

**FENTON REAKTİFİ VE DEMİR SÜLFAT / DİKROMAT  
YÜKSELTGENLERİYLE DEMİR KOLONUNDA SULARDAN  
ARSENİK VE KROM GİDERİLMESİ**

**GİZEM UĞURLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006  
ANKARA**



**FENTON REAKTİFİ VE DEMİR SÜLFAT / DİKROMAT  
YÜKSELTGENLERİYLE DEMİR KOLONUNDA SULARDAN  
ARSENİK VE KROM GİDERİLMESİ**

**GİZEM UĞURLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006  
ANKARA**

Gizem UĞURLU tarafından hazırlanan FENTON REAKTİFİ VE DEMİR (II) SÜLFAT / DİKROMAT YÜKSELTGENLERİYLE DEMİR KOLONUNDA SULARDAN ARSENİK VE KROM GİDERİLMESİ adlı tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Üye : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Üye : Doç. Dr. Recai İNAM

Üye : Doç. Dr. Güler EKMEKÇİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Tarih : 08/06/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gizem Uğurlu

**FENTON REAKTİFİ VE DEMİR (II) SÜLFAT / DİKROMAT  
YÜKSELTGENLERİYLE DEMİR KOLONUNDA SULARDAN ARSENİK VE  
KROM GİDERİLMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Gizem UĞURLU**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2006**

**ÖZET**

Bu çalışmada, yükseltgen olarak Fenton Reaktifi ve  $\text{FeSO}_4$ /Dikromat kullanılarak sulardan arsenik ve kromun giderilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla arsenik ve kromun demir granülü içeren kolonda tutulmasına etki eden faktörlerin optimizasyonu yapılmıştır. 150 g  $\text{Fe}^0$  dolgulu kolonda 100 mL' lik arsenik ve krom içeren çözeltide 40 mg  $\text{FeSO}_4$ /20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ve 40 mg  $\text{FeSO}_4$ /20 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çiftlerinin pH=3' deki giderme miktarının en fazla olduğu belirlenmiştir. Arsenik ve krom içeren su numunelerinin kolondan geçirilmesine suyun sertliğinin etkisi incelenmiştir. Su sertliğinin As ve Cr gidermeyi artırıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca metot çeşme suyuna arsenik ve krom ilave edilerek ve Ankara çayından alınan su numunesinden As ve Cr giderme için uygulanmıştır. As ve Cr' un ICP-OES ile tayini için Standart Referans Madde (Nist 1643e) kullanılarak doğruluk analizi yapılmıştır.

Bilim Kodu : 201.01.004.  
Anahtar kelimeler : As ve Cr giderilmesi, Fe kolonu, Fenton reaktifi  
Sayfa Adedi : 63  
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**SIMULTANEOUS ARSENIC AND CHROMIUM REMEDIATION FROM  
WATER BY FENTON AND IRON SULFATE / DICROMATE OXIDATION ON  
ZERO VALENT IRON  
(M.Sc. Thesis)**

**Gizem UĞURLU**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
June 2006**

**ABSTRACT**

In this study, As and Cr remediation process by Fenton's and  $\text{FeSO}_4$ /dichromate reagent was applied on water samples. For this removal purpose optimization studies was practised on  $\text{Fe}^0$  granule column. The maximum removal efficiency is obtained in 150 g Fe (0) column with 40 mg  $\text{FeSO}_4$ /20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  and 40 mg  $\text{FeSO}_4$ /20 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  at pH 3 for 100 mL samples. The effect of water hardness was investigated within the removal capacity of As and Cr contaminated water. It was observed that water hardness increases the removal capacity of As and Cr. The same method was applied to tap water which contains As and Cr, and to Ankara stream water. As and Cr were determined by ICP-OES and the method's accuracy was checked with standard reference material (Nist 1643e).

Science Code : 201.01.004.  
Key Words : As and Cr remediation, Fe(0) column, Fenton's reagent  
Page Numbers : 63  
Adviser : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN' a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Prof. Dr. Nurcan KARACAN' a , ayrıca Uzman Kimyager Ferat Şahin' e ve laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarım Neslihan ASLANTAŞ, Barış ALTIN ve Burcu AYDOĞAN ALTIN' a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca her konuda benden yardım, destek ve ilgilerini esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                 | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET.....                                                       | iv           |
| ABSTRACT.....                                                   | v            |
| TEŞEKKÜR.....                                                   | vi           |
| İÇİNDEKİLER.....                                                | vii          |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....                                      | xi           |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                         | xii          |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                    | xiv          |
| 1. GİRİŞ .....                                                  | 1            |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA.....                   | 9            |
| 2.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi..... | 9            |
| 2.1.1. ICP-OES cihazı.....                                      | 10           |
| 2.1.2. Kaynak.....                                              | 10           |
| 2.1.3. Optik kısım.....                                         | 12           |
| 2.1.4. ICP ile işlem.....                                       | 13           |
| 2.1.5. Numune girişi.....                                       | 14           |
| 2.1.6. Girişimler.....                                          | 19           |
| 2.2. Fenton Tepkimesi.....                                      | 21           |
| 2.2.1. Demir derişiminin etkisi.....                            | 23           |
| 2.2.2. Demir türünün etkisi ( $Fe^{2+}$ ya da $Fe^{3+}$ ).....  | 23           |
| 2.2.3. $H_2O_2$ derişiminin etkisi.....                         | 24           |
| 2.2.4. Sıcaklığın etkisi.....                                   | 24           |

**Sayfa**

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.5. pH' nın etkisi.....                                                                            | 25 |
| 2.2.6. Tepkime süresinin etkisi.....                                                                  | 26 |
| 3. DENEYSEL KISIM.....                                                                                | 28 |
| 3.1. Cihaz ve Malzemeler.....                                                                         | 28 |
| 3.1.1. ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları.....                                                       | 28 |
| 3.1.2. Ultra saf su cihazı.....                                                                       | 28 |
| 3.1.3. Mikrodalga fırın.....                                                                          | 28 |
| 3.1.4. Kolon.....                                                                                     | 29 |
| 3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları.....                                                    | 29 |
| 3.2.1. Stok As(III) çözeltisi; 1000 ppm.....                                                          | 29 |
| 3.2.2. Stok As(V) çözeltisi; 1000 ppm .....                                                           | 29 |
| 3.2.3. Stok Cr(VI) çözeltisi; 1000 ppm .....                                                          | 29 |
| 3.2.4. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL,<br>1 ppm.....                   | 29 |
| 3.2.5. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL,<br>10 ppm .....                 | 30 |
| 3.2.6. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL,<br>100 ppm.....                 | 30 |
| 3.2.7. Sülfürik Asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) çözeltisinin hazırlanması; 25 mL,<br>6 M ..... | 30 |
| 3.2.8. Mangan sülfat (MnSO <sub>4</sub> ) çözeltisinin hazırlanması;<br>%5 (m/v).....                 | 30 |
| 3.2.9. Sodyum Borhidrür (NaBH <sub>4</sub> ) çözeltisinin hazırlanması;<br>%0,3 (m/v).....            | 30 |
| 3.2.10. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v).....                               | 30 |
| 3.2.11. Potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisi; %5 (m/v).....                                | 31 |

**Sayfa**

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.12. Kalibrasyon çözeltileri.....                                                                                | 31 |
| 3.2.13. Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması.....                               | 32 |
| 3.3.Uygulanan İşlemler .....                                                                                        | 35 |
| 3.3.1. Yükseltgen olarak Fenton reaktifi ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılması.....                     | 33 |
| 3.3.2. Kolondan As ve Cr giderme işlemi.....                                                                        | 33 |
| 3.3.3. İşlemde kullanılan maddelerin ve pH' nın optimizasyonu.....                                                  | 33 |
| 3.3.4. Kolondan geçen numunelerdeki artık $\text{H}_2\text{O}_2$ miktarının tayini.....                             | 34 |
| 3.3.5. ICP ile krom tayini.....                                                                                     | 35 |
| 3.3.6. ICP-Hidrür tekniği ile arsenik tayini.....                                                                   | 35 |
| 3.3.7. Standart referans madde analizi.....                                                                         | 35 |
| 3.3.8. Atık su numunesinin hazırlanması.....                                                                        | 35 |
| 3.3.9. Su sertliğinin ayırma üzerine etkisi.....                                                                    | 36 |
| 4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....                                                                                           | 38 |
| 4.1. As ve Cr Giderilmesine Kolon Dolgu Miktarının Etkisi.....                                                      | 38 |
| 4.1.1. Derişimi bilinen arsenik ve krom çözeltilerinin 50 g, 100 g, 150 g demir tozu içeren kolondan süzülmesi..... | 38 |
| 4.1.2. Aynı kolonda birden fazla süzmenin arsenik ve krom ayırmasına etkisi.....                                    | 41 |
| 4.2. Arsenik ve Krom Giderilmesine $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Miktarının Etkisi.....      | 42 |
| 4.3. Aynı Kolonda Birden Fazla Süzme Etkisinin İncelendiği Numunelerde Artık $\text{H}_2\text{O}_2$ Miktarı.....    | 45 |
| 4.4. pH' ın Arsenik ve Krom Giderme Üzerine Etkisi.....                                                             | 46 |
| 4.5. pH' ın Arsenik ve Krom Giderme Üzerine Etkisinin İncelendiği                                                   |    |

**Sayfa**

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| Numunelerdeki Artık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Miktarı..... | 48 |
| 4.6. Standart Referans Madde Analizi.....                      | 49 |
| 4.7. Metodun Gerçek Numunelerdeki Ayırmalara Uygulanması.....  | 50 |
| 4.7.1. Atık sularda arsenik ve krom giderilmesi.....           | 50 |
| 4.7.2. Çeşme suyuna eklenen As ve Cr' un giderilmesi.....      | 50 |
| 4.8. Su Sertliğinin As ve Cr Ayrılması Üzerine Etkisi.....     | 52 |
| KAYNAKLAR.....                                                 | 60 |
| ÖZGEÇMİŞ. ....                                                 | 63 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                      | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 1.1. Arsenik elementinin özellikleri .....                                           | 1     |
| Çizelge 1.2. Krom elementinin özellikleri .....                                              | 4     |
| Çizelge 1.3. Bazı reaktif türler ve bağlı yükseltgenme güçleri .....                         | 6     |
| Çizelge 3.1. Standart krom çözeltileri .....                                                 | 31    |
| Çizelge 3.2. Standart arsenik çözeltileri .....                                              | 32    |
| Çizelge 3.3. Mikrodalga fırınında kullanılan program.....                                    | 36    |
| Çizelge 3.4. Sertlik etkisi için kullanılan kalsiyum, magnezyum ve karbonat çözeltileri..... | 37    |
| Çizelge 4.1. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 38    |
| Çizelge 4.2. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 41    |
| Çizelge 4.3. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 42    |
| Çizelge 4.4. Artık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarı.....                                | 45    |
| Çizelge 4.5. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 46    |
| Çizelge 4.6. Artık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarı.....                                | 49    |
| Çizelge 4.7. Standart referans madde analiz sonuçları.....                                   | 49    |
| Çizelge 4.8. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 50    |
| Çizelge 4.9. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                    | 51    |
| Çizelge 4.10. Artık H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarı.....                               | 51    |
| Çizelge 4.11. Gerçek numunelerde Ca ve Mg miktarları.....                                    | 52    |
| Çizelge 4.12. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr miktarları .....                   | 53    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                          | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. ICP-OES cihazı.....                                                                                                 | 10    |
| Şekil 2.2. Plazma kaynağı .....                                                                                                | 12    |
| Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi.....                                                                     | 13    |
| Şekil 2.4. Numune girişi .....                                                                                                 | 14    |
| Şekil 2.5. Çapraz akış sisleştirciler .....                                                                                    | 16    |
| Şekil 2.6. Babington sisleştirci .....                                                                                         | 16    |
| Şekil 2.7. Ultrasonik sisleştirci .....                                                                                        | 17    |
| Şekil 2.8. Fenton tepkimesine oluşan basamaklar .....                                                                          | 24    |
| Şekil 2.9. pH' nın Fenton tepkimesinin hızına etkisi.....                                                                      | 25    |
| Şekil 2.10. Fenton tepkimesinin tipik pH profili .....                                                                         | 26    |
| Şekil 4.1. Kolon dolgu maddesinin As giderme üzerine etkisi.....                                                               | 39    |
| Şekil 4.2. Kolon dolgu maddesinin Cr giderme üzerine etkisi.....                                                               | 40    |
| Şekil 4.3. 1 ppm' lik çözeltide As giderilmesine $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ miktarının etkisi .....  | 43    |
| Şekil 4.4. 1 ppm' lik çözeltide Cr giderilmesine $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ miktarının etkisi .....  | 43    |
| Şekil 4.5. 10 ppm' lik çözeltide As giderilmesine $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ miktarının etkisi ..... | 44    |
| Şekil 4.6. 10 ppm' lik çözeltide Cr giderilmesine $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ miktarının etkisi ..... | 44    |
| Şekil 4.7. 1 ppm As(III), As(V), Cr (VI) içeren çözeltilerde kalan As ve Cr.....                                               | 47    |
| Şekil 4.8. 10 ppm As(III), As(V), Cr (VI) içeren çözeltilerde kalan As ve Cr.....                                              | 48    |

| <b>Şekil</b>                                                                                                                                                       | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 4.9. Fenton reaktifiyle As giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                                                        | 54           |
| Şekil 4.10. Fenton reaktifiyle Cr giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                                                       | 54           |
| Şekil 4.11. 120 ppm $\text{CO}_3^{2-}$ varlığında Fenton reaktifiyle As giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                 | 55           |
| Şekil 4.12. 120 ppm $\text{CO}_3^{2-}$ varlığında Fenton reaktifiyle Cr giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                 | 55           |
| Şekil 4.13. Dikromat reaktifiyle As giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                                                     | 56           |
| Şekil 4.14. Dikromat reaktifiyle Cr giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....                                                     | 56           |
| Şekil 4.15. 120 ppm $\text{CO}_3^{2-}$ varlığında dikromat reaktifiyle As giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi.....               | 57           |
| Şekil 4.16. 120 ppm $\text{CO}_3^{2-}$ varlığında dikromat reaktifiyle Cr giderilmesine giderilmesine $\text{Ca}^{2+}$ ve $\text{Mg}^{2+}$ iyonlarının etkisi..... | 57           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Kısaltmalar    | Açıklama                                              |
|----------------|-------------------------------------------------------|
| <b>AES</b>     | Atomik Emisyon Spektroskopisi                         |
| <b>BOİ</b>     | Biyolojik Oksijen İhtiyacı                            |
| <b>DC</b>      | Doğru akım                                            |
| <b>EPR</b>     | Elektron Proton Rezonans                              |
| <b>ICP</b>     | İndüktif Eşleşmiş Plazma                              |
| <b>ICP-OES</b> | İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi |
| <b>KOİ</b>     | Kimyasal Oksijen İhtiyacı                             |
| <b>MK</b>      | Mol Kütlesi                                           |
| <b>Nist</b>    | Milli Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü              |
| <b>ppb</b>     | Milyarda kısım                                        |
| <b>ppm</b>     | Milyonda kısım                                        |
| <b>WHO</b>     | Dünya Sağlık Örgütü                                   |

## 1. GİRİŞ

Arsenik, adını Yunan ismi olan “Arsenikon” dan alır, ki bu isim önceleri sülfütlere, sonradan elementin kendisine verilmiştir. Albertus Magnus 1250 senesinde arsenik elementini elde etmiştir.

Yüzyıllar boyunca arsenik, kriminal olaylarda zehir olarak kullanılmıştır. Arsenik volkanik ve tortul kayalarda, ayrıca maden filizlerinde çoğunlukla sülfid, arsenit ve sulfoarsenit yapısında bulunmaktadır. Hava koşulları, volkanik aktiviteler, su içerisinde çözünme, biyolojik ve insan faaliyetleri arseniğin atmosfere emisyonunu sağlamaktadır.

Çizelge 1.1. Arsenik elementinin özellikleri

|                                          |
|------------------------------------------|
| Atom Numarası : 33                       |
| Atom Kütlesi : 74,92                     |
| Özgül Kütle : 5,7 g/cm <sup>3</sup>      |
| Yükseltgenme Basamakları : -3, 0, +3, +5 |
| İzotopları : 75                          |
| Doğal Arsenik : <sup>75</sup> As (%100)  |

Arseniğe, hemen hemen bütün doğal metal sülfürlerde rastlanır; ama başlıca cevherleri birer arsenik sülfür olan turuncu realgar (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) ile limon sarısı orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), metal arsenürler ve mispikel (FeAsS) gibi arsenosülfürlerdir.

