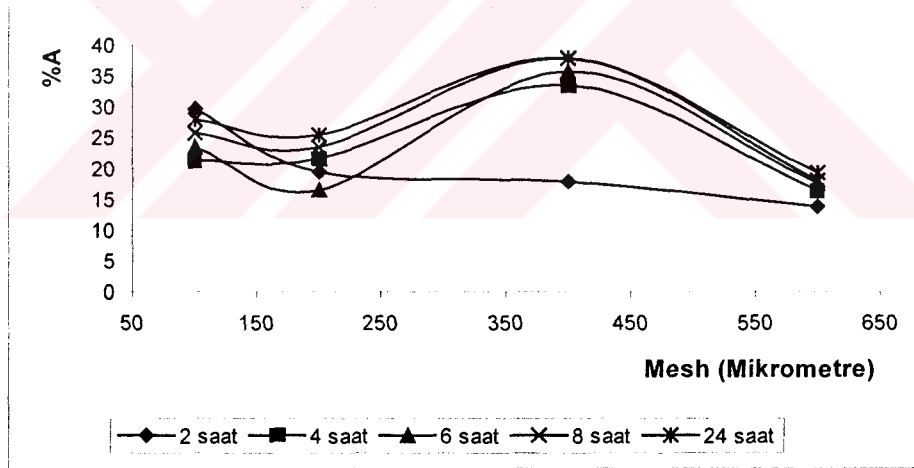
	100	200	400	600
	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)
	% A	% A	% A	% A
2 saat	47,66	43,32	62,14	7,87
4 saat	39,91	36,58	45,06	18,29
6 saat	58,34	35,65	24,69	24,36
8 saat	47,39	65,98	35,85	26,03
24 saat	38,92	39,45	16,82	5,67



Şekil 9.50. 600°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
400 mesh materyalin en iyi adsorpsiyonu yaptığı şekilden anlaşılmaktadır

Tablo 9.51. 800°C de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

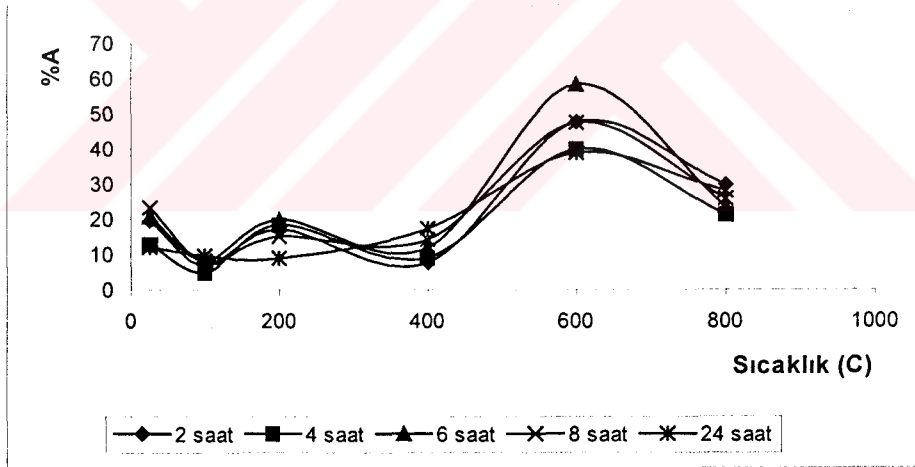
	100	200	400	600
	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)	Mesh(μm)
	% A	% A	% A	% A
2 saat	29,74	19,47	17,82	13,82
4 saat	21,30	21,56	33,61	16,42
6 saat	23,49	16,55	35,71	17,54
8 saat	25,75	23,74	37,84	18,09
24 saat	27,99	25,49	37,97	19,36



Şekil 9.51. 800°C de Kalsine edilmiş materyalin farklı mesh büyüklüklerinde deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi 400 mesh materyalin en iyi adsorpsiyonu yaptığı şekilden anlaşılmaktadır.

Tablo 9.52. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 100 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

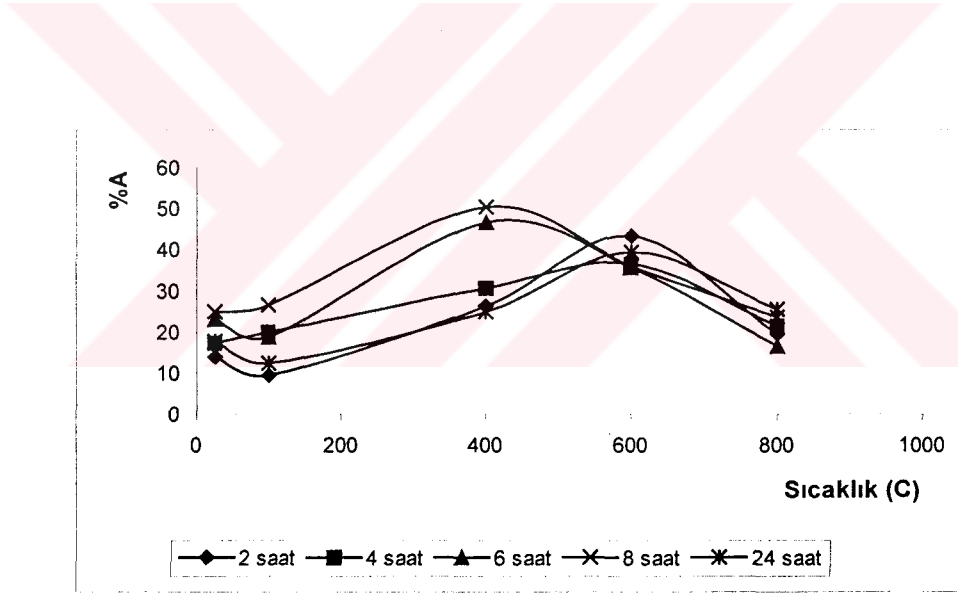
	Kalsine edilmemiş	100 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
	% A	% A	% A	% A	% A	% A
2 saat	19,40	6,87	17,07	7,69	47,66	29,74
4 saat	12,99	4,89	18,30	9,18	39,91	21,30
6 saat	20,75	8,35	19,88	11,87	58,34	23,49
8 saat	23,23	8,19	15,12	14,13	47,39	25,75
24 saat	11,91	9,57	8,95	17,23	38,92	27,99



Şekil 9.52. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 100 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi 600 °C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon görülmektedir.

Tablo 9.53. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

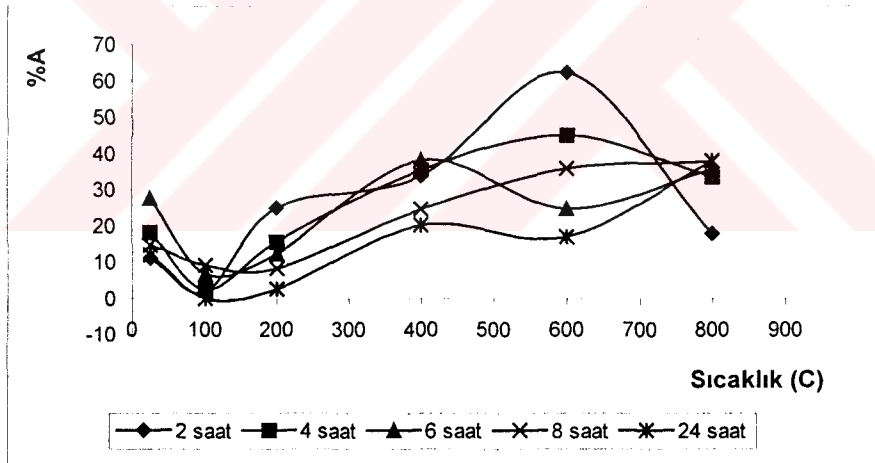
	Kalsine edilmemiş	100 °C	400 °C	600 °C	800 °C
	% A	% A	% A	% A	% A
2 saat	13,88	9,37	26,38	43,32	19,47
4 saat	17,27	19,96	30,67	36,58	21,56
6 saat	23,05	18,74	46,65	35,65	16,55
8 saat	24,93	26,55	50,30	35,98	23,74
24 saat	17,81	12,25	24,90	39,45	25,49



Şekil 9.53. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
400 °C sıcaklıkta en iyi adsorpsiyon görülmektedir