İnsan sağlığı için arsenik bilinen temel çevre kirleticilerinden biridir [1]. İnorganik arsenik türlerinin solunum yoluyla alınması, akciğer kanseri riskini, içme suyu ile alınımı ise cilt kanseri riskini oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda, içme suyu ile arsenik alınımına maruz kalan insanlarda üriner sistem, karaciğer ve böbrek kanseri riskinin çoğaldığı tespit edilmiştir. Kronik arsenik ile meydana gelen diğer hastalıklar ise; hiperkermatosis,

pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi üzerindeki olumsuz etkileridir.

Doğal sularda bulunan arsenik, jeokimyasal tepkimelerden, kontrol edilmeyen endüstriyel atıklardan, arsenik içeren tarımsal pestisitlerden ya da kimyasal maddelerin kullanımından ortaya çıkar. Endüstriyel atıklar; metal endüstrisi, kimya endüstrisi, cam ve seramik üretimi, petrol arama işlemleri, pigment üretimi, tüfek saçması üretimi, madeni drenaj vb. kaynaklardan meydana gelmektedir. Suda bulunan arsenik insan sağlığı için oldukça zararlıdır.

Kronik arsenik zehirlenmesi, yüksek seviyede arsenik içeren içme suyunun sindirimi ile meydana gelebilir. Cilt kanseri, akciğer kanseri, dolaşım bozuklukları ve diğer fiziksel rahatsızlıklar suda bulunan yüksek miktarda arsenik nedeniyle oluşabilir.

Sulu sistemlerde arseniğin kimyası oldukça karmaşıktır ve yükseltgenme-indirgenme, ligant değişimi, çökme ve adsorpsiyon gibi olaylar rol oynar. Arsenik; farklı koşullar altında dört yükseltgenme basamağına sahiptir; +5, +3, 0, -3 (izelge 1.1). Buna rağmen sulu ortamda  $As^0$  metali oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı halleri arsenit iyonu ( $AsO_3^{3-}$ ) ve arsenat ( $AsO_4^{3-}$ ) dır. Yükseltgen evre koşullarında, arsenat türleri; indirgen koşullarda ise arsenit iyonları hakimdir. Arsenik sülfür bileşenleri ( $As_2S_3$ ) orpiment gibi, pH ın 5,5' den düşük olduğu ve redoks potansiyelinin yaklaşık olarak sıfır olduğu durumlarda kararlıdır. Organoarsenik bileşenleri çoğunlukla arsenik asitleri, arsalinik asit ve onların tuzlarını içerir. Diğer bilinen organoarsenikler, mono ve dimetil arsenat, metilarsin, metil arsenik tetraklorür, difenil arsenik bileşikleridir.

Arsenik farklı yükseltgenme basamaklarında bulunur ve arseniğin bazı yapıları diğerlerine göre sudan daha kolay ayrılır. Arsenik gidermedeki etkinlik açısından yükseltgenme basamağı en temel faktörlerden biridir.

Arsenat ve demir ( $\text{Fe}^{3+}$ ) arasındaki tepkime, çözünmez bir çökelek olan  $\text{FeAsO}_4$  ü oluşturur.

Arsenik uzaklaştırmada diğer önemli bir yöntem ise yüzey kompleksleşmesini ve tepkimede oluşan elektrostatik etkileşimi içeren adsorpsiyondur. Bu ortam pH'sına bağlıdır.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ün pKa değeri,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e göre daha büyük olduğundan proton verme eğilimi daha fazladır, nötral pH koşullarında  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  daha zor proton kaybeder.

Yüzey kompleksleşme etkisi, bileşiği meydana getirenin proton kaybetme kapasitesi ile ilgilidir ve yüzey kompleksleşmesi ancak ayrışmamış arsenik asit, sulu demir(III) oksit içerisinde bulunan hidroksit grubuna bir proton verirse meydana gelecektir. Arsenöz asidin proton verme eğilimi artırılırsa, sulu demir(III) oksit üzerinde oluşan yüzey kompleksleşmesi de artar. Nötral pH' da arsenik asidin proton verme eğilimi, arsenöz aside göre daha fazla olduğundan, arsenitin, arsenata yükseltgenmesi, kirlilik etkisini arttıracaktır.

Arsenik giderilmesi için kullanılan metotlar [2,3]

- \* Birlikte çöktürme (  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ya da  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak )
- \* Koagülasyon (demir(III) ya da alüminyum tuzları ile)
- \* Aktif alüminadan geçirme
- \* İyon değişimi
- \* Adsorpsiyon ortamının kullanılması (aktif karbon, demir(III) oksit vb.)
- \* Sülfat varlığında elementel demir kullanımı
- \* Ters ozmos ve elektrodiyaliz
- \* Fenton reaktifi kullanımı ile  $\text{Fe}^0$  parçacıkları içeren kolondan süzme
- \* Foto-Fenton uygulamalarıdır.

Birçok kirlilik giderme metodunun bulunmasına rağmen, bu metotların etkinliği bilinmemektedir. Birçoğunun arsenik seviyesini 50  $\mu\text{g/L}$  den daha düşük seviyelere düşürebildiği bildirilmiştir.

Bangladeş [4], Arjantin [5], Tayvan [6] ve Meksika' da [7] arsenik zehirlenmeleriyle ilgili vakalar rapor edilmiştir. Amerika' da yer altı sularındaki yüksek derişimlerdeki arseniğin, insan faaliyetlerinden ve doğal kaynaklardan geldiği tespit edilmiştir [8].

Sularda bulunan diğeri bir kirletici olan krom endüstride sıklıkla kullanılan bir elementtir. Krom; farklı koşullar altında üç yükseltgenme basamağına sahiptir; +2, +3, +6 (Çizelge 1.2). Cr(VI) insan ve hayvanlar için toksik ve kanserojendir. Cr(VI)' nın ara yüzey hareketliliği çevre üzerinde büyük zararlara sebep olmaktadır. Cr(III) ise daha az toksik, hareketsiz, insan ve hayvanlar için tüketilen bir maddedir. Bu nedenle Cr(VI)' nın Cr(III)' e indirgenmesi çevre için önemli ve çevre alanlarındaki arıtma işlemleri için gerekli bir metottur.

Çizelge 1.2. Krom elementinin özellikleri

|                                       |
|---------------------------------------|
| Atom Numarası: 24                     |
| Atom Kütlesi: 51,996                  |
| Özgöl Kütle: 7,2 g/cm <sup>3</sup>    |
| Yükseltgenme Basamakları : +2, +3, +6 |
| İzotopları: 50, 52, 53, 54            |
| Doğal Krom: <sup>52</sup> Cr (%83,76) |

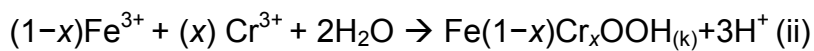
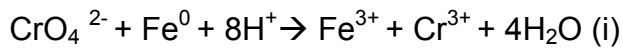
Cr (VI) giderilmesi üzerine birçok araştırma yapılmış ve arıtma yöntemleri geliştirilmiştir [9]. Fizyo-kimyasal adsorpsiyon [10] uzun zamandır araştırılmakta olup maliyeti yüksektir ve Cr (VI) tamamen giderilememektedir. Bakteri türlerinin kullanımı ile gerçekleştirilen biyo-giderme [11] etkin olarak Cr (VI) derişimini düşürür ve ekonomik bir yöntemdir. Ancak atıkların toplandığı alanlarda oluşan bakteriyolojik toksik maddeler, bakterilerin gelişimini ve etkinliğini sınırlandırır. Kimyasal indirgeme yöntemi ile Cr (VI)' nın hızlı ve etkin olarak giderildiği bilinmektedir. İndirgen olarak H<sub>2</sub>S, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>0</sup> vb. gibi birçok madde kullanılmaktadır [12]. Fe<sup>0</sup> ile Cr (VI)' nın

indirgenmesi en başarılı tekniklerden biri olarak gözükmektedir.  $\text{Fe}^0$  ile Cr(VI) indirgenmesine ait mekanizmanın zincir ve çoklu elektrokimyasal korozyon tepkimelerden oluştuğu öne sürülmüştür.  $\text{Fe}^0$  ile Cr(VI)'nın indirgenmesine demir metalinin türü,  $\text{Fe}^0$  yüzey alanı ve pH'nın etkisi incelenmiştir [13].

Birçok bilim adamı, arsenik ve kromun kabul edilebilir bir seviyeye düşürülebilmesi için yeni giderme teknikleri üzerinde çalışmaktadır [1,2]. Bu çalışmalardan elde edilen bilgilerde, sıfır değerlikli demir kolonunun sudan arsenik ve krom gidermede başarılı olduğu belirtilmiştir [14]. Sıfır değerlikli demir kolonunun As(III) ve As(V) gidermedeki etkinliği incelendiğinde ise, As(III)'ün nötral pH seviyelerinde ayrılmadığı, As(V)'in kolonda iki kat daha fazla tutunduğu gözlemlenmiştir.

Bu nedenle giderme işleminden önce, As(III)'ün yükseltgenmesi gerekmektedir. Bu amaçla demir(III) hidroksit ile birlikte çöktürme prensibine dayanan Fenton reaktifi ile toplam arsenik giderilmektedir.

$\text{Fe}^0$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  çifti, Cr(VI)'nın indirgenmesini ve çökmesini sağlar. Cr(VI)'nın indirgenmesi ve Cr(III) ve Fe(III)'e ait birlikte çökme net tepkimeleri aşağıdaki gibidir;



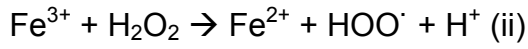
Sıfır değerlikli demirin kullanıldığı bazı çalışmalarda; Cr(VI) gidermede suyun sertliğinin ve karbonat miktarının krom gidermeyi azalttığı [15], arsenik gidermede magnezyum sertliğinin arsenik gidermeyi artırdığı belirtilmektedir [16]. Ancak bazı çalışmalarda da arsenik ve krom gidermeye su sertliğinin kayda değer bir artış göstermediği ifade edilmektedir [17, 18].

Demir katalizörlüğünde hidrojen peroksit kullanılarak hidroksil radikali oluşturan Fenton reaktifi, kuvvetli bir yükseltgendir [19, 20]. Fenton reaktifi demir(II) iyonu ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  arasındaki zincir tepkimelerden meydana gelen serbest hidroksil radikallerinin katalitik oluşumu ile karakterize edilir. Fenton reaktifiyle oluşan hidroksil radikalleri bir çok bileşiği yükseltger. Bazı yükseltgenlerin yükseltgeme potansiyelleri Çizelge 1.3'de gösterilmiştir. Çizelge 1.3.' den hidroksil radikalının yükseltgeme gücünün flora çok yakın olduğunu görürüz.

Çizelge 1.3. Bazı reaktif türler ve bağıl yükseltgeme güçleri

| Yükseltgenler          | İndirgenme Potansiyeli (Volt) | Klora göre Bağıl Yükseltgen Gücü( $E_y/E_{Cl}$ ) |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| Flor                   | 3,06                          | 2,25                                             |
| Hidroksil Radikali     | 2,80                          | 2,05                                             |
| Ozon                   | 2,07                          | 1,52                                             |
| Hidrojen Peroksit      | 1,77                          | 1,30                                             |
| Per-Hidroksil Radikali | 1,70                          | 1,25                                             |
| Permanganat            | 1,67                          | 1,23                                             |
| Hipobromöz Asit        | 1,59                          | 1,17                                             |
| Klor Dioksit           | 1,50                          | 1,10                                             |
| Hipokloröz Asit        | 1,49                          | 1,10                                             |
| Hipoiyodöz Asit        | 1,45                          | 1,07                                             |
| Potasyum Monopersülfat | 1,44                          | 1,06                                             |
| Klor Gazı              | 1,36                          | 1,00                                             |
| Potasyum Dikromat      | 1,36                          | 1,00                                             |
| Oksijen Gazı           | 1,23                          | 0,90                                             |
| Brom Gazı              | 1,09                          | 0,80                                             |
| Hipoklorit             | 0,94                          | 0,69                                             |
| Klorür                 | 0,76                          | 0,56                                             |
| İyot                   | 0,54                          | 0,40                                             |

Fenton tepkimesiyle arseniğin,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ile birlikte çöktüğü bilinmekle beraber, bu çökme mekanizması aydınlatılmamıştır. Fenton reaktifi aşağıdaki tepkimelerle hidroksil radikali oluşturmaktadır.



Bu model uzun bir süre kabul edilmiştir ve son yirmi yılda gerçekleştirilen birçok deneysel çalışmada kullanılmıştır [20]. Hidroksil radikallerinin EPR ile doğrudan tayini, yüksek reaktivliklerinin neden olduğu kısa ömürlerinden dolayı problemlidir. Bu nedenle bu çalışmalar genellikle dolaylı metotlara dayanır. Bu metotlar ;

- \* Karakteristik bir ürün oluşturmaları için hidroksil radikallerinin tutulması.
- \* Işık etkisiyle oluşturulan hidroksil radikallerinin varlığında, bir seri substratla tepkime hızlarının ve reaktivliklerinin karşılaştırıldığı kinetik deneylerdir.

Yukarıdaki tepkimelerde  $\text{HO}^\cdot$  hidroksil radikalini ve  $\text{HOO}^\cdot$  süperoksit radikalini temsil eder. Hidroksil radikali arsenik(III)' ü arsenik(V)' e yükseltir.

Birçok metal  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' li ortamda oksijen transfer özelliğine sahiptir. Bu metallerden en bilineni olan demir, uygun koşullar ile kullanıldığında oldukça reaktif hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Bu sistemin reaktivliği ilk olarak 1894 senesinde H.J.H Fenton tarafından bulunmuştur. Ancak 1930' larda mekanizması tanımlanana kadar sistemin faydalarından yararlanılamamıştır. Günümüzde Fenton reaktifi toksik organik maddeleri (fenoller, formaldehit, BTEX, pestisitler, vb.) içeren atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fenton reaktifi atık sulara, çamurlara ve kirlenmiş toprağa aşağıdaki amaçlarla uygulanır ;

- \* Organik kirleticilerin yok edilmesi
- \* Toksisitenin azaltılması
- \* Biyolojik parçalanabilirliğin artırılması
- \* BOİ / KOİ giderme

#### \* Koku ve renk giderme

Atık suların temizlenmesi hem çevre sağlığı açısından, hem de bazı maddelerin geri kazanımı açısından önemlidir. Genellikle endüstride açığa çıkan atık sulara geri kazanma işlemleri uygulanır. Endüstriyel atıklar çevre sağlığı açısından çok büyük problemler oluşturmaktadır. Akarsulara boşaltılan atıkların pek çok yaşam zincirini kırdığı bilinmektedir. Atık suların içerisinde üretime bağlı olarak çok zararlı kimyasal maddeler bulunabilir. Kaldı ki az zararlı olduğu bilinen kimyasal maddelerin bile, civardaki toprak kalitesinde oluşturacağı değişiklikler bitki ve hayvan nüfusunu ve tarımsal verimi doğrudan etkilemektedir. Ayrıca bu zararlı etkinin yeryüzü ve yer altı su kaynakları ile kilometrelerce ötelere taşınabildiği bilinmektedir.

Şehir atık sularının yerleşim bölgelerinden seyreltilerek uzaklaştırılmaları en eski yöntemdir. Ancak nüfus artışı hızlandıkça, kanalizasyon atıklarının boşaltılması önemli bir problem olmuştur. Kanalizasyon atıklarının göl, deniz veya nehirlerle seyreltilerek bile boşaltılması edilmeleri artık kabul edilemez bir çözümdür. Kaldı ki seyrelme için gerekli miktarda su bulmak da ayrı bir sorundur.

Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda, arsenik ve krom için en yüksek kirlilik seviyelerini sırasıyla 50 µg/L ve 100 µg/L olarak belirtmiştir [21-23]. T.C. Sağlık Bakanlığı içme suyunda arsenik ve krom için en yüksek kirlilik seviyelerini sırasıyla 10 µg/L ve 50 µg/L olarak belirtmiştir [24].

Bu çalışmada sıfır değerlikli demir kolonunda sulardan arsenik ve kromun birlikte giderilmesi amaçlanmaktadır. As(III)' ün yükseltgenmesi için Fenton reaktifi ve demir (II) sülfat / dikromat çifti kullanılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

### 2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES; bir çok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir [25]. Düşük derişim seviyelerinin tayininde güçlü bir analitik metottur.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır.