Tablo 9.54. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

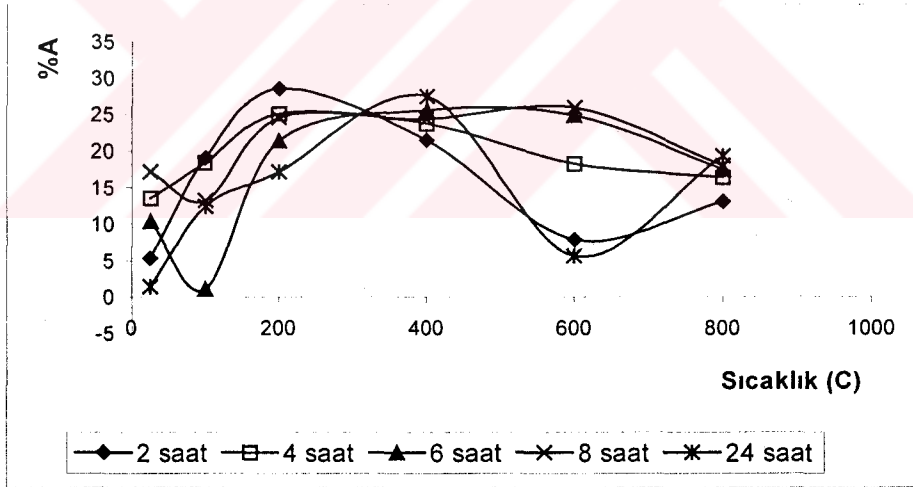
	Kalsine edilmemiş	100 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
	% A	% A	% A	% A	% A	% A
2 saat	11,02	1,90	24,82	33,70	62,14	17,82
4 saat	18,10	2,43	15,52	35,51	45,06	33,61
6 saat	27,44	6,69	12,37	38,15	24,69	35,71
8 saat	14,68	9,05	8,21	24,58	35,85	37,84
24 saat	11,99	0	2,50	20,10	16,82	37,97



Şekil 9.54. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
600 °C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon görülmektedir

Tablo 9.55. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 600 mesh büyüklükteki materyalin deri sanayi atık sularındaki % adsorpsiyon değerleri

	Kalsine edilmemiş	100 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
	% A	% A	% A	% A	% A	% A
2 saat	5,29	19,04	28,59	21,51	7,87	13,12
4 saat	13,50	18,39	25,14	23,77	18,29	16,42
6 saat	10,39	1,07	21,37	25,65	24,96	17,54
8 saat	17,16	13,20	24,54	24,38	26,03	18,09
24 saat	1,48	12,43	17,13	27,48	5,67	19,36



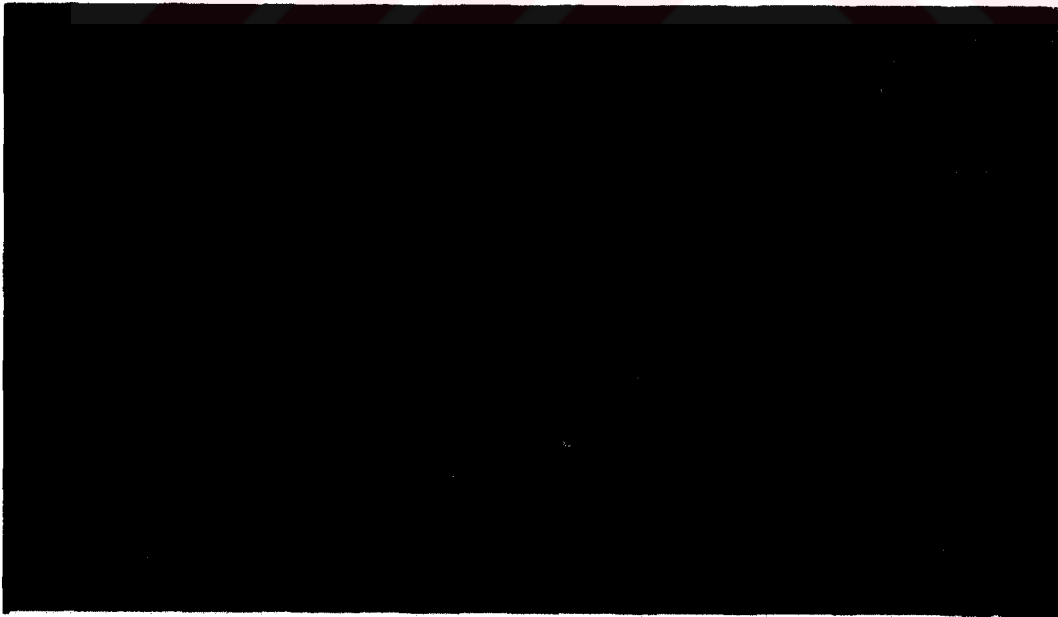
Şekil 9.55. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 600 mesh büyüklüğündeki materyalin deri sanayinden alınmış atık sudaki % adsorpsiyon değişimi
200 °C sıcaklıkta en iyi adsorpsiyon görülmektedir

8.4.2. Polarografik Ölçümler

Polarografik tayinde deri sanayi örnekleri ve Gediz nehri örnekleri Kula volkaniti içinde tutulmuş ve 746 VA Trace Analyzer polarografi cihazında ölçüm yapılmıştır.



Resim 9.1. 746 VA Trace Analyzer Polarografi cihazı

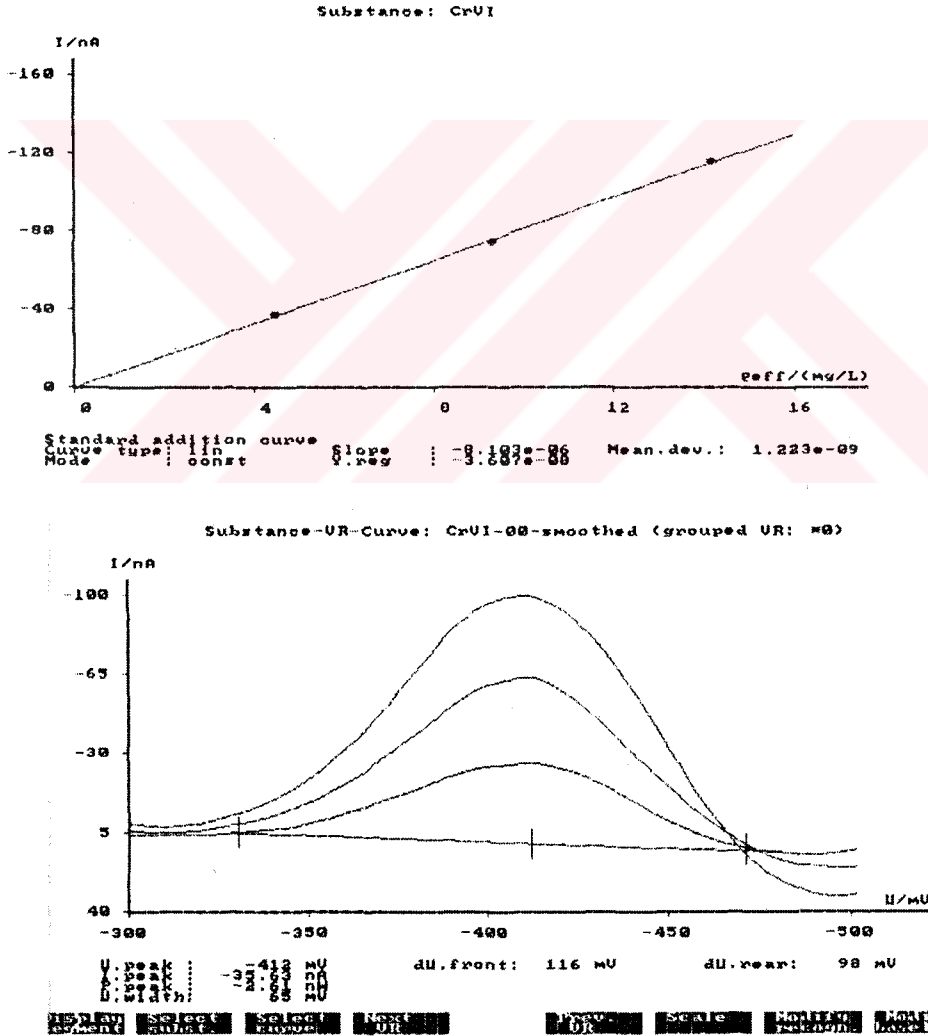


Resim 9.2 : Numune alınan Gediz Nehri görüntüsü

Polarografik olarak Cr(VI) tayini yapıldığından atık sular içindeki Cr(III) iyonları öncelikle Cr(VI) iyonlarına yükseltgenmiştir. Yükseltgenme işleminde örnekler üzerine 10 mL distile su ilave edilmiş, iki damla $KMnO_4$ damlatılıp, H_2SO_4 ilave ettikten sonra kaynama noktasına kadar ısıtılan numuneye pembe renk görününceye kadar potasyum permanganat damlatılmaya devam edilmiştir. Hacmi sabit tutulan çözeltiye NaOH ilave edilerek pH 5-9 arasına getirilmiştir.

Bu şekilde analize hazırlanan, Cr(VI) içeren örnekler 20mL bidistile su, 1mL KCl (1M), 1mL NaOH (1M) ve 0,1mL örnek konularak standart katma yöntemiyle Cr(VI) miktarı polarografi cihazından okunmuştur.

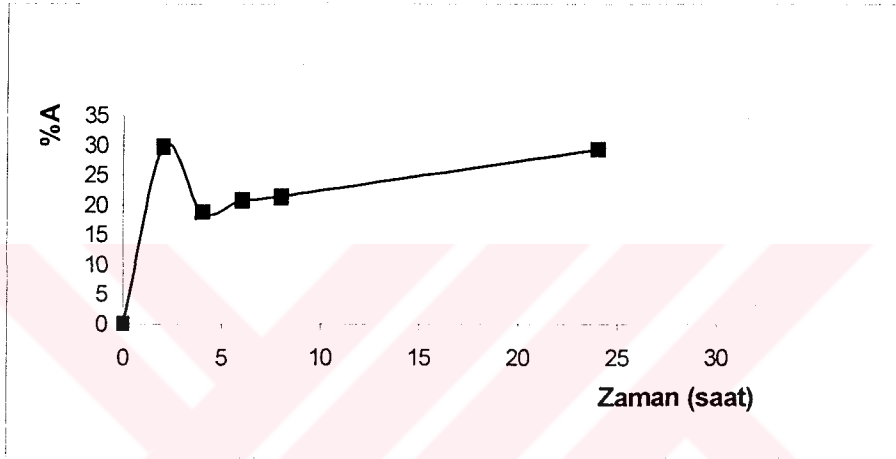
Ölçülen miktarlardan yararlanılarak % Adsorbans değerleri bulunmuş ve deri sanayi atık sularının Zaman - % Adsorpsiyon ile Gediz örneklerinin sıcaklık - % Adsorpsiyon ve mesh (mikrometre) - % Adsorpsiyon grafikleri çizilmiştir.



Polarogram 9.1.: Standart Cr(VI) çözeltisi ile alınan standart katma eğrisi ve polarogramı

Tablo 9.56. Kalsine edilmemiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

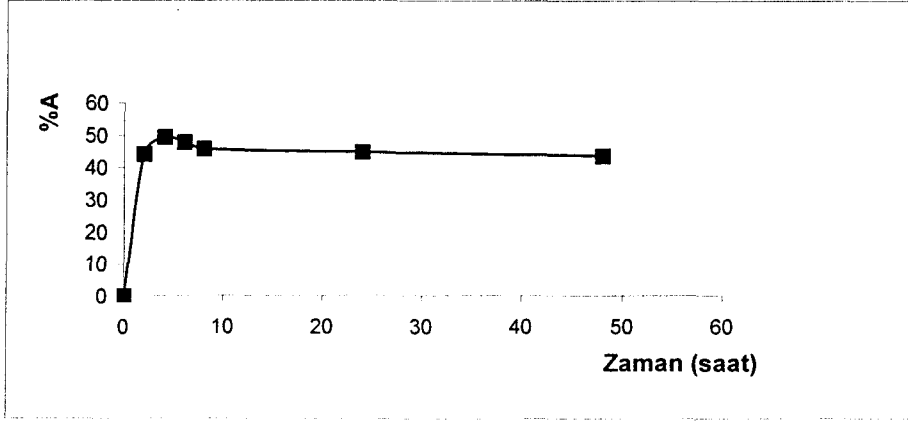
	Başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat
mg/L	350,8	246,58	285,44	277,76	275,61	248,06
%A	0	29,70	18,63	20,82	21,43	29,28

**Şekil 9.56.** Kalsine edilmemiş Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.56. Kalsine edilmemiş Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.57. 100⁰C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat	48 saat
mg/L	350,8	195,31	177,08	182,41	189,71	193,27	197,53
%A	0	44,32	49,52	48,00	45,92	44,90	43,69

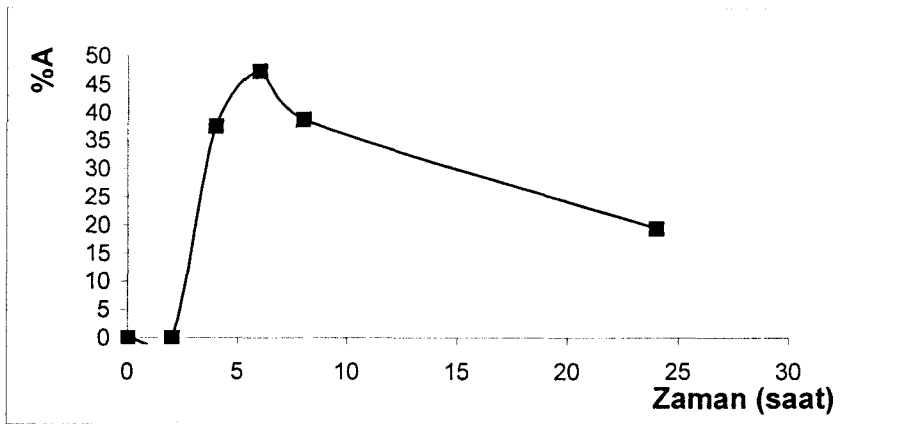


Şekil 9.57. 100°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.57. 100°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.

Tablo 9.58. 200°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat
Mg/L	350,8	---	219,1	184,7	214,8	282,52
%A	0	0	37,54	47,35	38,76	19,46

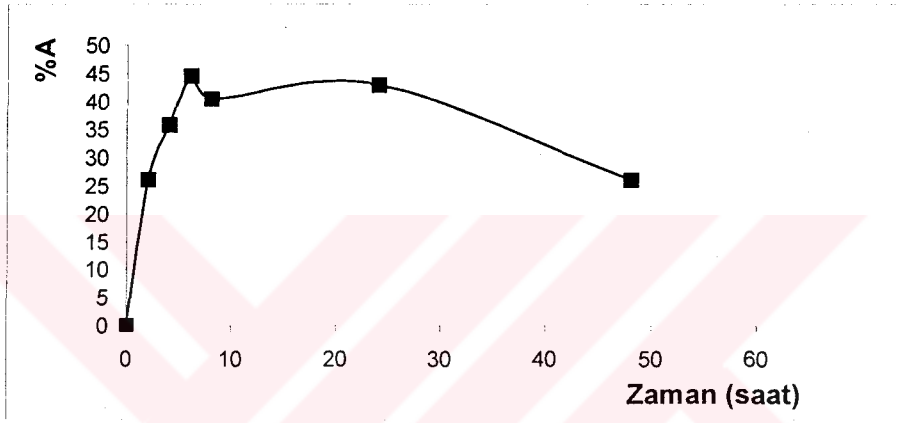


Şekil 9.58. 200°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

En iyi adsorpsiyon 6 saatte gerçekleşmektedir.

Tablo 9.59. 400°C de Kalsine edilmiş 200 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat	48 saat
Mg/L	350,8	259,08	225,19	194,04	208,8	199,84	259,2
%A	0	26,14	35,80	44,68	40,48	43,03	26,11

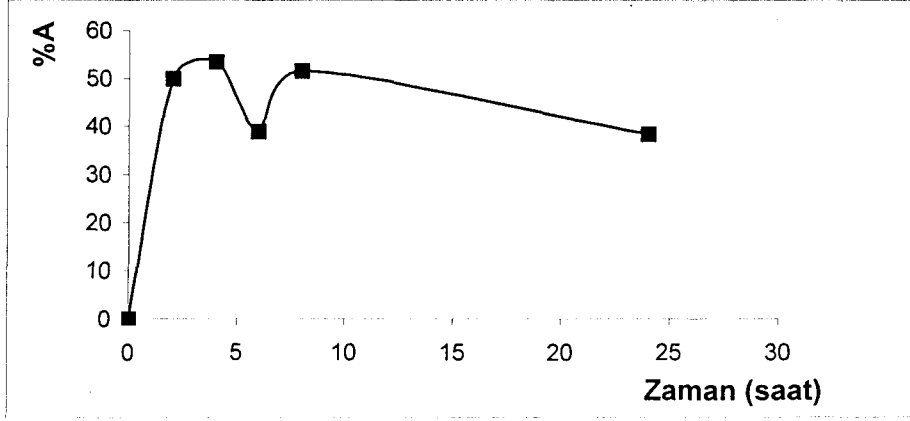


Şekil 9.59. 400°C de Kalsine edilmiş 200 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.59. 400°C de Kalsine edilmiş 200 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.60. 400°C de Kalsine edilmiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat
Mg/L	350,8	175,5	163,4	213,87	170,14	215,8
%A	0	49,97	53,42	39,03	51,50	38,49