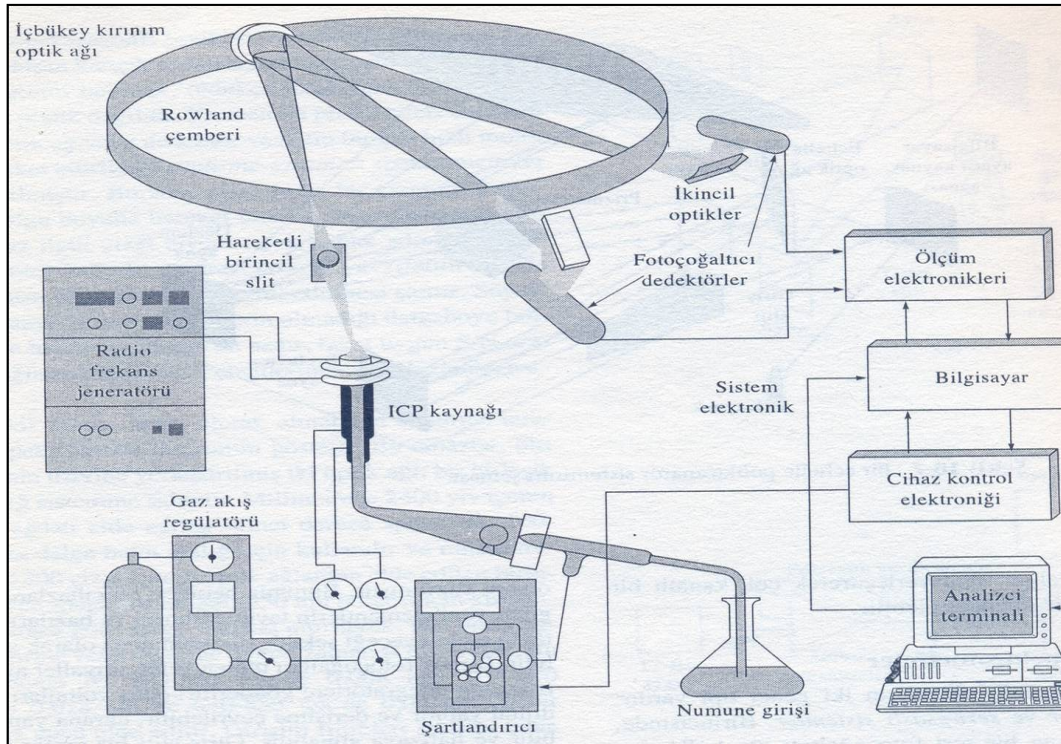
Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

ICP-OES' in bazı avantajları ;

- \* Geniş doğrusal çalışma aralığı
- \* Düşük gözlenebilme sınırı
- \* Kimyasal girişimin olmaması
- \* Elementler arası en düşük etki
- \* Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

### 2.1.1. ICP-OES Cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir. ICP-OES cihazına ait şematik gösterim Şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1. ICP-OES cihazı

### 2.1.2. Kaynak

Kaynak; numunede mevcut olan elementlere özgü dalga boyunda ışın yayar. Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

- \* Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyandırabilmeli
- \* Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli.
- \* İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli.

- \* Spektral zemin değeri düşük olmalı.
- \* Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

AES için bazı uyarma kaynakları;

- \* Elektriksel kıvılcım boşalımı, örnek : DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- \* Mikrodalga-indüktif plazma
- \* Alev, ICP
- \* DC plazmalar

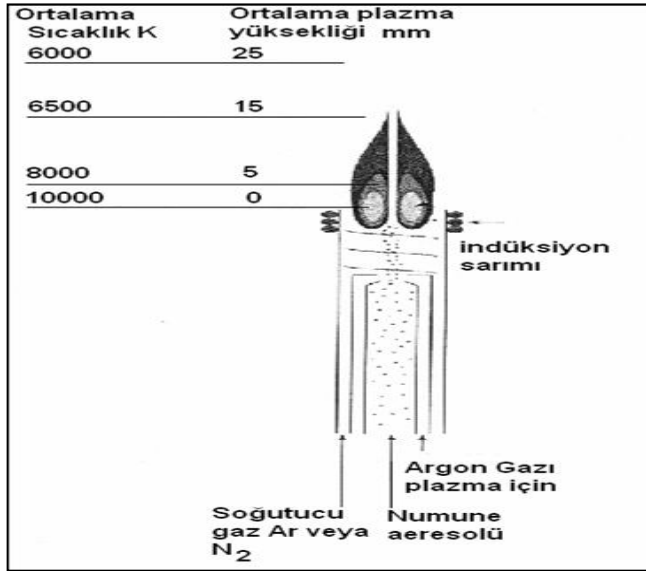
#### ICP : İndüktif Eşleşmiş Plazma

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır. (Ar plazma  $Ar^+$  ve  $e^-$  içerir) Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.

#### Plazma oluşumu

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir (Şekil 2.2). Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün

tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar, ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir.



Şekil 2.2. Plazma kaynağı

### 2.1.3. Optik kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çıkışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır.

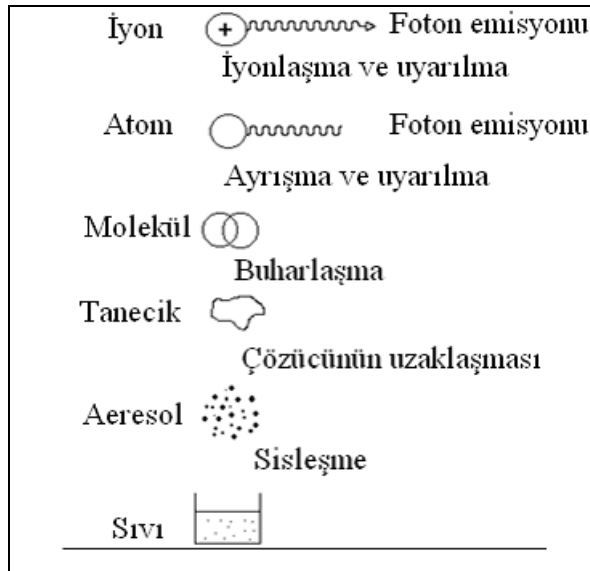
ICP' de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında bir çok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto

çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir.

#### 2.1.4. ICP ile işlem

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aerosol olarak plazma içerisine gelir. Aerosol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.3'de özetlenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

İlk olarak; aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküler türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküler türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküler türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler.



Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi

Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ışıma yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan

yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler.

Analitin temel uyarılma işlemi aşağıdaki gibidir.

#### Elektron çarpmasıyla uyarılma



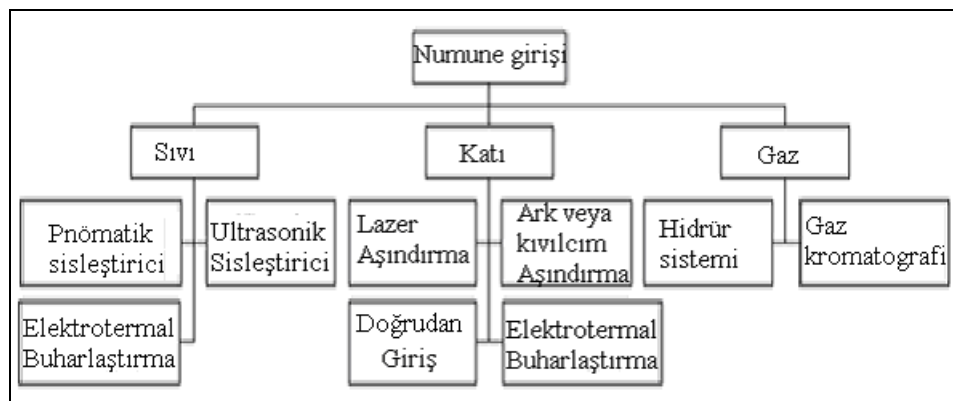
#### İyon-elektron birleşimi



Analitin hat emisyonu, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur.

### 2.1.5. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 2.4'de gösterilmekte olup, bu tekniklerden bazıları aşağıda anlatılmaktadır.



Şekil 2.4. Numune girişi

### Sıvı numune girişi

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme metodu kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş oluşu, girişimlerin oluşması ve %99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır. Sisleştirici seçimi aşağıda anlatılmıştır;

#### *Pnematik Sisleştirciler*

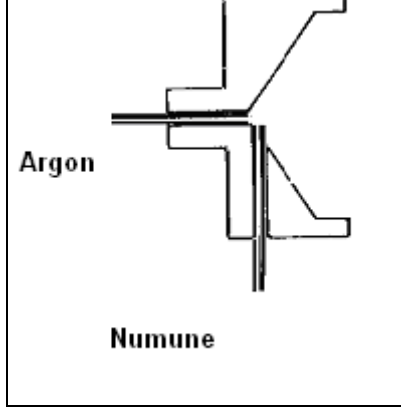
ICP-OES için birçok tipte pnematik sisleştirci kullanılır. Bunlardan bazıları; Eş merkezli sisleştirci, çapraz akışlı sisleştirci ve babington sisleştircisidir. Numuneler sisleştirci içersine bir pompa ya da aspirasyon ile beslenir. Sonrasında aerosol taşınmasını da sağlayan yüksek hızlı gaz akışı ile numune çözeltisi damlacıklar haline dönüştürülür. Girişi sağlanan numunenin sadece bir kesiti sisleştirilir, geri kalan kısmı atık kısmına gider. Aerosol içerisinde damlacık büyüklükleri farklı olan damlalar vardır, ve büyük damlacıkların giderilmesi için aerosol bir sprey çemberi içersine gönderilir.

#### *Eş merkezli Sisleştirciler*

Bir eş merkezli sisleştirci içersine, numune çözeltisi bir kapiler vasıtasıyla beslenir ki bu kapiler de sisleştirci gaz akışının gerçekleştiği ikinci bir kapiler ile çevrelenmiştir.

Eş merkezli sisleştirciler kendi kendilerine girişi sağlarlar ve dolayısıyla peristaltik pompaya gerek yoktur. Buna rağmen, en iyi analitik sonuçlar numunenin serbest numune alımı hızından biraz az değerindeki hızla pompalandığı durumlarda elde edilmiştir. Eş merkezli sisleştirciler yüksek çalışma kararlılığına sahiptir ancak tıkanma meydana gelebilir.

### Çapraz Akış Sisleştiriciler

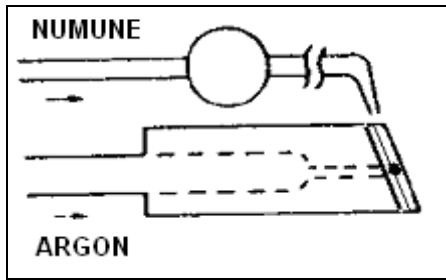


şekil 2.5. Çapraz akış sisleştiriciler

Burada analit çözeltilisi dikey bir kapilerden beslenir ve numune kapilerinin bittiğı noktada yatay olarak uygulanan gaz ile sisleştirilir (şekil 2.5).

Birçok çapraz akış sisleştirici numune çözeltilisinin peristaltik pompa yardımıyla iletilmesini gerektirir. Ayrıca bu tip sisleştiriciler kararlıdır ancak tıkanma riski vardır.

### Babington Sisleştirici

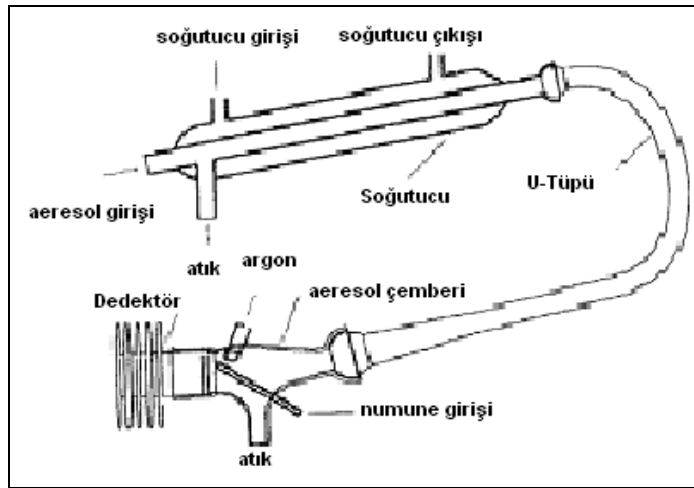


şekil 2.6. Babington sisleştirici

Burada aerosol oluşumu, sıvı bir filmin duvara karşı püskürtülmesi ile sağlanır (şekil 2.6). Bu metodun faydası, numune ince bir kapiler içerisinde geçmediğı için olası tıkanmalar önlenmiş olur.

ICP-OES için Babington sisleştiricinin geliştirilmiş bir türü kullanılır . Bu tipte     lti V-şekli t p içerisinden geçer ve numune deliğinin altından sürekli olarak geçen bir gaz yardımıyla darbe uygulayıcıya gönderilir.

### *Ultrasonik Sisleştiriciler*



şekil 2.7. Ultrasonik sisleştiriciler

Burada numune     ltileri dedektör bir tabaka üzerine gönderilir (şekil 2.7). Piezoelektrik bir membran dedektör tabaka olarak görev yapar ve 1 MHz lik RF enerjisi uygulamasıyla yüksek enerjide titreşim yapar. Numune     ltisi hızlıca titreşen dedektör üzerine geldiğinde parçacık büyüklüğü iyi olan damlacıklar haline geçer. Damlacıklar ICP' ye gitmeden önce, bir gaz buharı ile muamele edilir ve ısıtıcı/yoğunlaştırıcı yardımıyla     c s  uzaklaştırılır. Ultrasonik Sisleştiriciler oldukça başarılı tayin edebilme gücüne sahiptir fakat özellikle yüksek tuz i eriği olan     tilerde gösterdikleri kararsızlıkları ve     c n n uzaklaştırılma mecburiyeti dezavantajlarındandır.

### *Elektrotermal Buharlaşma*

Elektrotermal buharlaşmada, katı ya da sıvı haldeki numunenin küçük bir miktarı bir iletken üzerine yerleştirilir ( rneğin karbon çubuk ya da tantal tel).

İletken buhar elde edebilmek için sürekli olarak ısıtılır, oluşan buhar ise ICP' ye enjektör gazı ile taşınır. Yeterli düzeyde ısıtma sağlanırsa, çözücü, ortam ve analitin ayrılması başarı ile sağlanmaktadır.

#### Gaz numunelerinin girişi

Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

#### *Hidrür oluşumu*

Hidrür oluşumu, arsenik, antimon, selenyum ve bizmut gibi uçuculuğu düşük elementleri uçucu hidrürlerine dönüştürerek gaz halinde plazmaya göndermek suretiyle daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşmayı amaçlayan bir tekniktir. Bu teknikte; analit buhar fazına hidrürü halinde gönderilir. Bu teknikte numune hazırlığı, asitlik ve kullanılan reaktif miktarı elementten elemente değişmektedir. Hidrür oluşumu ile aynı anda bir elementin analizi yapılabilmektedir.

#### Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır.

#### *Lazer Aşındırma*

Bu teknikte, odaklanmış lazer demeti formundaki enerji numuneye uygulanır ve lazer maddenin buharlaşmasını ve yüzeyden uzaklaşmasını sağlar.

Buhar ve yüzeyden ayrılan tanecikler plazmaya argon buharı ile taşınır. Bu teknik lazerin odaklanma özelliği ile oldukça küçük miktarların çalışılmasına ve mikro analizlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir.

#### *Ark ve Kıvılcım Aşındırma*

Bu teknikte, boşalımın numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu buhar oluşur ve madde ICP' ye buhar halinde taşınır. İki tip boşalım mevcuttur; ark ve kıvılcım. Boşalım kaynakları oksijen olmayan ortamda çalışırlar. Başarılı aşındırma için; numune iletken olmalıdır ve numune ile elektrot arasında tekrar oluşabilir bir boşalım olabildiği sürece numune herhangi bir fiziksel yapıda olabilir.

#### *Doğrudan Numune Girişi*

Bu teknik numunenin bir sonda üzerinden ICP' ye doğrudan gönderildiği metottur. Numunenin hızlıca ısıtılması, ICP içerisinde analit türlerinin buharlaşması ile sonuçlanır. Bu teknik ile yüksek hassasiyet sağlanır. Katı madde bir sonda içerisinde yerleştirilmeden önce, toz haline dönüştürülür ya da parçalar haline bölünür. Sondalar, grafit, tantal ya da tungsten gibi maddelerden yapılır. Veriler zamana bağlı şiddetler olarak toplanır.

### **2.1.6. Girişimler**

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır.

#### Ortam girişi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler

arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözünmüş katı madde iğeriği en fazla %0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştiricide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir.

#### Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP' deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir.

Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemleri nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur.

ICP' de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürölür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

#### İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP' de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır.

### Spektral ya da zemin değer girişimleri

Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Üç tip spektral girişim vardır; ışığın dağılması, kısmi üst üste binme, hat genişlemesi veya doğrudan üst üste binmedir.

Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir.

Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir.