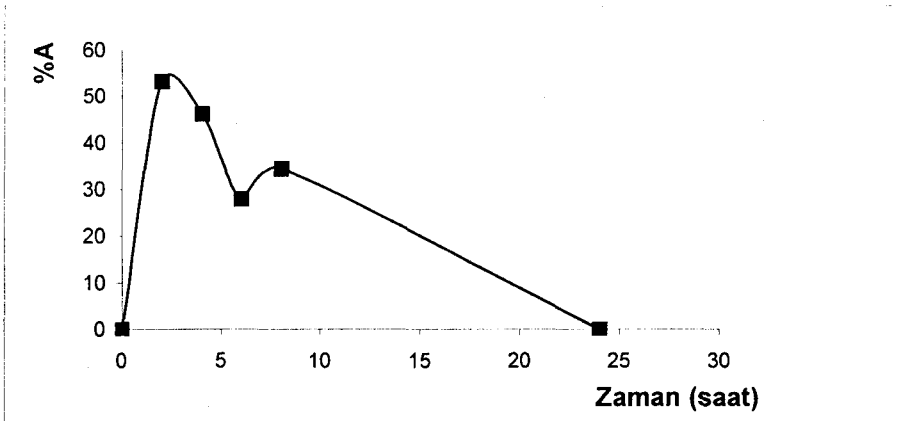


Şekil 9.60. 400°C de Kalsine edilmiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.60. 400°C de Kalsine edilmiş 400 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.61. 600°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat
Mg/L	350,8	164,07	188,95	252,77	230,01	374,5
%A	0	53,23	46,13	27,94	34,43	0

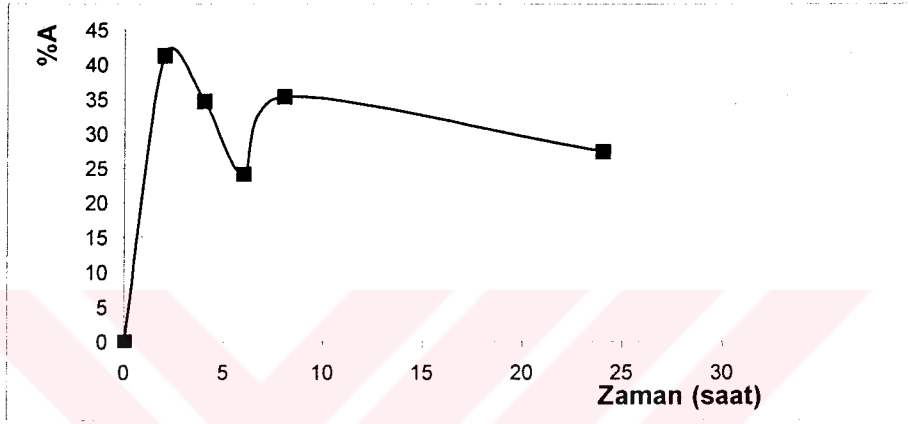


Şekil 9.61. 600°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.61. 600°C de Kalsine edilmiş 600 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.62. 800°C de Kalsine edilmiş 100 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat
Mg/L	350,8	206,07	229,1	266,07	226,76	254,6
%A	0	41,25	34,69	24,15	35,35	27,42

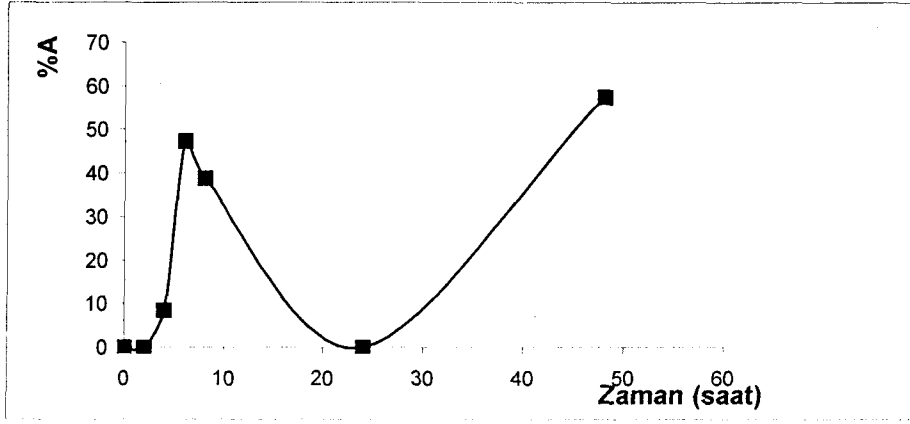


Şekil 9.62. 800°C de Kalsine edilmiş 100 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.62'de 800°C de Kalsine edilmiş 100 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi verilmiştir.

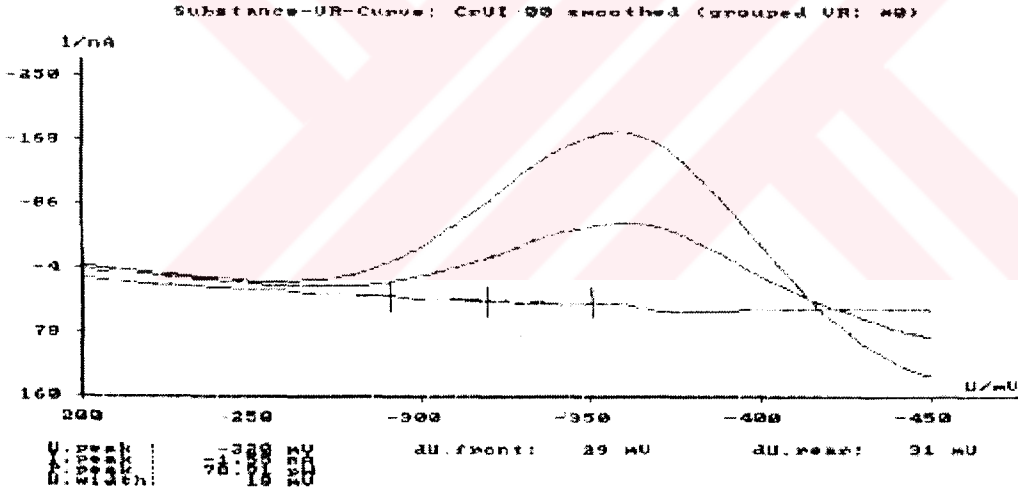
Tablo 9.63. 800°C de Kalsine edilmiş 800 mesh Kula volkanitinin polarografik ölçüm değerleri

	başlangıç	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat	24 saat	48 saat
Mg/L	350,8	780,6	320,7	184,4	214,6	413,5	293,4
%A	0	0	8,58	47,43	38,82	0	57,4



Şekil 9.63. 800°C de Kalsine edilmiş 800 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimi

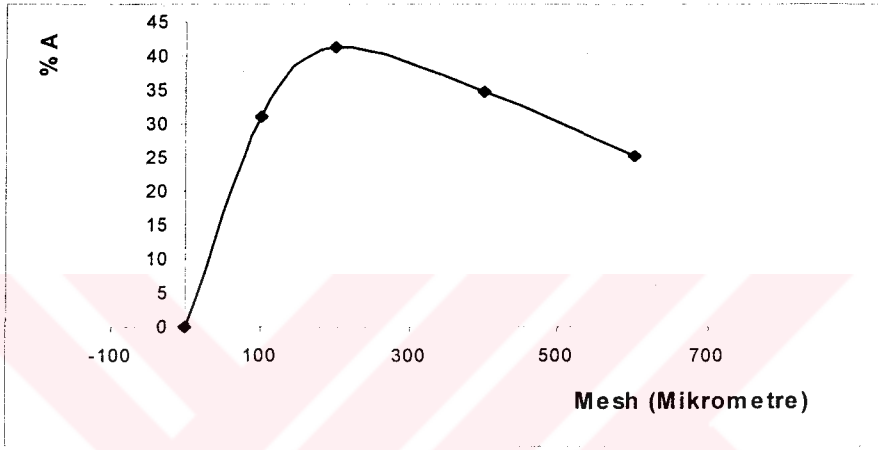
Şekil 9.63. 800°C de Kalsine edilmiş 800 mesh Kula volkanitinin polarografik zamana bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir



Polarogram 9.2 : Gediz numunesiyle alınan polarogram örneği

Tablo 9.64. 600^oC de kalsine edilmiş farkı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	100 mesh	200 mesh	400 mesh	600 mesh
Mg/L	64,95	44,72	38,13	42,36	48,54
%A	0	31,15	41,29	34,78	25,26

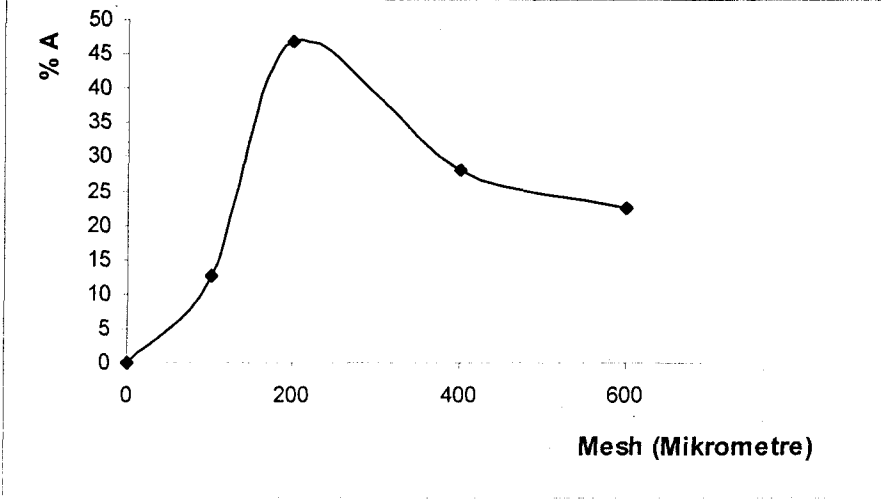


Şekil 9.64. 600^oC de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.64. 600^oC de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimini veriyor.