### **2.2. Fenton Tepkimesi**

$\text{Fe}^{2+}$  veya  $\text{Fe}^{3+}$  ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  in bir karışımı olan Fenton reaktifi; hidroksil radikallerini oluşturmak üzere aşağıdaki tepkimeleri verir [26];



Fenton tepkimesinde demir katalizör olarak davranır. Fenton tepkimesiyle oluşan hidroksil radikali güçlü bir yükseltgen olduğundan, Fenton reaktifi sulardaki bazı kirleticilerin yükseltgenerek uzaklaştırılması amacıyla kullanılır. Fenton reaktifiyle yapılacak yükseltgeme işleminde dikkat edilecek hususlar :

- \* Atık suyun pH' sının 3 – 5 aralığında ayarlanması.
- \* Demir katalizörünün  $\text{FeSO}_4$  çözeltisi halinde ilave edilmesi.
- \*  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' in yavaşça ilavesi. Eğer pH çok yüksekse Fe,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  halinde çöker ve katalitik olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' i oksijene ayrıştırır.

Fenton reaktifinde genel olarak  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  oranı 1/5' dir. Demir derişiminin  $< 25\text{-}50 \text{ mg/L}$  olduğu durumlarda 10-24 saat arası gibi fazla bir tepkime süresi gerekebilir. Bu durum yükseltgenme ürünlerinin yani organik asitlerin demiri ayırıp katalitik zincirden çıkartması hallerinde oluşur. Fenton reaktifi KOİ değerlerinin  $> 500 \text{ mg/L}$  olduğu hallerde oldukça etkili bir arıtma aracıdır. Fenton reaktifi ile yapılan uygulamaların farklı atık sulardaki hassasiyetinin değışik oluşu nedeniyle, tepkimenin gerçek uygulamalarından önce daima laboratuvar koşullarında denenmesi önerilmektedir.

Hidroksil radikallerinin sudaki kimyasal tepkimeleri 4 farklı tiptedir ;

\* Katılma:  $\text{HO}^\cdot + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_6^\cdot$  Hidroksil radikali alifatik ya da aromatik olan doymamış bir bileşige katılır. Serbest radikal ürün oluşur. (Örneğin, yukarıdaki örnekte sikloheksadienil radikali )

\* Hidrojen Alma:  $\text{HO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  Tepkime sonunda serbest organik radikal ve su oluşur.

\* Elektron transferi:  $\text{HO}^\cdot + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{OH}^-$  Tepkime sonucunda yüksek değerlikte iyonlar oluşur. Tek değerli negatif bir iyon yükseltgendiğinde ise bir atom veya serbest radikal oluşur.

\* Radikallerin birbirini etkilemesi:  $\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  Tepkimede hidroksil radikalleri birbirleriyle veya benzer olmayan radikallerle etkileşerek kararlı bir ürün oluştururlar.

Fenton reaktifinin endüstriyel atık kirliliği uygulamalarında; ilk iki mekanizmanın, yani oksijen ilavesi ve hidrojen ayırma yöntemlerinin hakim olması için tepkime koşulları uygun şekilde ayarlanır.

### 2.2.1. Demir derişiminin etkisi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' in fenol içeren suya ilavesinde; demirin ortamda olmaması durumunda hidroksil radikalının oluşmadığı ve fenol miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir. Demir ilavesiyle fenolün yükseltgenerek uzaklaşması, demir ilavesinin artık etki etmeyeceği duruma kadar artmıştır. Demir katalizörünün optimum derişim aralığının farklı atık sular arasında değişken olmasına rağmen, bu özellik Fenton reaktifi için karakteristik bir parametredir. Olaya etki eden üç faktör vardır ;

En az derişim aralığı 3 – 15 mg/L olan demir, tepkimenin organik madde derişiminden bağımsız olarak geçerli bir süre içerisinde yürümesini sağlar.

Demir, subtrat oranının , 1'e :10 ila 1'e :50 aralığında oluşu, istenilen son ürün oluşumunu sağlar.

İlave edilen Fe çözeltisi öncelikle atık sudaki şelat yapıcı organik maddeler için kullanılacağından, geri kalan demir hidroksil radikalının oluşumunu katalizler.

### 2.2.2. Demir türünün etkisi (Fe<sup>2+</sup> ya da Fe<sup>3+</sup>)

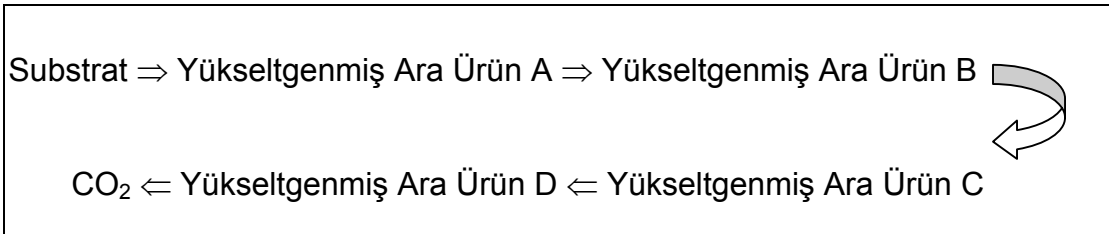
Birçok uygulamada, katalizör olarak Fe<sup>2+</sup> ya da Fe<sup>3+</sup> tuzlarının hangisinin kullanıldığı bir değişikliğe neden olmaz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve organik madde yeterli miktardaysa katalitik zincir kolaylıkla başlar. Ancak, düşük derişimde Fenton reaktifleri kullanılırsa (örneğin < 10 – 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bazı araştırmalar Fe<sup>2+</sup> nin tercih edilmesi gerektiğini gösterir. Demirin klorür ya da sülfat tuzunun kullanılmasının bir farkı olmamasına rağmen, yüksek oranda klorür ortama ilave edilmiş olur.

Ayrıca tepkime esnasında demirin geri kazanılması mümkündür. Geri kazanma; pH' nın artırılması, demir çamurunun ayrılması ve tekrar

asitlendirilmesi ile mümkündür. Demirin geri kazanımı ve tekrar kullanılması ile ilgili bazı yeni yöntemler de geliştirilmektedir.

### 2.2.3. $H_2O_2$ derişiminin etkisi

Hidroksil radikallerinin organik maddeleri yükseltgemesinin gelişigüzel doğası nedeniyle, giderilecek her atık madde için tepkimeleri laboratuvar ortamında gerçekleştirebilmek önemlidir. Örneğin, tipik bir uygulamada Şekil 2.8’de yer alan seri tepkimeler meydana gelebilir ;



Şekil 2.8. Fenton tepkimesinde oluşan basamaklar

Bu tepkimelerdeki her oluşum kendi tepkime hızına sahiptir. Fenol bileşiklerinin varlığı, istenmeyen ara ürün oluşumu gerçekleştirebilir. Bunun için yeterli miktardaki  $H_2O_2$  ilavesi, tepkime serisini sonlandırabilir. Bu olay toksikliğin giderilmesi için kompleks bir organik atık su arıtılmasında sıklıkla karşımıza çıkar.

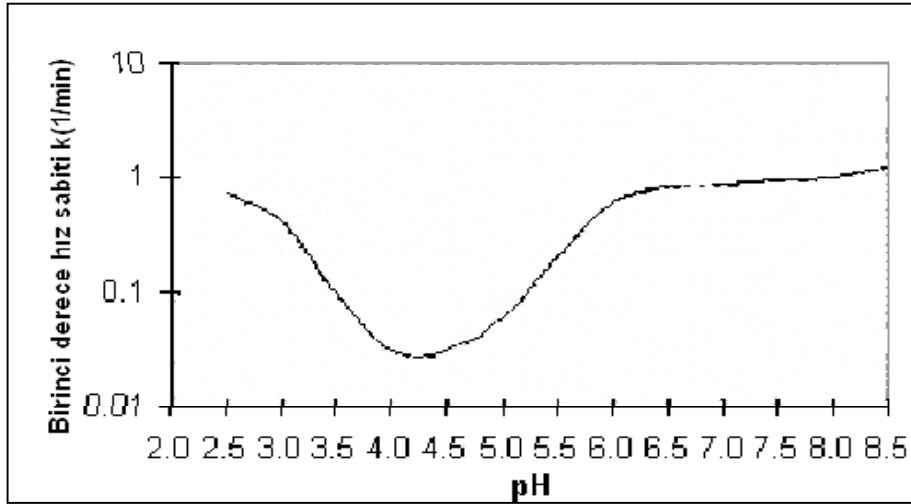
### 2.2.4. Sıcaklığın etkisi

20 °C’ dan düşük sıcaklıklarda, sıcaklığın artışıyla Fenton reaktifiyle yürüyen tepkime hızında artış meydana gelir. Ancak sıcaklık 40–50 °C’ ın üzerine çıkarıldığında,  $H_2O_2$  kullanımındaki yeterlilikte azalma meydana gelir. Bunun sebebi  $H_2O_2$ ’ nin oksijen ve suya ayrışmasının artmasından kaynaklanır. Pratikte Fenton reaktifiyle yapılan birçok uygulamada sıcaklık 20–40 °C arasındadır.

Fenton reaktifiyle yüksek oranda kirlilik içeren atıkların arıtılması uygulamalarında, tepkime esnasında ortaya çıkan sıcaklık artışını önlemek için  $H_2O_2$  ilavesi kontrollü olarak yapılır. Bu  $H_2O_2$  derişiminin 10–20 g/L' ye olduğu durumlarda gerçekleştirilmelidir. Sıcaklığın kontrol altında tutulması sadece ekonomik gerekçelerle değil, güvenlik gerekçeleri için de önemlidir.

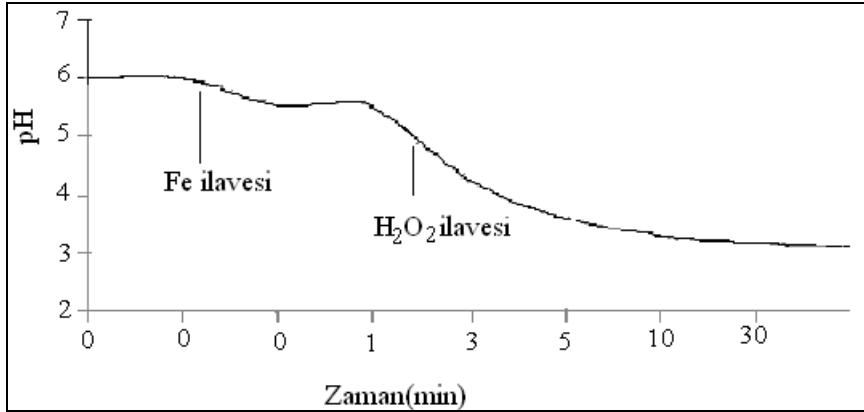
### 2.2.5. pH' nın etkisi

Tepkime mekanizmasına pH' nın etkisi Şekil 2.9'da görölmektedir.



Şekil 2.9. pH' nın Fenton tepkimesinin hızına etkisi

Optimum pH değeri pH 3 ile pH 6 arasındadır. Bazik taraftaki düşüş, demirin hidratlı  $Fe^{2+}$  halinden koloidal  $Fe^{3+}$  hale geçişinden kaynaklanır. Daha sonra demir hidroksil radikalleri oluşturmadan katalitik olarak  $H_2O_2$ ' yi oksijen ve suya ayrıştırır.



Şekil 2.10. Fenton tepkimesinin tipik pH profili

Şekil 2.10'da eğrideki ilk değişim  $H_2SO_4$  içeren  $FeSO_4$  katalizörünün ilave edilmesinden kaynaklanır. İkinci ve daha belirgin azalma,  $H_2O_2$  ilavesiyle gözlenir ve katalizör derişiminden bağımsız olan bir hızla düzenli olarak azalmaya devam eder. pH' daki bu azalma organik maddelerin organik asitlere parçalanmasından kaynaklanır. Bu pH değişimi genellikle takip edilip, kaydedilerek tepkimenin planlandığı gibi yürüyüp yürümediği kontrol edilir. pH değerindeki azalmanın gözlenmesi, tepkimenin engellendiğinin ve tepkime karışımı içerisinde  $H_2O_2$  oluşumunun gerçekleştiğini ifade eder.

Kirletici derişimi yüksek olan atık sularda ( $>10$  g/L KOİ), yükseltgenmesi adım adım gerçekleştirmek gereklidir, her adımdan sonra pH' yı 4-5 civarlarında ayarlamak gereklidir. Böylece düşük pH değerinde tepkimenin inhibe olması önlenir.

#### 2.2.6. Tepkime süresinin etkisi

Fenton tepkimenin tamamlanması için gerekli olan süre, kataliz derişimi ve atık suyun kirlilik düzeyine bağlı olarak birçok değişkene bağlıdır. Basit bir fenol yükseltgenmesi için (  $\approx 250$  mg/L' den az ) tipik tepkime süresi 30–60 dakikadır. Daha kompleks ya da daha derişik atıklarda, tepkime birkaç saat sürebilir. Bu durumda başlangıç derişimlerini artırmak yerine, tepkimeyi

basamak basamak oluşturmak (demir ve hidrojen peroksit ilavesi ) daha etkin bir yöntemdir.

Tepkimenin sonlanma suresini belirlemek zahmetli durumlar ortaya çıkarabilir. Kalan  $H_2O_2$  ' in varlığı birçok atık su analizini etkileyebilir.  $H_2O_2$  ; pH' ı örneğin pH 7-10 düzeylerine çıkartarak ortamdan uzaklaştırabilir ya da bisülfat çözeltisi ile nötralleştirilir. Genellikle, renk değişimlerini gözlemlemek tepkime ilerlemesinin takibi için yapılır.  $H_2O_2$  ilavesiyle atık sular koyu renk alır ve tepkime tamamlandığında renkteki koyulaşma yok olur. Sona doğru yaklaştıkça renk açılır.

### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1. Cihaz ve Malzemeler**

##### **3.1.1. ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları**

ICP-OES Cihazı : Perkin Elmer Optima 5300 DV Model

Monokromatör : Yüksek enerjili eşel bazlı optima polikromatör (200 nm' de 0,006 nm çözünürlük ölçülmüştür)

Optik ağ : 79 hat/mm

Dedektör : SCD

Sisleştirici : Eş merkezli

Sprey bölmesi : Siklonik

RF jeneratörü : 40 MHz

RF 1300 W – Hidrür sisteminde 1400 W

Plazma gaz akışı : 15 L/min – (Hidrür sisteminde : 17 L/min)

Yardımcı gaz akışı : 0,2 L/ min – (Hidrür sisteminde : 0,2 L/min)

Sisleştirici gaz akışı : 0,80 L/ min – (Hidrür sisteminde : 0,45 L/min)

Pompa hızı : 2,0 mL/min – (Hidrür sisteminde : 1,50 mL/min)

##### **3.1.2. Ultra saf su cihazı**

Innovation marka saf su sistemi (18,3 MΩ.cm=0,055 µS/cm).

##### **3.1.3. Mikrodalga fırın**

Atık su numunesinin çözünürlleştirilmesinde, Berghoff Speedwave MMWS-3+ model mikro dalga parçalama sistemi kullanılmıştır.

#### **3.1.4. Kolon**

30 cm uzunluğunda ve 2,5 cm çapında cam kolon ve kolon dolgu maddesi olarak  $\text{Fe}^0$  (BDH) kullanılmıştır.

#### **3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları**

Deneylerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler, çözücüler (BDH ve Merck) ve ultra saf su kullanılır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam (amber) balon jojelerde saklanır.

##### **3.2.1. Stok As(III) çözeltisi; 1000 ppm**

0,1734 g  $\text{NaAsO}_2$  (Merck) tartılarak, çözülür ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

##### **3.2.2. Stok As(V) çözeltisi; 1000 ppm**

0,4164 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Merck) tartılarak, çözülür ve hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

##### **3.2.3. Stok Cr(VI) çözeltisi; 1000 ppm**

0,2827 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; (Merck) tartılarak, çözülür ve hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

##### **3.2.4. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL, 1 ppm**

As(III), As(V) ve Cr(VI) stok çözeltilerinden ayrı ayrı 0,1 mL alınır ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

**3.2.5. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL, 10 ppm**

As(III), As(V) ve Cr(VI) stok çözeltilerinden ayrı ayrı 1 mL alınır ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

**3.2.6. As(III), As(V) ve Cr (VI) çözeltilerinin hazırlanması; 100 mL, 100 ppm**

As(III), As(V) ve Cr(VI) stok çözeltilerinden ayrı ayrı 10 mL alınır ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

**3.2.7. Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ ) çözeltisinin hazırlanması; 25 mL, 6 M**

8,3 mL derişik  $H_2SO_4$  (Merck, (m/m) %96' lık, 1,84 g/mL) alınarak hacim saf su ile 25 mL' ye tamamlanır.