Tablo 9.65. 600^oC de kalsine edilmiş farkı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinin polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	100 mesh	200 mesh	400 mesh	600 mesh
Mg/L	64,95	56,74	34,49	46,70	50,30
%A	0	12,64	46,90	28,10	22,55

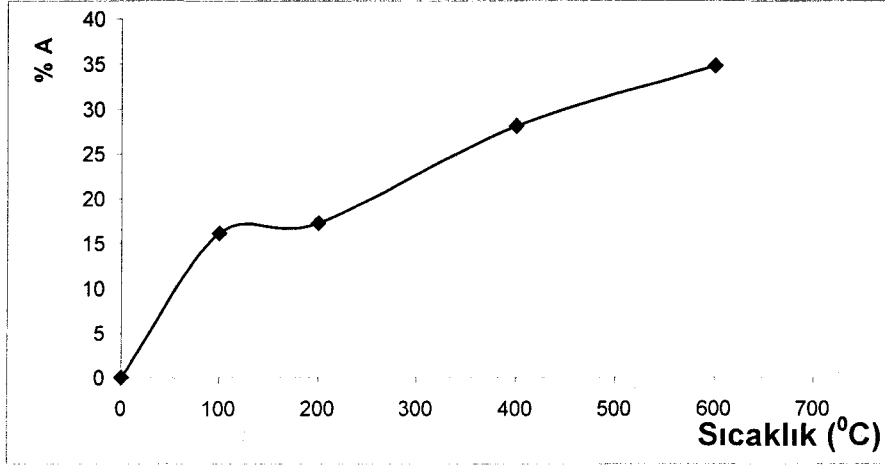


Şekil 9.65. 600^oC de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.65. 600^oC de Kalsine edilmiş farklı mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi veriyor.

Tablo 9.66. Farlı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	Kalsine Edilmemiş	200 °C	400 °C	600 °C
Mg/L	64,95	54,47	53,71	46,70	42,36
%A	0	16,13	17,30	28,10	34,78

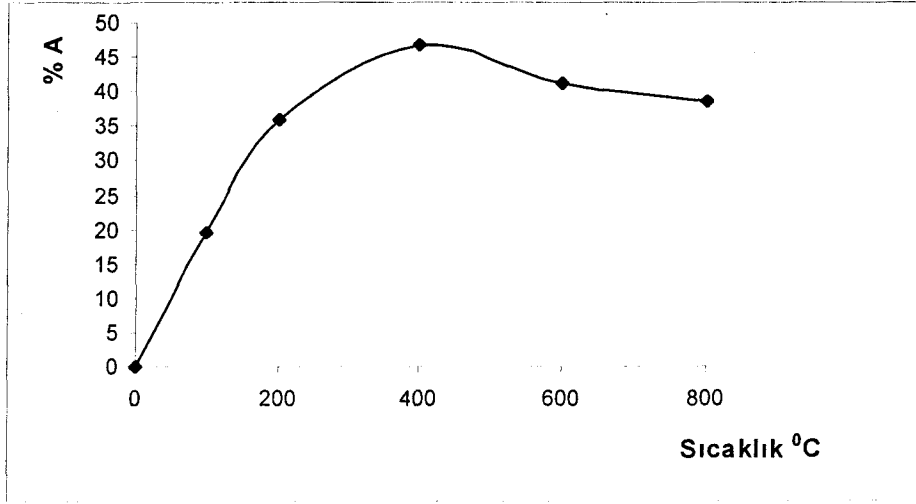


Şekil 9.66. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi

Şekil 9.66. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 400 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimini vermektedir.

Tablo 9.67. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik ölçüm değerleri

	Başlangıç	Kalsine Edilmemiş	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
Mg/L	64,95	52,24	41,61	34,49	38,13	39,87
%A	0	19,57	35,93	45,90	41,29	38,61