**3.2.8. Mangan sülfat ( $MnSO_4$ ) çözeltisinin hazırlanması; %5 (m/v)' lik**

2,5 g  $MnSO_4$  (BDH) tartılarak suda çözölür ve hacim saf su ile 50 mL' ye tamamlanır.

**3.2.9. Sodyum Borhidrür ( $NaBH_4$ ) çözeltisinin hazırlanması; %0,3 (m/v)**

3 g  $NaBH_4$  (Merck) ve 10 g NaOH (Sigma) tartılır, suda çözölerek hacim 1 L' ye tamamlanır.

**3.2.10. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v)' lik**

50 mL derişik HCl (Riedel) alınır ve saf su ile hacim 1 L' ye tamamlanır.

### 3.2.11. Potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisi; %5 (m/v)' lik

5 g KI (Riedel) ve 5 g askorbik asit (Merck) tartılır ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

### 3.2.12. Kalibrasyon çözeltileri

#### Krom çözeltileri

25 mL, 10 ppm' lik stok krom çözeltisi 1000 ppm' lik standart çözeltiden (ICP-OES için 1000 ppm Merck) hazırlanmıştır.

10 ppm'lik stok çözeltiden 4 adet kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Standart krom çözeltileri

| Standartlar     | Cr (ppb) |
|-----------------|----------|
| ST 1 (62,5 µL)  | 25       |
| ST 2 (125 µL)   | 50       |
| ST 3 (187,5 µL) | 75       |
| ST 4 (250 µL)   | 100      |

#### Arsenik çözeltileri

Hidrür yönteminde analiz edilecek As içeren numuneden alınan 10 mL üzerine 1 mL KI ve askorbik asit karışımı ilave edilerek %5 ' lik HCl ile hacim 25 mL' ye tamamlanır.

Standart olarak 4 adet arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ilk olarak hazırlanan 10 ppm arsenik ara stok çözeltisinden Çizelge 3.2'de

belirtilen hacimlerde alınarak üzerlerine 1 mL KI ve askorbik asit karışımı ilave edilir ve %5' lik HCl ile hacimleri 25 mL ' ye tamamlanır.

Çizelge 3.2. Standart arsenik çözeltileri

| Standart        | As (ppb) |
|-----------------|----------|
| ST 1 (62,5 µL)  | 25       |
| ST 2 (125 µL)   | 50       |
| ST 3 (187,5 µL) | 75       |
| ST 4 (250 µL)   | 100      |

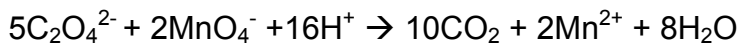
### 3.2.13. Permanganat (KMnO<sub>4</sub>) çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

15,80 g KMnO<sub>4</sub> (Merck) tartılır ve 1 L' lik balonda çözülür, kaynayıncaya kadar ısıtılır. Balonun ağzı kapatılarak bir gece boyunca bekletilir. Ertesi gün çözelti cam elyaftan süzülerek temiz ve kapalı bir şişede karanlıkta saklanır.

Hazırlanan stok çözeltiden seyreltme yöntemi ile daha seyreltik çözelti oluşturulmalıdır. Bunun için stoktan 10 mL alınarak, 100 mL' lik balona koyulur ve hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

#### Sodyum Okzalal Çözeltisi ile Ayarlama

Sodyum oksalattan (Merck) yaklaşık 100 mg tartılır, 0,72 M 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden 10 mL ilave edilir. 70 °C ye kadar ısıtılır, büretteki permanganat ile titre edilir. Çözelti yarım dakika kadar pembe kaldığı anda titrasyon durdurulur. Titrasyon çok uzun sürmemeli ve titrasyon sonunda çözeltinin sıcaklığı 60 °C den aşağı olmamalıdır.

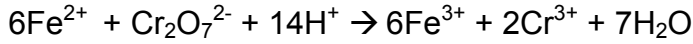


102,6 mg  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  alınarak yapılan 5 titrasyonda harcanan ortalama  $\text{KMnO}_4$  hacmi 31,9 mL' dir.  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin derişimi 0,0096 M olarak bulunur.

### 3.3. Uygulanan İşlemler

#### 3.3.1. Yükseltgen olarak Fenton reaktifi ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılması

Fenton reaktifi ile As(III), As(V)' e yükseltgenmiştir. Fenton reaktifi ilavesiyle çalışılan giderme uygulamaları, dikromat ilavesi ile de çalışılmıştır.



#### 3.3.2. Kolondan As ve Cr giderme işlemi

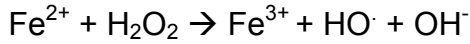
Hazırlanan As(III), As(V) ve Cr(VI) çözeltilerine toplam hacimleri 100 mL olacak şekilde 20 mg  $\text{FeSO}_4$  ve 20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edilerek örnekler 50 g, 100 g, 150 g demir tozu içeren kolondan süzülür. Süzüntülerde hacim azalması varsa ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

Dikromatlı çözeltilere ise 20 mg  $\text{FeSO}_4$  ve 40 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eklenerek hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır ve kolondan geçirilir.

Çözeltilerin 150 g demir içeren kolondan akış hızı ortalama 17 mL/min' dir.

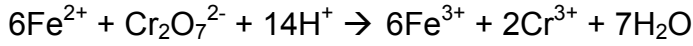
#### 3.3.3. İşlemden kullanılan maddelerin ve pH' nın optimizasyonu

Aşağıda yer alan hesaplamalar gereği  $\text{FeSO}_4$ ' dan 40 mg ve 20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edilerek çözelti hazırlanmıştır. Dikromatlı yöntemde ise 40 mg  $\text{FeSO}_4$  ve 20 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ilave edilmiştir. Bu çözelti balon jöjeye aktararak hacimleri saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.



$$20 \mu\text{L H}_2\text{O}_2 = 0,2326 \text{ mmol} = 2,326 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

$$40 \text{ mg FeSO}_4 = 14,75 \text{ mg Fe içerir} = 2,63 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{+2}$$



$$40 \text{ mg FeSO}_4 = 14,75 \text{ mg Fe içerir} = 2,63 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$20 \text{ mg K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 6,802 \times 10^{-5} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$2,63 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{2+}$  tamamını harcamak için  $4,44 \times 10^{-5} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  gereklidir.

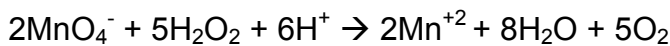
20 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ilavesi ile  $2,36 \times 10^{-5} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  artar.

Yeni koşullara göre hazırlanan çözeltiler 150 g demir tozu içeren kolondan bir defa süzülerek, süzüntüler balon jöjeye aktarılır ve eksilen hacim varsa hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH' nın optimizasyonu için ise, As(III), As(V), Cr(VI), Fenton reaktifi ve dikromatlı çözeltiler pH 3; 3,5 ve 4' de hazırlanarak kolondan süzölmüştür.

### 3.3.4. Kolondan geçen numunedeki artık $\text{H}_2\text{O}_2$ miktarının tayini

Artan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ayarlı  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile tayin edilir (3). İşlem görmüş sudan 10 mL bir behere alınır. Üzerine 6 M' lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den 0,6 mL ve %5' lik sulu mangan sülfat çözeltisinden bir damla ilave edilir. Bu numune 0,01 M' lık potasyum permanganata karşı ilk pembe renk açığa çıkana kadar titre edilir. Kör deneme 6 M' lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den 0,6 mL içeren su numunesi ile gerçekleştirilir. Bu metot aşağıdaki tepkimeye dayanır;



$$m \text{ H}_2\text{O}_2 = M \times V \times 2,5 \times MK \quad (3.1)$$

m = artık hidrojen peroksit miktarı (mg)

M = ayarlı permanganat molaritesi (0,0096 M)

V = titrasyonda harcanan permanganat hacmi (mL)

MK = hidrojen peroksitin mol kütlesi (g/mol)

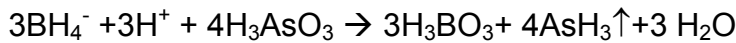
### 3.3.5. ICP ile krom tayini

Krom 267,716; 205,560; 283,563; 284,325; 357,869; 206,158; 257,717 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Krom tayinleri 267,716 nm dalga boyunda yapılmıştır.

### 3.3.6. ICP-Hidrür tekniği ile arsenik tayini

Arsenik 188,979; 193,696; 197,197; 228,812 nm dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Yapılan analizlerde doğruluğu daha uygun olduğundan arsenik için 188,979 nm emisyon dalga boyu kullanılmıştır. Arsenik analizi hidrür sistemiyle yapılmıştır.

Arseniğin düşük derişim seviyelerinin tayininde bu yöntem kullanılarak element uçucu hidrürleri haline dönüştürülerek tayin edilir.



### 3.3.7. Standart referans madde analizi

Arsenik derişimi  $60,45 \pm 0,72$  µg/L ve krom derişimi  $20,40 \pm 0,24$  µg/L olan NIST 1643e standart referans su numunesinden arsenik tayini için 5 mL alınarak, 1 mL KI ve askorbik asit ilave edilerek, hacim %5' lik HCl ile 10 mL' ye tamamlanır. Bu şekilde 3 örnek hazırlanarak ICP-Hidrür tekniği ile arsenik tayin edilir. Krom ise 5 mL su numunesi alınarak, doğrudan ICP ile tayin edilir.

### 3.3.8. Atık su numunesinin hazırlanması

Katı içeren atık su örneği çözünürleştirilerek ve katı kısmı süzülerek analiz edilmiştir.

Ankara çayından alınan 7 adet atık su örneğinden 10 mL alınarak çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Numunelere 2,5 mL derişik  $\text{HNO}_3$  ve 7,5 mL derişik HCl asit ilave edilerek 20 dakika beklenir ve mikrodalga fırında çözünürleştirme gerçekleştirilir (Çizelge 3.3). Çözünür hale gelen örnekler 25 mL' lik balona alınarak hacim saf su ile 25 mL ' ye tamamlanmıştır. Sonuçlar seyrelme dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Atık su örneği 15 dakika süreyle homojen numune almak için çalkalanır, sonra 7 adet 100 mL' lik numune balon jojeye alınır. Örnekler süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntüler 100 mL' lik balonlara aktarılır. Kalıntılar ise derişik  $\text{HNO}_3$  ve derişik HCl ile çözünerek 50 mL' lik balon jojelere alınır ve hacimler saf su ile 50 mL' ye tamamlanır. Bu numunelere herhangi bir reaktif ilavesi yapılmadan doğrudan ICP-OES ile arsenik ve krom tayin edilir.

Çizelge 3.3. Mikrodalga fırınında kullanılan program

|                                 |     |     |     |
|---------------------------------|-----|-----|-----|
| Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 145 | 180 | 100 |
| Çıkış süresi (min)              | 5   | 3   | 1   |
| Kalma süresi (min)              | 5   | 10  | 10  |

### 3.3.9. Su sertliğinin ayırma üzerine etkisi

1000 ppm' lik stok  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltilerinden Çizelge 3.4'de belirtilen derişimler seyrelme yöntemiyle hazırlanır. Toplam hacim 100 mL olacak şekilde 10 ppm As(III), As(V) ve Cr(VI) içeren çözeltiler ile Çizelge 3.4.

de derişimleri belirtilen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  çözeltileri birer set Fenton reaktifi, birer set ise dikromatlı olacak şekilde hazırlanır.

Çizelge 3.4. Sertlik etkisi için kullanılan kalsiyum, magnezyum ve karbonat çözeltileri

| $\text{Ca}^{2+}$<br>(ppm) | $\text{Mg}^{2+}$<br>(ppm) | $\text{CO}_3^{2-}$<br>(ppm) |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0                         | 0                         | 0                           |
| 40                        | 24,3                      | 0                           |
| 0                         | 48,6                      | 0                           |
| 0                         | 24,3                      | 0                           |
| 40                        | 0                         | 0                           |
| 80                        | 0                         | 0                           |
| 0                         | 0                         | 120                         |
| 40                        | 24,3                      | 120                         |
| 80                        | 0                         | 120                         |

Su sertliğinin tayini için suda kalsiyum ve magnezyum tayini ICP-OES ile tayin edilir. Bu amaçla Ankara çayı numunesinden alınıp çözünürleştirilen su ve çeşme suyunda ICP-OES ile  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  derişimleri tayin edilir.

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

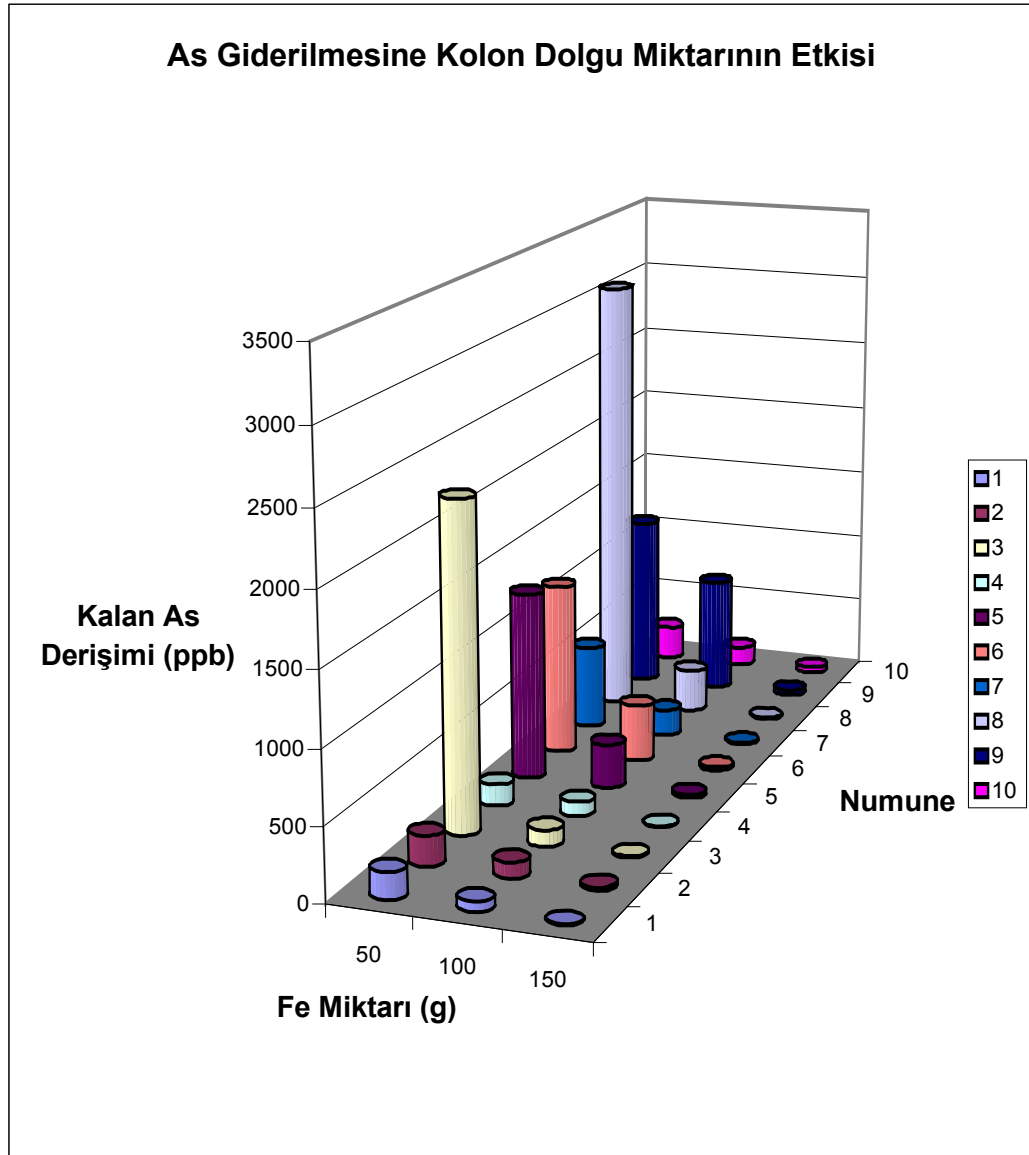
### 4.1. As ve Cr Giderilmesine Kolon Dolgu Miktarının Etkisi

#### 4.1.1. Derişimi bilinen arsenik ve krom çözeltilerinin 50 g, 100 g, 150 g demir tozu içeren kolondan süzülmesi

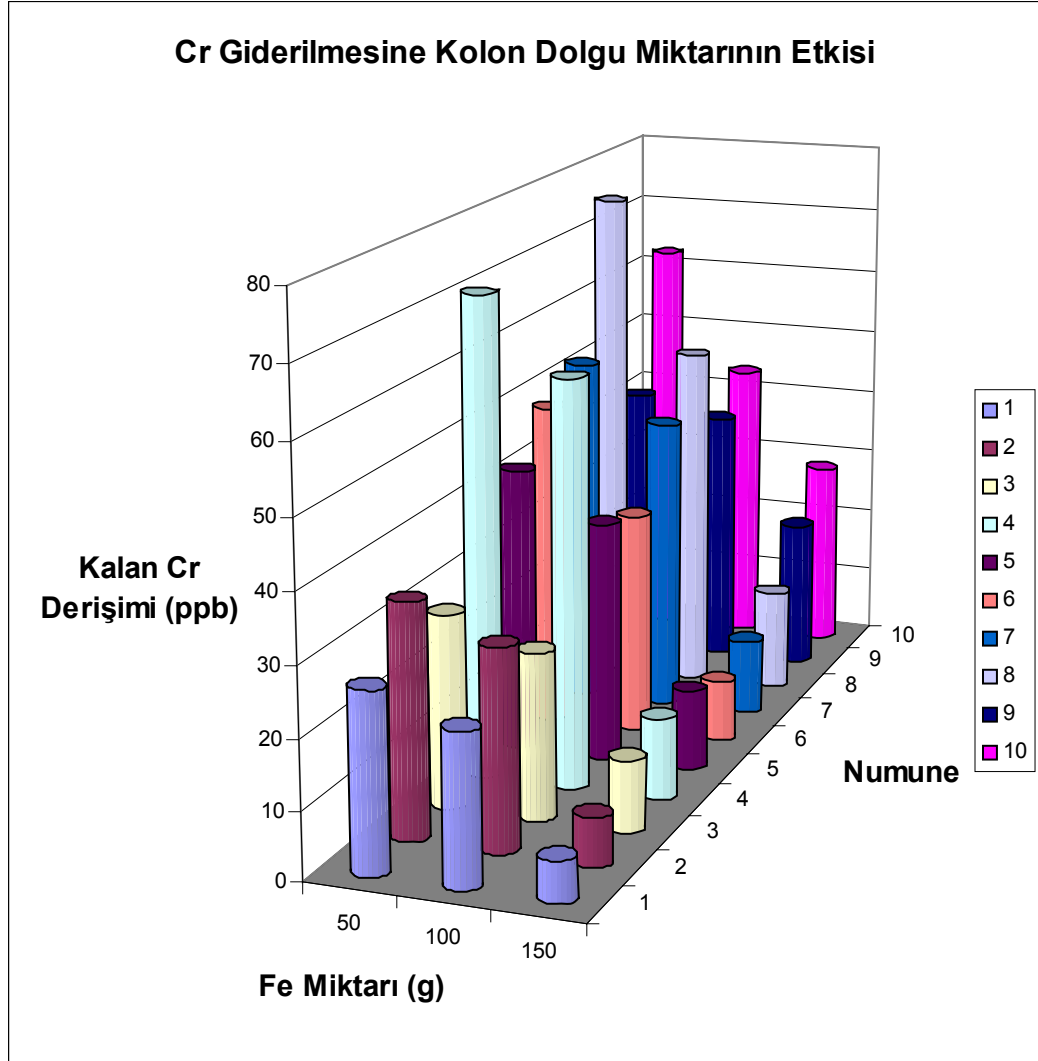
Çizelge 4.1. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                                                                                                                     | 50 g Fe        |              | 100 g Fe      |              | 150 g Fe     |              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                                                                                            | As (ppb)       | Cr (ppb)     | As (ppb)      | Cr (ppb)     | As (ppb)     | Cr (ppb)     |
| <sup>1)</sup> 1ppm As(V),Cr(VI)+20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                              | 182,31 ± 1,12  | 26,11 ± 0,74 | 72,34 ± 2,23  | 22,11 ± 0,38 | 5,04 ± 0,79  | 6,03 ± 0,02  |
| <sup>2)</sup> 1 ppm As(III),Cr(VI)+20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                           | 208,41 ± 1,12  | 34,23 ± 1,21 | 108,43 ± 2,38 | 29,42 ± 0,57 | 20,58 ± 1,49 | 7,12 ± 0,11  |
| <sup>3)</sup> 1 ppm As(III),As(V),Cr(VI) +20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                    | 2260,53 ± 2,35 | 28,51 ± 1,62 | 112,52 ± 2,21 | 24,43 ± 0,43 | 12,23 ± 1,13 | 10,51 ± 1,11 |
| <sup>4)</sup> 1 ppm As(III),As(V),Cr(VI) +20mgFeSO <sub>4</sub> +40mgK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>         | 151,22 ± 1,12  | 70,91 ± 2,24 | 101,20 ± 1,85 | 60,02 ± 2,74 | 5,13 ± 0,42  | 12,03 ± 0,79 |
| <sup>5)</sup> 10 ppm As(III),Cr(VI) +20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                         | 1306,32 ± 2,61 | 42,32 ± 1,25 | 306,51 ± 1,36 | 35,52 ± 1,53 | 23,26 ± 1,37 | 11,89 ± 0,09 |
| <sup>6)</sup> 10 ppm As(V),Cr(VI)+ 20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                           | 1200,01 ± 2,04 | 48,61 ± 1,03 | 400,45 ± 1,08 | 33,25 ± 1,06 | 23,26 ± 1,37 | 9,06 ± 0,01  |
| <sup>7)</sup> 10 ppm As (III),As (V), Cr(VI) + 20 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µLH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 585,75 ± 1,18  | 52,32 ± 2,02 | 185,53 ± 0,56 | 44,12 ± 1,05 | 9,20 ± 0,97  | 11,23 ± 0,03 |
| <sup>8)</sup> 10 ppm As (III),As (V), Cr(VI) +20 mg FeSO <sub>4</sub> +40 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3092,50 ± 3,52 | 75,20 ± 2,43 | 302,50 ± 1,74 | 52,01 ± 2,31 | 13,70 ± 0,53 | 15,06 ± 0,87 |
| <sup>9)</sup> 100 ppm As (III), Cr(VI) + 20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                     | 1217,25 ± 3,64 | 41,51 ± 0,85 | 817,25 ± 2,82 | 38,84 ± 1,03 | 40,02 ± 1,16 | 22,41 ± 1,14 |
| <sup>10)</sup> 100 ppm As (V), Cr(VI)+20 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                        | 238,56 ± 2,76  | 62,32 ± 0,08 | 138,75 ± 1,43 | 43,51 ± 0,84 | 42,07 ± 1,11 | 28,52 ± 1,32 |

Standart Sapmalar, cihazın her bir numuneyi 3 okumasına aittir.



Şekil 4.1. Kolon dolgu maddesinin As giderme üzerine etkisi



Şekil 4.2. Kolon dolgu maddesinin Cr giderme üzerine etkisi

Arsenik ve kromun giderilmesinde en iyi sonuç 150 g demir içeren kolonda elde edilmiştir. As(III) ve (V) bir arada iken ve ayrı ayrıken benzer şekilde kolonda tutulmuştur (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

#### 4.1.2. Aynı kolonda birden fazla süzmenin arsenik ve krom ayırmasına etkisi

Çizelge 4.2. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Süzme sayısı                                                                                                      | Tek süzme    |              | 5 defa süzme |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Numune                                                                                                            | As<br>(ppb)  | Cr<br>(ppb)  | As<br>(ppb)  | Cr<br>(ppb) |
| 1 ppm As (V),Cr(VI) + 20 mg<br>FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                            | 5,04 ± 0,87  | 26,11±0,74   | 1,19± 0,06   | 16,21±0,82  |
| 1 ppm As (III), Cr(VI) + 20 mg<br>FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                         | 12,23 ± 0,46 | 22,05±0,82   | 4,38± 0,22   | 14,56±0,73  |
| 10 ppm As (V), Cr(VI) + 20 mg<br>FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                          | 23,26 ± 1,37 | 39,23±1,01   | 17,62±0,68   | 22,84±1,11  |
| 10 ppm As (III), Cr(VI) + 20 mg<br>FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                        | 20,58 ± 1,53 | 42,11±0,76   | 19,53±0,44   | 36,63±0,03  |
| 1 ppm As (III),As (V), Cr(VI) +<br>20 mg FeSO <sub>4</sub> + 40 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 13,70 ± 1,62 | 24,03 ± 0,97 | 6,89± 0,85   | 15,30±1,23  |
| 10 ppm As (III),As (V), Cr(VI) +<br>20 mg FeSO <sub>4</sub> + 40 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 9,20 ± 0,77  | 25,21 ± 1,64 | 4,00± 0,36   | 15,20±0,08  |

Standart Sapmalar, cihazın her bir numuneyi 3 okumasına aittir.

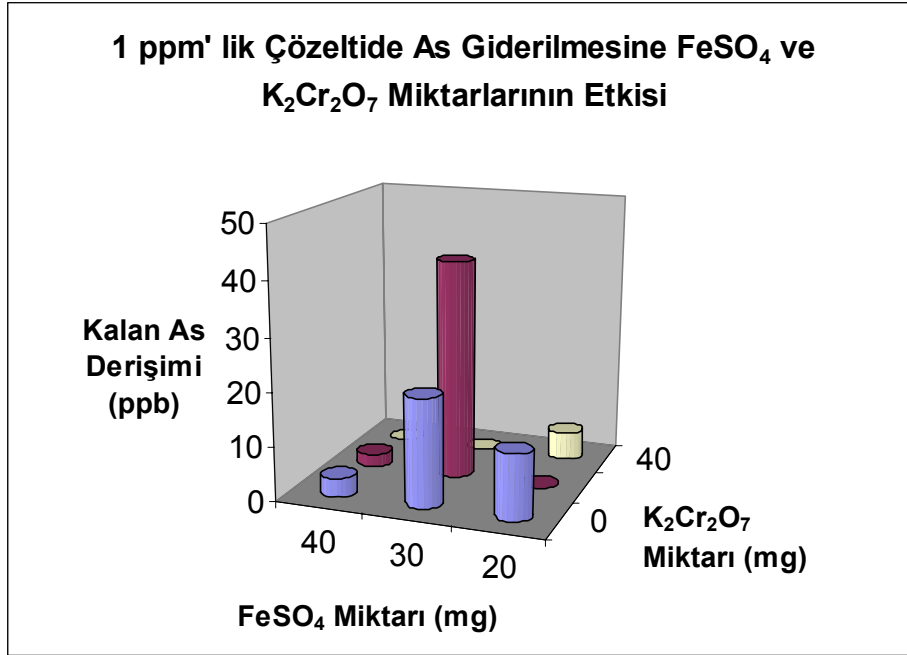
Aynı kolon kullanılarak yapılan deneylerde 150 g demir içeren kolonda, kolondan geçirilmiş çözeltilerin 5 kez kolondan geçirildiğinde As ve Cr' un kalan derişimleri daha da azalmaktadır. Ancak tek seferlik kolondan geçirme işlemi de As ve Cr için en fazla kirlilik seviyelerinin altında kalmaktadır (Çizelge 4.2).

#### 4.2. Arsenik ve Krom Giderilmesinde $\text{FeSO}_4$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Miktarlarının Etkisi

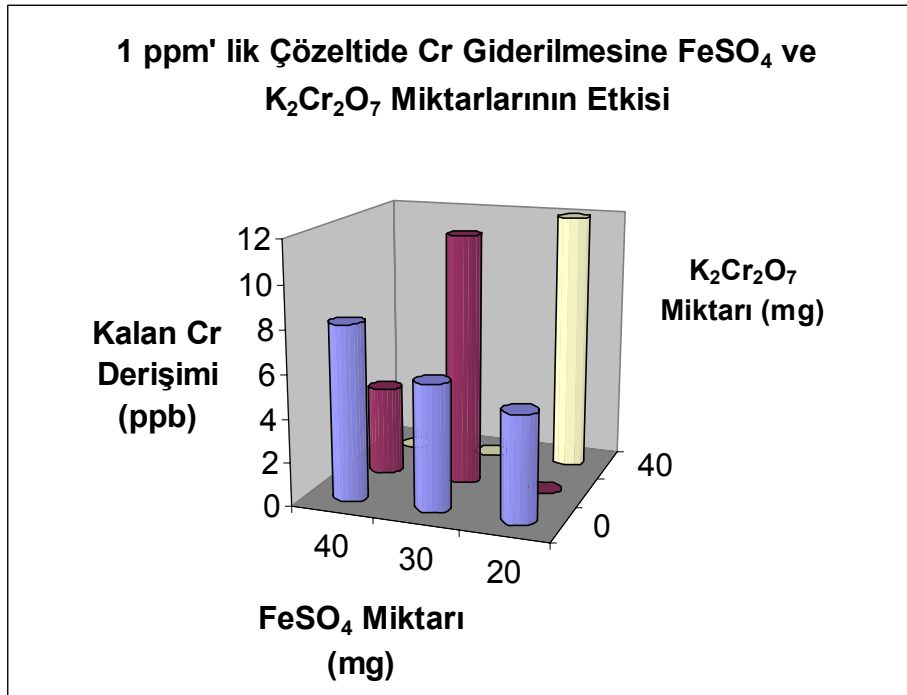
Çizelge 4.3. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                             | $\text{H}_2\text{O}_2$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $\text{FeSO}_4$<br>(mg) | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mg) | As (ppb)         | Cr (ppb)         |
|------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|------------------|------------------|
| 1 ppm<br>As(III),As<br>(V),Cr(VI)  | 20                                          | 40                      | -                                      | $3,42 \pm 0,23$  | $8,16 \pm 0,17$  |
|                                    | -                                           |                         | 20                                     | $2,43 \pm 0,11$  | $4,10 \pm 0,83$  |
|                                    | 20                                          | 30                      | -                                      | $20,24 \pm 1,01$ | $5,85 \pm 0,12$  |
|                                    | -                                           |                         | 20                                     | $40,80 \pm 0,69$ | $11,60 \pm 0,79$ |
|                                    | 20                                          | 20                      | -                                      | $12,23 \pm 0,46$ | $4,96 \pm 0,45$  |
|                                    | -                                           |                         | 40                                     | $5,21 \pm 0,42$  | $12 \pm 0,79$    |
| 10 ppm<br>As(III),As<br>(V),Cr(VI) | 20                                          | 40                      | -                                      | $16,10 \pm 0,28$ | $21,46 \pm 0,45$ |
|                                    | -                                           |                         | 20                                     | $2,94 \pm 0,01$  | $20,40 \pm 0,95$ |
|                                    | 20                                          | 30                      | -                                      | $29,20 \pm 0,75$ | $25,65 \pm 0,65$ |
|                                    | -                                           |                         | 20                                     | $11,20 \pm 0,74$ | $26,88 \pm 0,89$ |
|                                    | 20                                          | 20                      | -                                      | $23,26 \pm 1,37$ | $22,46 \pm 0,78$ |
|                                    |                                             |                         | 40                                     | $13,70 \pm 1,62$ | $34,00 \pm 0,97$ |
| 10 ppm<br>As(III),As<br>(V),Cr(VI) | -                                           | -                       | -                                      | $345 \pm 0,46$   | $5,00 \pm 0,18$  |

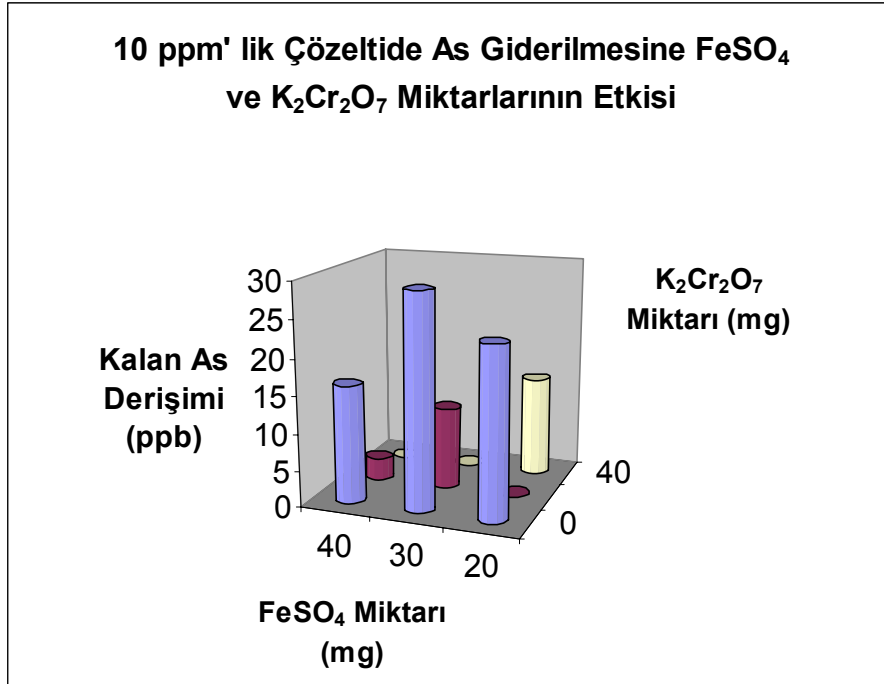
Standart Sapmalar, 3 deneyin ortalamasına göre elde edilmiştir.