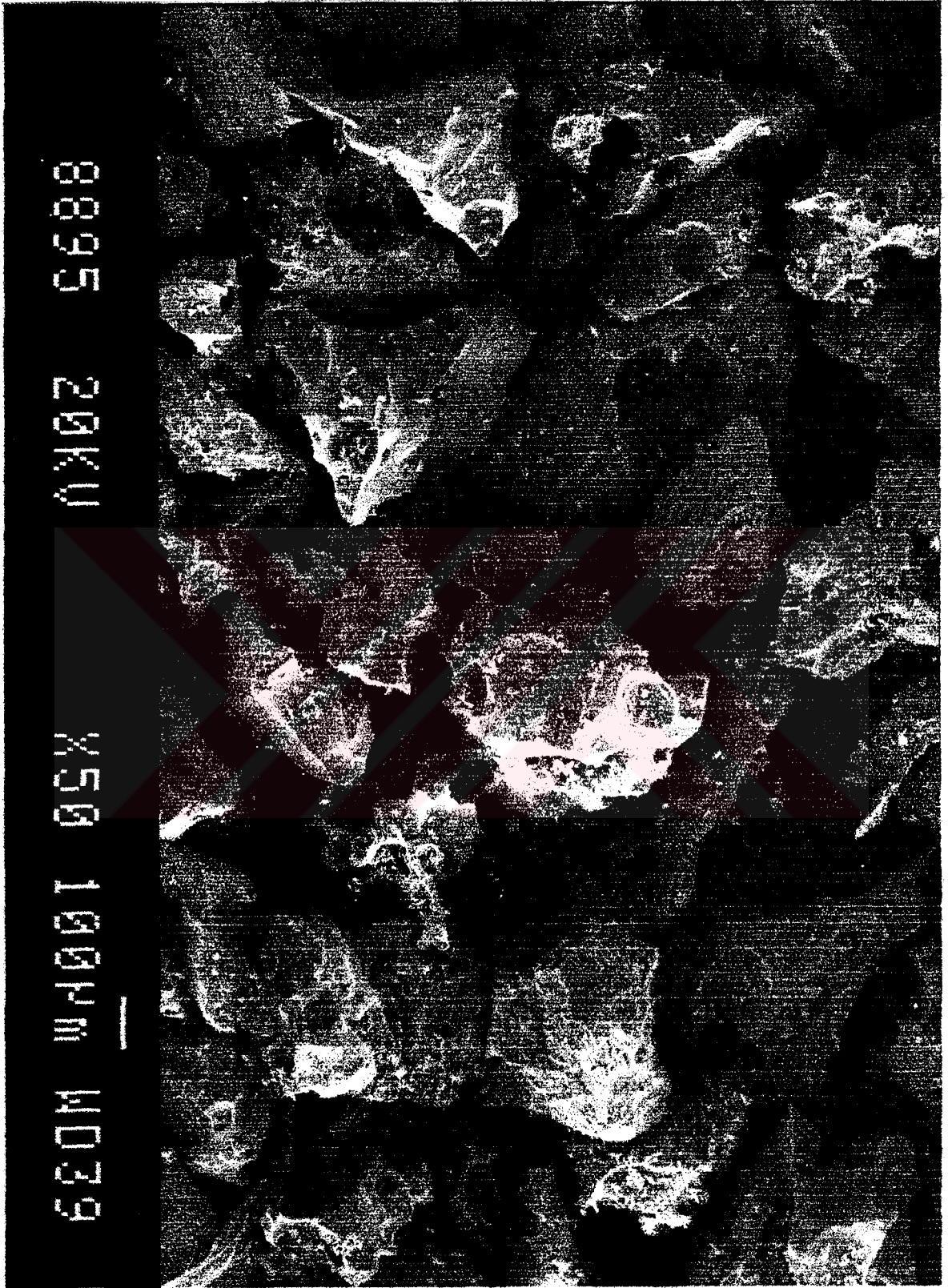


Şekil 9.67. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimi

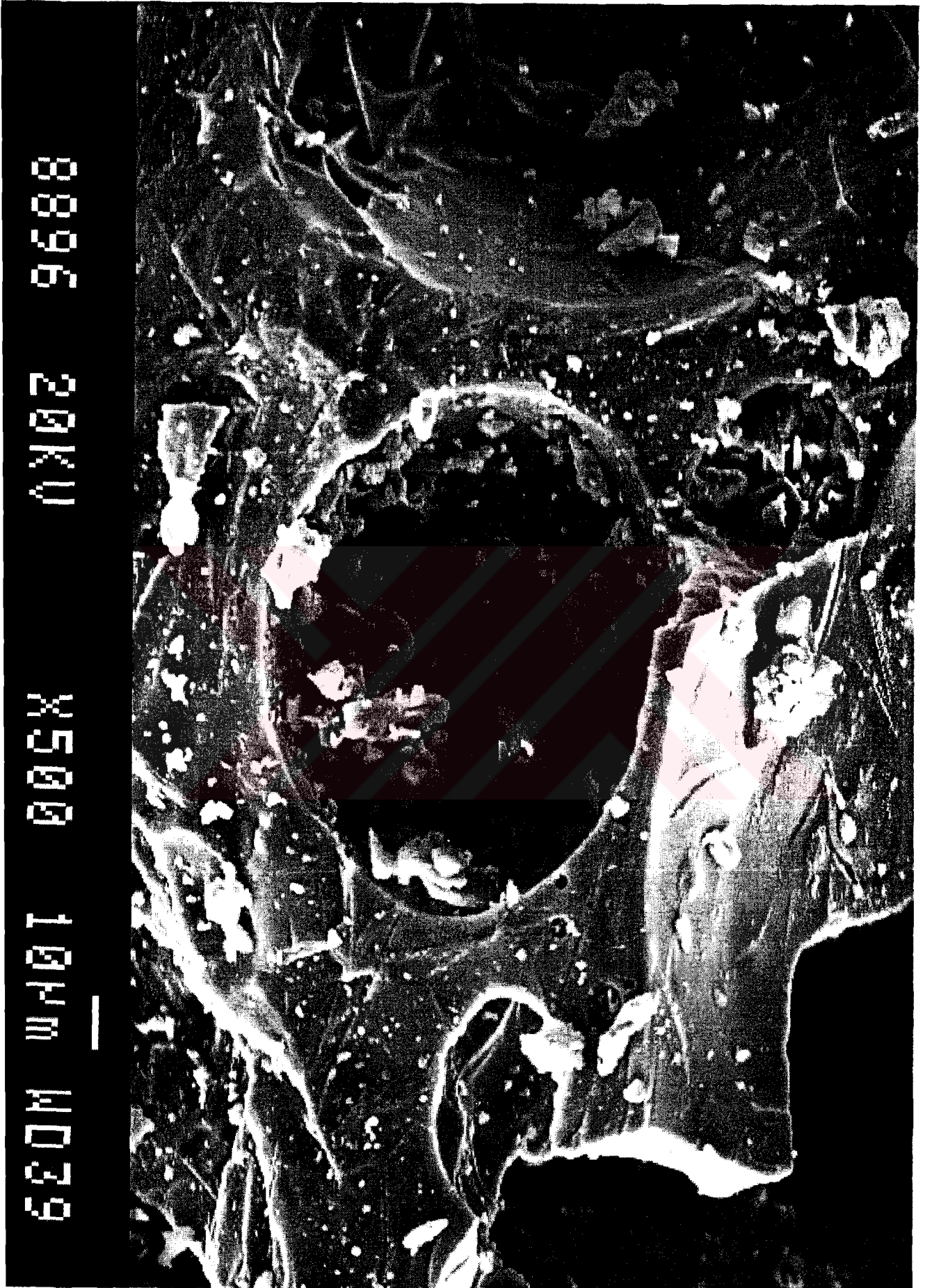
Şekil 9.67. Farklı sıcaklıklarda Kalsine edilmiş 200 mesh büyüklükte Kula volkanitinin Gediz Nehri örneklerinde polarografik mesh büyüklüğüne bağlı % Adsorpsiyon değişimini göstermektedir.

9.4.3. Kula Volkanitinin SEM Görüntüleri

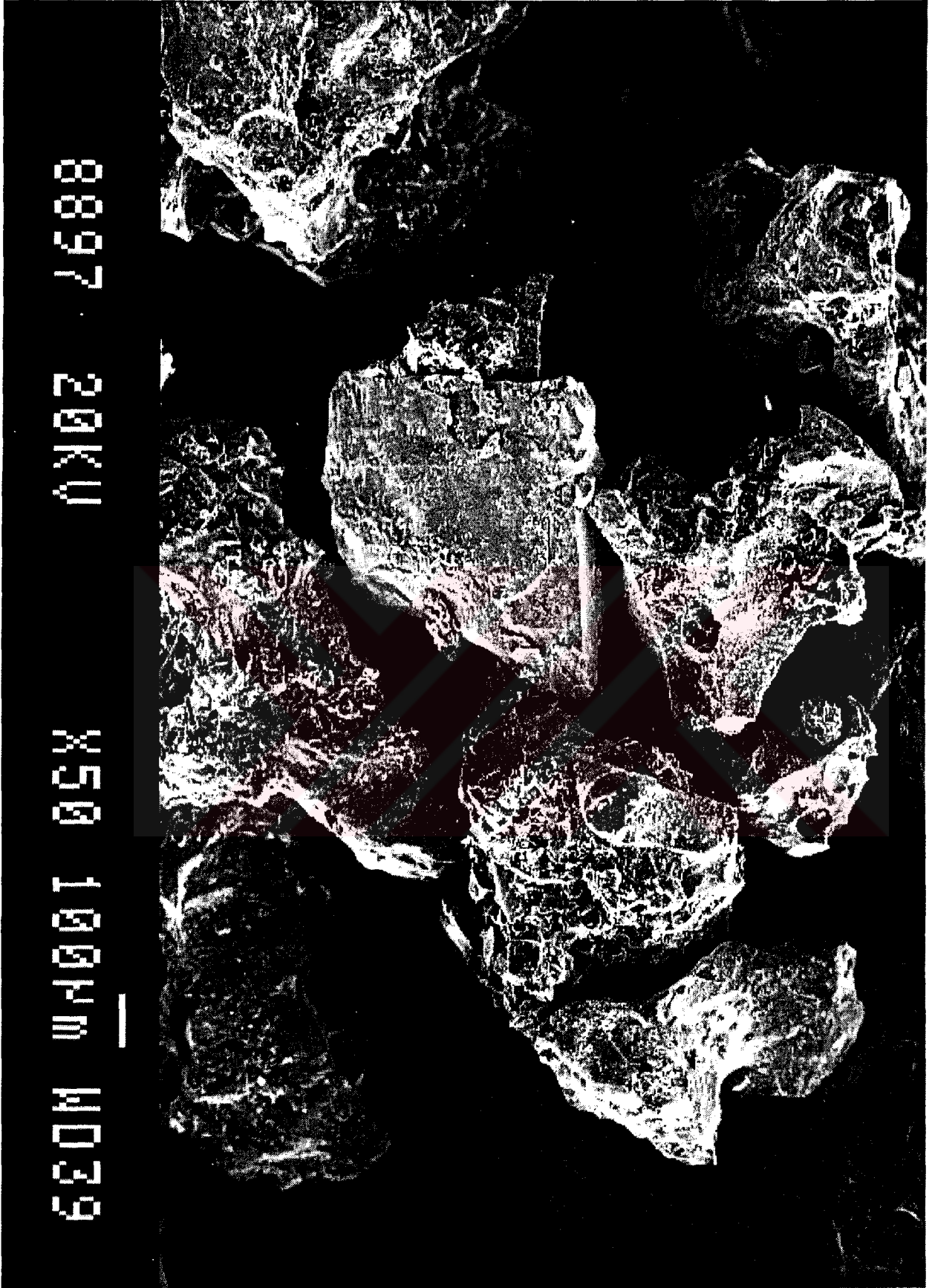
Kula volkanitinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri elde edilmiş, bu görüntülerde aşağıda verilmiştir (Şekil 9.68-71).