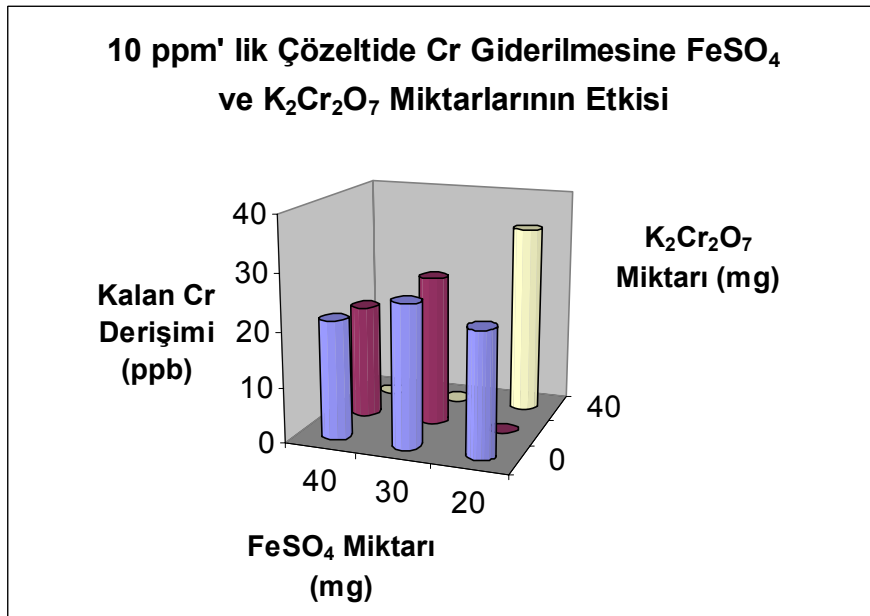
Şekil 4.3. 1 ppm' lik çözeltiden As giderilmesinde  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  miktarının etkisi



Şekil 4.4. 1 ppm' lik çözeltiden Cr giderilmesinde  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  miktarının etkisi



Şekil 4.5. 10 ppm' lik çözeltiden As giderilmesinde FeSO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> miktarının etkisi



Şekil 4.6. 10 ppm' lik çözeltiden Cr giderilmesinde FeSO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> miktarının etkisi

1 ve 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI) içeren çözeltilerden As ve Cr giderilmesinde  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  miktarları değiştirilerek yapılan deneylerde en az kalan miktarlar 40 mg  $\text{FeSO}_4$  ve 20 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eklenerek bulunmuştur (Çizelge 4.3). Burada kalan Cr derişiminde sınır değerlerin altında derişimler elde edilse de, As ve Cr' un birlikte giderilmesi esas olduğundan ikisinin bir arada en az kaldığı reaktif miktarları tercih edilmiştir. Fenton reaktifiyle yapılan As ve Cr giderme işlemi ,  $\text{FeSO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çiftiyle yapılan giderme işlem sonuçlarına yakın olarak elde edilmiştir (Şekil 4.3 - 4.6).

#### 4.3. Aynı Kolonda Birden Fazla Süzme Etkisinin İncelendiği

##### Numunelerde Artık $\text{H}_2\text{O}_2$ Miktarı

Numunelerdeki artık  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarının tespiti için ayarlı 0,0096 M  $\text{KMnO}_4$  ile titrasyon yapılır. Titrasyon; numunelerden 10 mL alınarak 600  $\mu\text{L}$ , 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1 damla %5 lik  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden eklenerek, kalıcı pembe renk gözlenene kadar gerçekleştirilmiştir. Harcanan  $\text{KMnO}_4$  hacminden, titrasyon tepkimesi gereğince artık  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarı hesaplanır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Artık  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarı

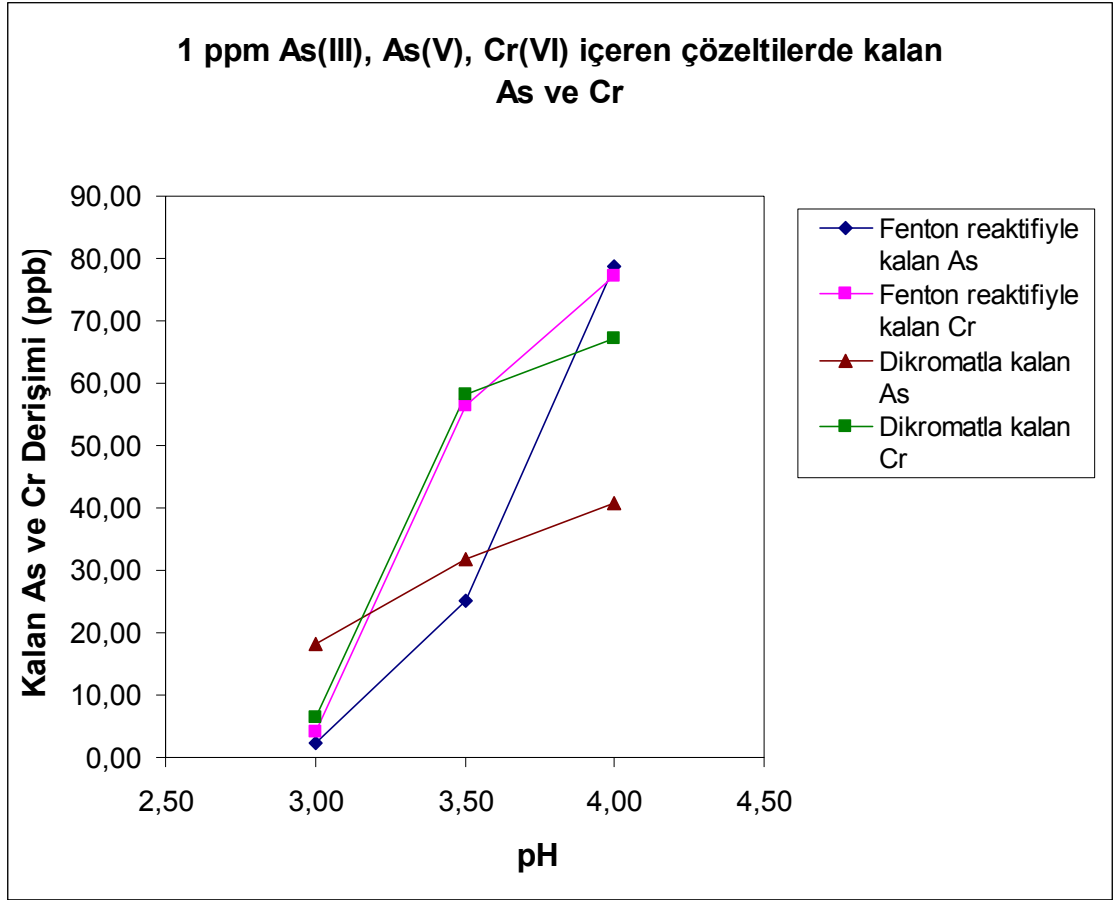
| Numune                                                                                         | V $\text{KMnO}_4(\text{mL})$ | $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 10 ppm As(V) + 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , tek süzülme   | 0,2                          | 16,32                               |
| 10 ppm As(V)+ 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 süzülme      | 0,4                          | 32,64                               |
| 1 ppm As(III)+ 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 süzülme     | 0,4                          | 32,64                               |
| 1 ppm As(III) + 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , tek süzülme  | 0,4                          | 32,64                               |
| 10 ppm As(III) + 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , tek süzülme | 0,5                          | 40,80                               |
| 10 ppm As(III) + 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 süzülme   | 0,4                          | 32,64                               |
| 1 ppm As(V) + 20 mg $\text{FeSO}_4$ + 20 $\mu\text{L}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 süzülme      | 0,4                          | 32,64                               |

#### 4.4. pH' ın Arsenik ve Krom Giderme Üzerine Etkisi

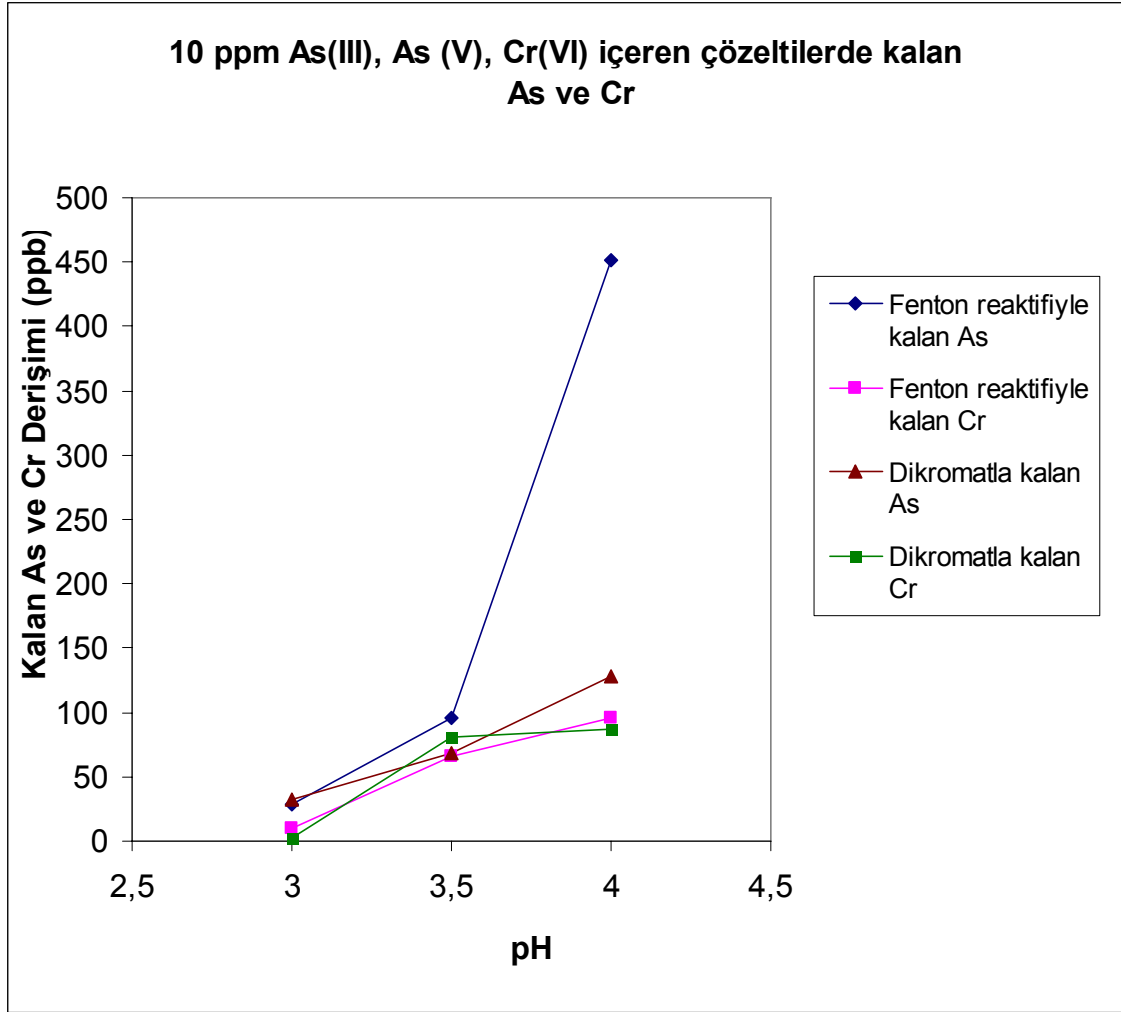
Çizelge 4.5. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                                                                                                     | pH  | As (ppb)      | Cr (ppb)    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------|-------------|
| 1 ppm As (III) , As (V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>             | 4   | 78,74 ± 1,12  | 77,23± 4,21 |
| 10 ppm As (III) , As (V), Cr(VI) + 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | 4   | 451,20 ± 4,19 | 96,25± 2,47 |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 4   | 40,80 ± 0,69  | 67,23± 3,21 |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 4   | 128,65± 4,42  | 86,45± 2,47 |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | 3,5 | 25,20 ± 1,68  | 56,45± 2,17 |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                  | 3,5 | 96,20 ± 2,41  | 66,29± 3,41 |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 3,5 | 31,68 ± 0,46  | 58,23±2,28  |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3,5 | 68,65± 3,42   | 80,40± 1,32 |
| 1 ppm As (III) , As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 3   | 2,24 ± 0,08   | 4,12±0,18   |
| 10 ppm As(III) , As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 3   | 29,20 ± 0,75  | 10,05±0,56  |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3   | 32,23±0,56    | 3,03±0,12   |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 3   | 18,13 ± 0,87  | 6,45±1,16   |

Standart Sapmalar, 3 deneyin ortalamasına göre elde edilmiştir.



Şekil 4.7. 1 ppm As(III), As(V), Cr (VI) içeren çözeltilerde kalan As ve Cr



Şekil 4.8. 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI) içeren çözeltilerde kalan As ve Cr

As ve Cr içeren numunelerin çeşitli pH' larda ki giderme sonuçlarına göre en iyi sonuç pH=3' de elde edilmiştir. (Şekil 4.7, 4.8)

#### 4.5. pH'ın Arsenik ve Krom Ayrılması Üzerine Etkisinin İncelendiği Numunelerdeki Artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarı

Titrasyonda harcanan KMnO<sub>4</sub> hacminden, artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı

| Numune                                                                                             | V KMnO <sub>4</sub> (mL) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 1 ppm As(III),As(V),Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=4     | 0,2                      | 16,32                                |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=4   | 0,2                      | 16,32                                |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3    | 0,2                      | 16,32                                |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3   | 0,3                      | 24,48                                |
| 1 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3,5  | 0,2                      | 16,32                                |
| 10 ppm As(III),As(V), Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3,5 | 0,2                      | 16,32                                |

#### 4.6. Standart Referans Madde Analizi

İzlenen metodun doğruluk testi için standart referans madde analizi yapılarak, Çizelge 4.7’de yer alan sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel sonuçların, doğru değere olan yakınlığından ICP-OES cihazından elde edilen verilerin doğru olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.7. Standart referans madde analiz sonuçları

| Numune               | As (µg/L)    | Cr (µg/L)    |
|----------------------|--------------|--------------|
| NIST 1643e Standardı | 60,45 ± 0,72 | 20,40 ± 0,24 |
| Deneysel Sonuç       | 62,65 ± 0,88 | 21,20 ± 0,63 |
| % Hata               | 3,64         | 3,92         |

Sonuçlar, 3 deneyin ortalamasından elde edilmiştir.

#### 4.7. Metodun Gerçek Numunelerdeki Ayırmalara Uygulanması

##### 4.7.1. Atık sularda arsenik ve krom giderilmesi

Atık su numunelerinin ve kolondan geçirilen atık su numunelerinin arsenik ve krom derişimleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                                                                                                                                        | As (µg/L)    | Cr (µg/L)    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Ankara Çayı Numunesi                                                                                                                          | 69,15 ± 0,02 | 94,42 ± 1,08 |
| Ankara Çayı Numunesi Süzüntü                                                                                                                  | 27,07± 1,12  | 86,23 ± 0,33 |
| Ankara Çayı Numunesi Kalıntı                                                                                                                  | 40,47 ± 1,54 | 24,02 ± 0,67 |
| 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH = 3 / atık su ile 100 mL’ ye tamamlanır, kolondan geçirilir.                | 6,78±0,17    | 4,65±0,23    |
| 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / pH = 3/ atık su ile 100 mL’ ye tamamlanır, kolondan geçirilir. | 7,02±0,32    | 6,17±0,34    |

Standart Sapmalar, 7 deneyin ortalamasına göre elde edilmiştir

##### 4.7.2. Çeşme suyuna eklenen As ve Cr’ un giderilmesi

Arsenik ve krom eklenmiş çeşme suyunun kolondan geçirildikten sonraki arsenik ve krom derişimleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                                                                                                                   | As (ppb)     | Cr (ppb)     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 1 ppm As(III), As(V), Cr(IV)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / çeşme suyu                  | 18,66 ± 0,23 | 6,23±0,45    |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(IV) + 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / çeşme suyu                | 26,99 ± 0,02 | 22,12±1,17   |
| 1 ppm As(III), As(V), Cr(IV)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / çeşme suyu  | 3,43 ± 0,01  | 2,00 ± 0,01  |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(IV)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / çeşme suyu | 7,15 ± 0,04  | 12,00 ± 0,17 |

Standart Sapmalar, 5 deneyin ortalamasına göre elde edilmiştir.Bütün örneklerde pH=3' tür.