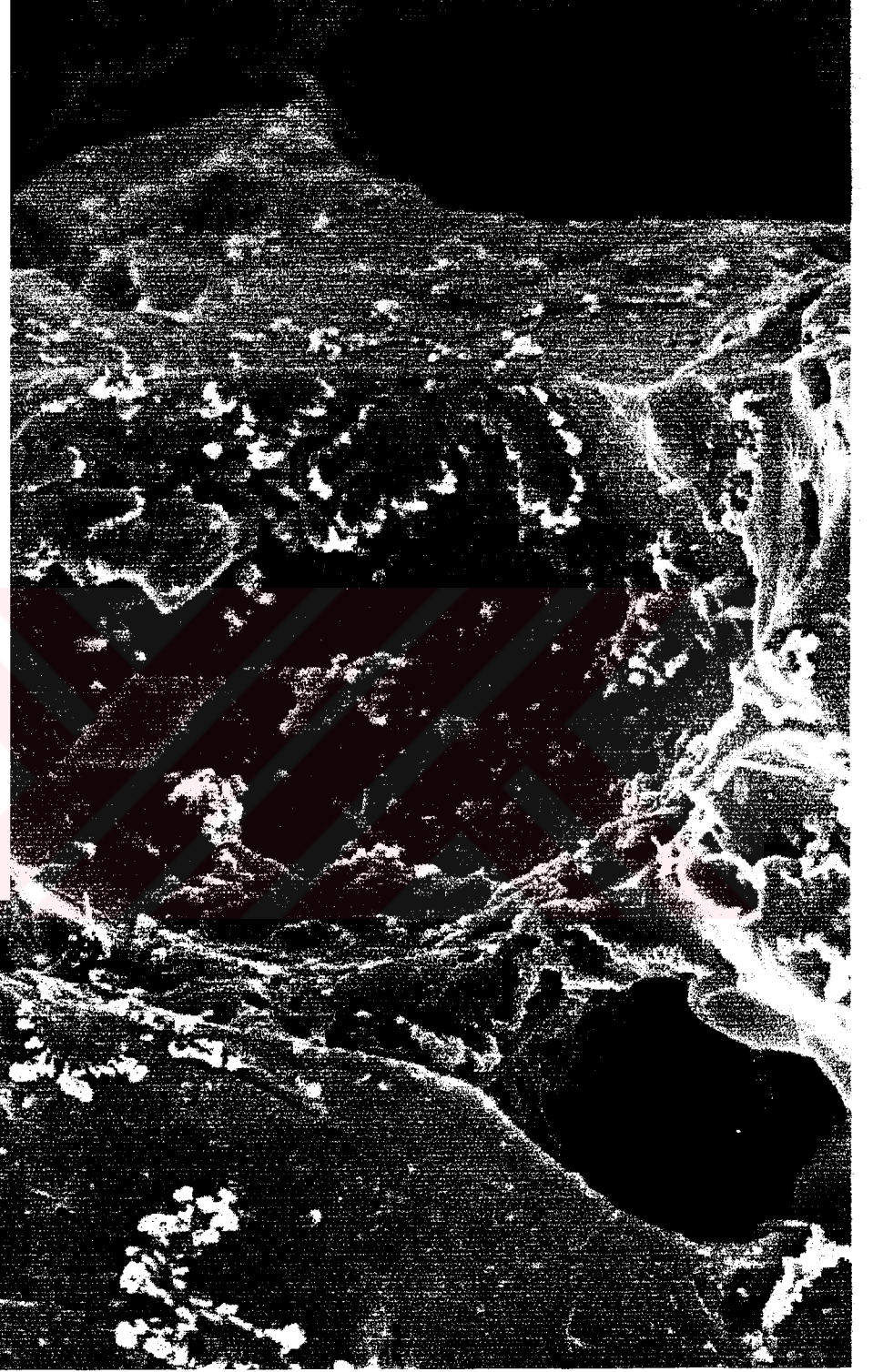
Şekil.9.68. Kula volkanitinin adsorpsiyon öncesi 50 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 9.69. Kula volkanitinin adsorpsiyon öncesi 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 9.70. Kula volkanitinin adsorsiyon sonrası 50 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 9.71. Kula volkanitinin adsorpsiyon sonrası 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü
SEM görüntüleri uzun zaman sonra alındığından adsorbe olan kromun desorpsiyona uğramıştır.
Bu nedenle gözenekler boş görünmektedir.

10. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde metaller bulunur. Metaller, değerli maddeler arasında yer alır. Kimi metal bileşikleri çevreye yayılarak kirlilik oluşturur. Sularda metaller çözünmüş olarak veya su dibinde toplanmış olarak bulunur. Bu kirlenme şehir, endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanır. Metalik kirlenmeler organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. En fazla bir metal bileşigi bir başka bileşige dönüşebilir. Ancak metal iyonu kaybolmaz.

Metal kirliliklerinin giderilmesine yönelik olarak adsorpsiyon yöntemini kullanıldı. İncelenen metal, Krom (III) tür. Yapılan deneylerde spektrofotometrik ve polarografik ölçümler alınmıştır. Kula volkanitinin Cr(III) ü adsorpladığı SEM görüntüleriyle de desteklenmeye çalışılmıştır. Polarografik olarak Cr(III) ün tayini diğer metallere göre biraz daha zordur. Elektrolit ortam olarak 1M KCl+1M NaOH seçildi. Ancak tayin için öncelikle Cr(III) ün Cr(VI) ya yükseltgenmesi gerekmektedir. Bu çalışma ortamı hazırlandıktan sonra polarografik olarak ölçümler alındı. Çalışma parametreleri olarak seçilen kızdırma sıcaklığı, tanecik boyutu, karıştırma hızı, adsorban miktarı seçildi.

UV-Visible Spektrofotometre ölçümlerine göre laboratuvar koşullarında oluşturulan suni krom kirliliğinde 400 °C , 200 mesh; deri sanayinden alınan örneklerle yapılan çalışmada 600 °C, 200 mesh, adsorpsiyon miktarına bağımlı olarak yapılan deneyde ise 30 g in en verimli miktar olduğu bulundu.

Polarografik ölçümlerde ise deri sanayi atıkları ile yapılan deneyde 100 °C , 600 mesh in, Gediz nehrinden alınan örneklerle yapılan çalışmada 400°C, 200 mesh in en iyi parametre olduğu belirlenmiştir.

Parametre olarak neden pH incelenmedi denilirse, derinin tabaklanması aşamasında atılan kromlu atık suların pH ı 3,8 – 4 civarındadır. Yapılan çalışmada da deney öncesi ve deney sonrası ortam pH ının değişmediği belirlenmiştir. Ayrıca; krom (III) içeren ortamlarda pH arttıkça krom (III), hidroksitleri halinde çökmektedir. Bu da çalışma amacımızın dışında kaldığından dolayı pH parametre olarak seçilmemiştir.

Zamana bağılı adsorpsiyon değişimleri incelendiğinde, genel olarak 8 saatten sonra alınan ölçümlerde adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum bize adsorpsiyonun fiziksel olduğunu, bir süre sonra adsorpsiyonun sona erip, desorpsiyon meydana geldiğini düşündürmüştür.

Kalsine edilmeden kullanılan adsorban , kalsine edilmiş adsorbanla kıyaslandığında kalsine edilmemiş adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin dolayısıyla adsorplanan krom

miktarının çok daha az olduğu bulunmuştur. Örneğin; kalsine edilmemiş adsorbanda % 15 civarında, kalsine edilmiş adsorbanla yapılan çalışmada % 40 civarında olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre; KULA VOLKANİTİNİ ADSORPLAMA MATERYALI OLARAK KULLANILMASI ÖNERİLEBİLİR.



11. KAYNAKLAR :

1. Edesen, G., Han, A.; "Aritmada Genel Kavramlar ve Pamuklu Tekstil Atık Sularının Arıtılması", Sümerbank Holding A.Ş., Yayın No :127, Bursa, 1992.
2. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/Atıksu.htm>
3. Gündüz, T.; Çevre Sorunları, 2. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1998.
4. De Boodt, M.F.; " Application of the Sorbiton Theory to Eliminate Heavy Metals from Waste Waters and Contaminated Soils" , Interactions at the Soil Colloidal-Soil Solution Interface, NATO 1751series, 190, 293-320, Dordrecht Netherlands, 1991.
5. Sandel, P., Karlsson, S., Lohm,U.; " Enviromental Impacts of Old Mine Tailings Deposit. Metal Concentrations and Water Pathways", Hydrology, 18, 301-302, 1987.
6. Rai, D., et. Al " Chromium Reactions in Geological Materials" Interim Report EPR1 EA 5741, Palo Alto, California, 1986.
7. Şengül, F.; Endüstriyel Atık Suların Özellikleri ve Arıtılması, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İzmir, 1989.
8. Silva, M.C., Gazzi Salum, M.J. and Araujo, A.C.; "Precipitate Flotation For Metallurgical Effluents" Proc. XVIII International Mineral Processin Congress, 1429-1438, Sydney, 1993
9. Merian, E.; Metals and Their Compounds in the Enviroment, Germany, 1991.
10. Townshend, A.; Encylopedia of Analitical Science, Academic Press, London, 1995.
11. King, R.B.; Encylopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons Chishester, England, 1994.
12. Budawari, S.; The Merck Index, Eleventh Edition Merck and Co.inc; Rahway, 1989.
13. Şahin, A.; Doğal suların jeokimyası, Reform Matbaası, İzmir, 1991.
14. Kayar,V.N.; "Gediz Nehrindeki Bazı Kimyasal Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi",C.B.Ü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2000.
15. Demir,M.,Demirci,Ş.,Usanmaz,A., Anorganik Kimya ve Uygulaması, Türk Hava Kurumu Basımevi, Ankara, 1989.
16. Monteiro, M.I.C.,Avila A.K., Neumann, R.;" Determination of chromium by Electrothermal Atomic absorption spectrometry in Waters Using a forked Platform and co-Injection of Mg as chemical Modifier" Analytica Chimica Acta 428, 265-268,2001.
17. Yakalı, T., Dikmelik, Y.; deri Teknolojisi Yaş İşlemler, Özen Ofset Matbaacılık, İzmir, 1994.
18. Toptaş, A.; deri Teknolojisi, Sade Ofset Matbaacılık, İstanbul, 1993.
19. Samanta, G., Boring B.C. and Dasgupta P.K.; "Continuous Automated Measurment of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter" Analytica Chimica Acta, 73, 2034-2040, 2001.
20. <http://europa.e.u.int/comm/enviroment>.

21. Jordao, C.P.,Pereiare, J.C., Brune, W.Pereina, J.L., Braathen, P.C., Environ. Technolopy, Heavy Metal Dispersion From Industrial Wastes in the Vole de Aco-Minas Gerais, Brasil, 1996.
22. <http://www.grad.cmu.ac.th/abstarct/2000/sci/absract/sci>
23. Batki,H.,Kucuksezgin,F., Uslu O.;" Trace Metal Distribution in Different Chemical Fractions of Marine Sediments along the Eastern Aegen Shelf" Toxicological and Enviromental Chemistry by Chemweb, 2001.
24. Shaffer, R.E., Cross J.O., rose S.L., Elam W.T" Speciation of Chromium in Simulated Soil samples Using X-Ray Absorption Spectroscopy and Multivariate Calibration" Analytica Chimica Acta , 442:2, 295-304, 2001.
25. He, Y., cervera, M.L.,Pastor, A. And Guardia M. ;" Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Mineral Water by Bidirectional Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", Analytica Chimica Acta, 447:1-2, 135-142, 2001.
26. Gündüz,T.; Instumental Analiz , A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.
27. Ersoy, N.; " Soma Termik Santrali Uçuuc Külleri ile Cu²⁺ Kirliliğinin Giderilmesi", C.B.Ü. Bitirme Çalışması, Manisa, 2001.
28. Yıldız,A. ve Genç, Ö.; Enstrumental Analiz, Ankara, 1993.
29. Willer, H.H.J. Merritt, L.L.J. Deen, J.A.J. Settle, F.A.; " Instrumental Methods of Analysis", Wordwarth inc., California, 1988.
30. Ayca, Ş.; Polarografik Ve Voltametik Teknikler, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını, istanbul, 1994.
31. Dikman, E., enstrümental Analiz, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1985.
32. Adeloju, S.B.; " comparison of Some WetDigestion and Dry Ashinh Methods for Voltametric Trace Element Analysis.
33. Metrohm Information; " Voltametric Determination of different Chromium Species in Hydrothermal Solutions", Second edition, 2000.
34. Wang, J., Lu, J., Tian, B., et all.; " Flow Probe Forinsitu Electrochemical Monitoring of Trace Chromium.
35. Li, Y., Xue H.; " Determination of Cr (III) and Cr (VI) Species in neutral Waters by Cathodic Stripping Voltametry", Analytica Chimica Acta, 448.1-2, 121-134, 2001.
36. Koçak,S.,Ayca,Ş.,Ayca,H.A.,Haklı,Ö.,Kaynar,Ü.H.; "Kula Kili Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İzlenmesi, XI.Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul,2001.
37. Evers, U., Schlipköter, H. W.;Encyclopedia of Analytical Science, Volume 8, pp:4990-4996, 1995.
38. Reiner, R.; "Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis, <http://www.amazon.com/exec/obidos/ASIN/0306441756/lksmsubsite-df1-2-20/104-2944208-4115915>.

39. Alberty, R.A., Silbey, J. R., Physical Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., pp:832-844, 1995.
40. <http://www.rse.quebec.ca/ang/vol13/v13n3a7.htm>
41. Sarıkaya, Y. ; Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1997.
42. Koçak, S., Aycan, Ş., Haklı, Ö. Hiçsönmez, Ü ; "Adsorpsiyon İzotermi ile Kula Volkaniti Üzerine Kurşun (II) nin Adsorplama Kapasitesinin Hesaplanması ve Karşılaştırılması" 1. Ege Fiziko Kimya Günleri, 5-7 Haziran 2002, İzmir.
43. Kestelloğlu, K. ; "Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması" Doktora Tezi, İzmir, 1990.
44. François, M.M., Morel, J.G. ; Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., Newyork, 1993.
45. Uslu, O. , Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzmir, 1990.
46. Şengül, F. ; Gediz Nehri Kirliliği ve Çevresel Etkileri, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Bornova, İzmir.
47. DSİ Gediz Havzası Raporu, DSİ 2. Bölge Müdürlüğü, İzmir, 1993.
48. Mutluay, H., Demirak, A. ; Su Kimyası, s.33-34, Koza Basım Yayım Dağıtım A.Ş, İstanbul, 1996.
49. Connel, D.W., Miller, G.J.; Chemistry and Ecotoxicolog of Pollution, John Wiley and Sons, Inc., Newyork, 1984.
50. Uslu, O., Akyarlı, A. ; ÇED İzmir Limanı ve Yanaşma Kanalı Tarama Malzemelerinin Dökü Alanları Raporu, İzmir, 1992.
51. Fifield, F., Heines, P.J. ; Enviromental Analitical Chemistry, Newyork, 1995.
52. Tariq, J., Ashraf, M., Jaffer, M. ; "Heavy Metals Pollutions of Chennap River", Toxicological and Enviromental Chemistry, 1993.
53. Muller, H.W., Schwaighofer, B., Kalman, W. ; "Heavy Metal Contents in River Sediments", Water, Air and Soil Pollution, 1994.
54. Koçak, S., Aycan, Ş.; "Kurşun (II) Kirliliğinin Kula Volkaniti ile Giderilmesi", XIV.Ulusal Kimya Kongresi, S:120, Diyarbakır, 2000.
55. Ercan, T., Öztürnalı, Ö.; "Kula Volkanizmasının Özellikleri ve İçerdiği "Base Surge" Tabaka Şekilleri, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, V.25, 117-125, 1982.
56. Uçucu Küllü Yapı Blok Elemanı Üretimi Ön Çalışmaları ve Fizibilite Etüdü Nihai Raporu, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir, 1985.
57. Eriñç, S. "Kula ve Adala Arasında Genç Volkan Reliyefi", I.Ü Coğrafya Enstitüsü Dergisi, C.19, s.17, İstanbul, 1970.
58. Türkiye elektrik Kurumu İçin Hazırlanan "Uçucu Küllü yapı Blok Elemanı Üretimi Ön Çalışmaları ve Fizibilite Etüdü Nihai Raporu", Cilt II, DEÜ İnş. Müh., İzmir, 1985.

59. Ercan, T., Günay, E., Dincel, A., Türkecan, A., Küçükayman, A.; Kula-Selendi Yörelerinin Jeoloji ve Volkanitlerin Petrolojisi, MTA Enst.,Ankara, 1980.
60. Canet, J., Jaoul, P.; Manisa-Aydın-Kula-Gördes Bölgesi Jeolojisi Hakkında Rapor. "MTA Enst., Ankara, 1946.
61. Altınbaş, Ü.; "Kula ve Çevresi Bazalt Lavları, Külleri ve Curufları Üzerine Oluşmuş Toprakların Allofan ve Serbest Oksitler İçeriği ile Bunların 7. Tahmin Sistemindeki Yerleri", E.Ü. Ziraat Fak. Yay. 1-32, Bornova, 1980.
62. Erdoğan, G., Ertok, H.; Kula Yöresindeki Bazalt Curuflarının Hafif Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, MTA Enst.,Ankara, 1983.



ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Hasan Ayhan AYCAN
DOĞUM YERİ : DENİZLİ
DOĞUM TARİHİ : 30.12.1966
ÜNVANI : Kimya Öğretmeni
GÖREVİ : Öğretmen
GÖREV YERİ : Bornova Mimar Sinan EML
YABANCI DİLİ : İngilizce
MEDENİ HALİ : Evli
ÖĞRENİM DURUMU : Lisans: 1985-1989 DEÜ Buca Eğitim Fak.
Yüksek Lisans: 1999- Celal Bayar Üniversitesi

VERDİĞİ DERSLER : Deri teknolojisi bölüm dersleri

ÇALIŞMA KONULARI : Atık Sulardaki Ağır Metal Arıtımı,
Adsorban Özellikli Doğal Materyaller,
Krom (III) Kirliliğinin Giderilmesi,