#### Çeşme suyunda arsenik ve krom giderilmesi numunelerinde artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı

Titrasyonda harcanan KMnO<sub>4</sub> hacminden, artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Artık H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı

| Numune                                                                                           | V KMnO <sub>4</sub> (mL) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 1 ppm As(III)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3/ çeşme suyu   | 0,2                      | 16,32                                |
| 1 ppm As(III)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3 / çeşme suyu  | 0,2                      | 16,32                                |
| 10 ppm As(III)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3 / çeşme suyu | 0,2                      | 16,32                                |
| 10 ppm As(III)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / pH=3 / çeşme suyu | 0,2                      | 16,32                                |

#### 4.8. Su Sertliğinin As ve Cr Ayrılması Üzerine Etkisi

ICP-OES cihazıyla tayin edilen Ankara Çayı ve çeşme suyundaki kalsiyum ve magnezyum derişimleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Gerçek numunelerde Ca ve Mg derişimleri

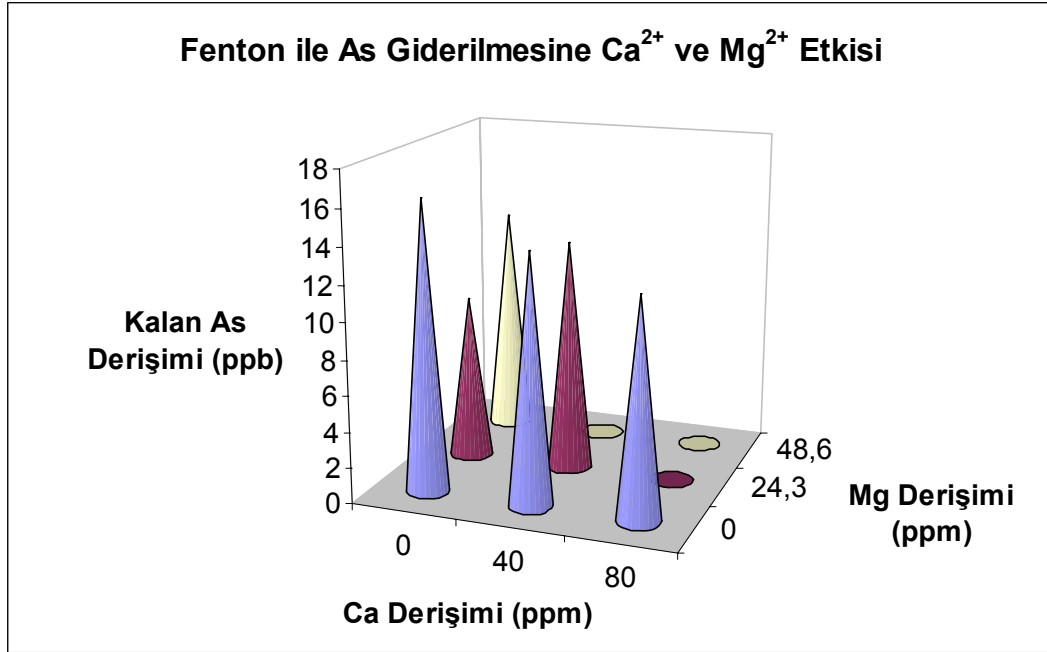
| Numune<br>(Sonuçlar 5 deneye göre verilmiştir) | Ca<br>(mg/L)<br>(317,933 nm) | Mg<br>(mg/L)<br>(285,215 nm) |
|------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ankara Çayı Numunesi                           | 69,61 ± 0,48                 | 15,23 ± 0,10                 |
| Çeşme suyu                                     | 22,72±0,34                   | 6,03±0,24                    |

Çeşitli derişimlerde kalsiyum, magnezyum ve karbonat içeren arsenik ve krom çözeltilerinin, kolondan geçirildikten sonra kalan arsenik ve krom derişimleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

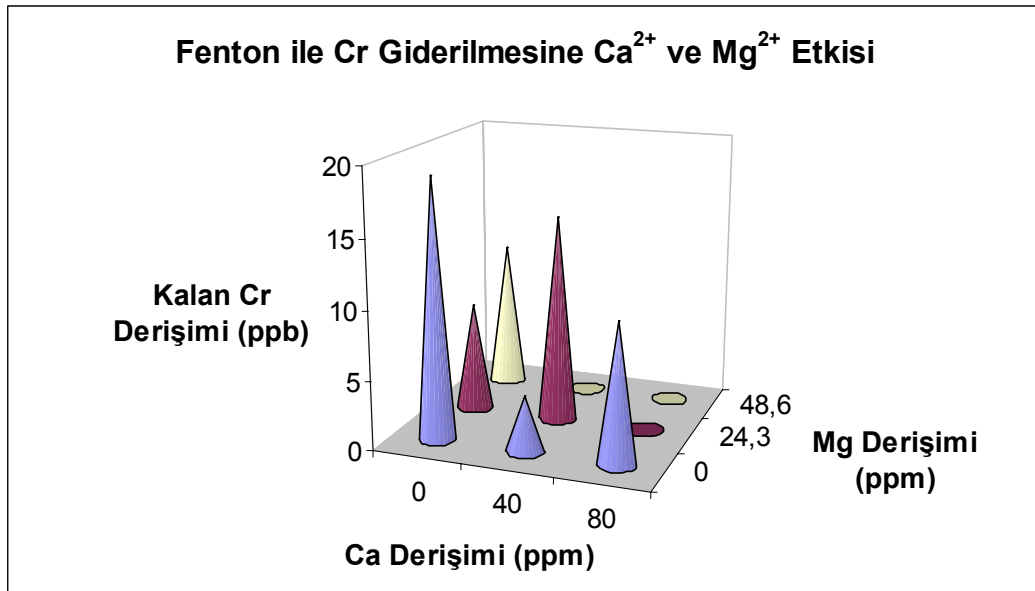
Çizelge 4.12. As ve Cr giderildikten sonra kalan As ve Cr derişimleri

| Numune                                                                                                                                                                                                     | As (µg/L)  | Cr (µg/L)  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI)+ 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                               | 16,19±0,17 | 18,90±1,09 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 40 ppm Ca <sup>2+</sup> , 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                           | 12,95±2,06 | 15,21±2,08 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 48,6 ppm Mg <sup>2+</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                     | 12,77±0,18 | 10,72±1,75 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                    | 9,25±0,34  | 8,01±0,49  |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 40 ppm Ca <sup>2+</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                     | 13,92±0,27 | 4,05±0,65  |
| 10 ppm As(III), As(V),Cr (VI), 80 ppm Ca <sup>2+</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                     | 12,19±0,05 | 10,21±0,61 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                       | 13,74±0,27 | 16,00±0,23 |
| 10 ppm As (III), As(V), Cr(VI), 40 ppm Ca <sup>2+</sup> , 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> , 120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 13,03±0,21 | 14,82±0,35 |
| 10 ppm As (III), As(V), Cr(VI), 80 ppm Ca <sup>2+</sup> ,120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                             | 15,58±0,15 | 9,04±0,45  |
| 10 ppm As(III),As(V),Cr(VI)+40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                                                   | 32,35±2,53 | 17,30±1,22 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 40 ppm Ca <sup>2+</sup> , 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                         | 26,40±0,09 | 14,19±2,64 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 48,6 ppm Mg <sup>2+</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                   | 18,67±0,96 | 10,11±1,60 |
| 10 ppm As(III),As(V),Cr(VI), 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                       | 10,43±0,04 | 11,20±1,57 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI),40 ppm Ca <sup>2+</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                        | 10,33±1,03 | 16,31±2,50 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 80 ppm Ca <sup>2+</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                     | 10,65±0,04 | 9,67±3,61  |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                         | 20,48±0,02 | 9,23±0,27  |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr(VI), 40 ppm Ca <sup>2+</sup> , 24,3 ppm Mg <sup>2+</sup> , 120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> + 20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 18,55±0,16 | 12,63±0,22 |
| 10 ppm As(III), As(V), Cr (VI), 80 ppm Ca <sup>2+</sup> ,120 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 40 mg FeSO <sub>4</sub> +20 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                              | 13,62±0,58 | 11,31±0,17 |

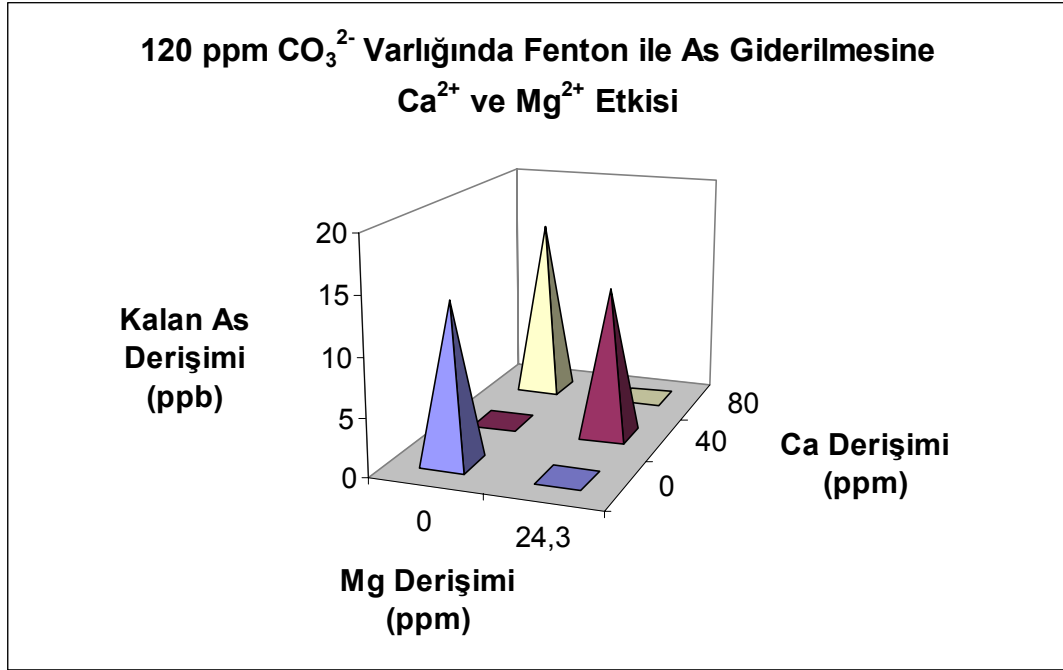
Standart Sapmalar, 3 deneyin ortalamasına göre elde edilmiştir. Tüm çözeltilerde pH=3' tür.



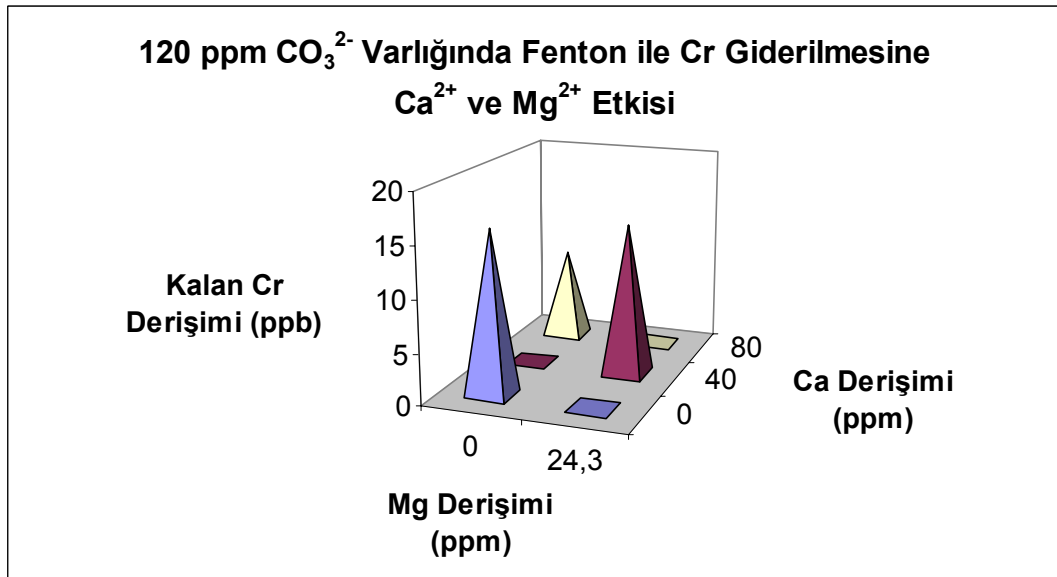
Şekil 4.9. Fenton reaktifiyle As giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



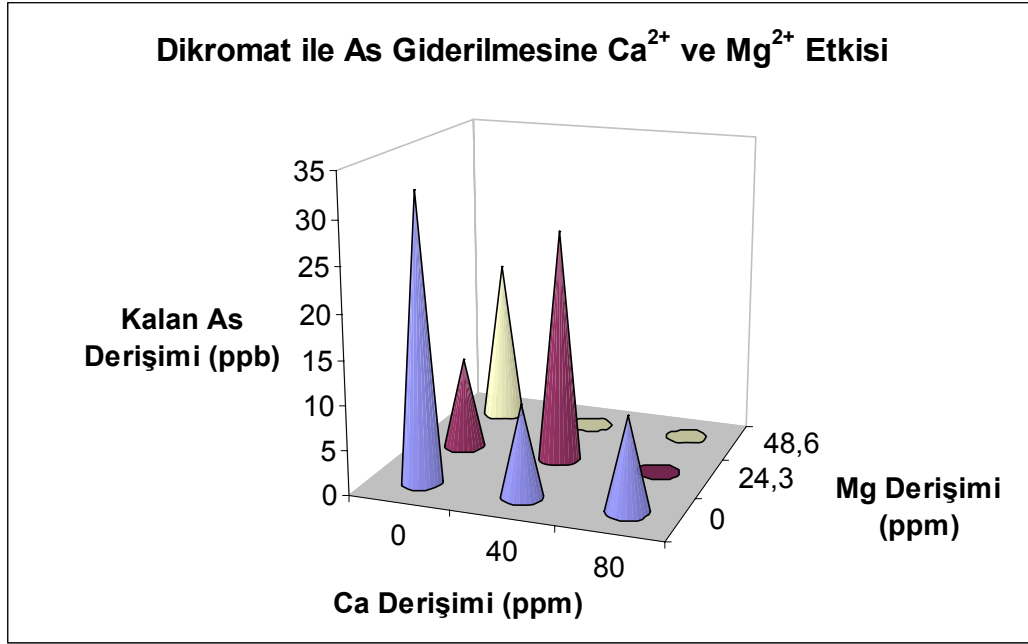
Şekil 4.10. Fenton reaktifiyle Cr giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



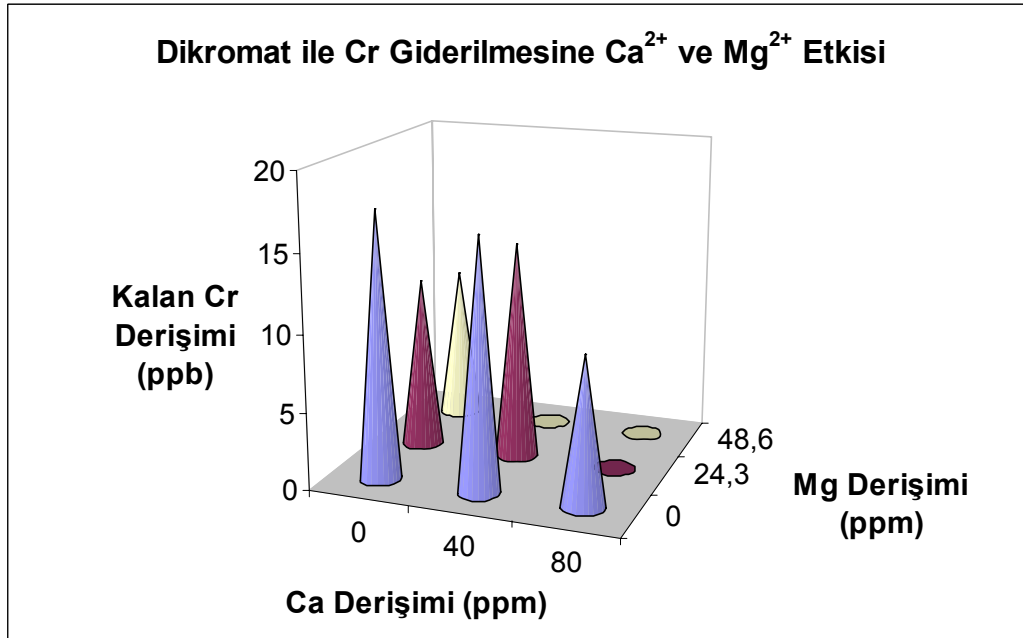
Şekil 4.11. 120 ppm  $\text{CO}_3^{2-}$  varlığında Fenton reaktifiyle As giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



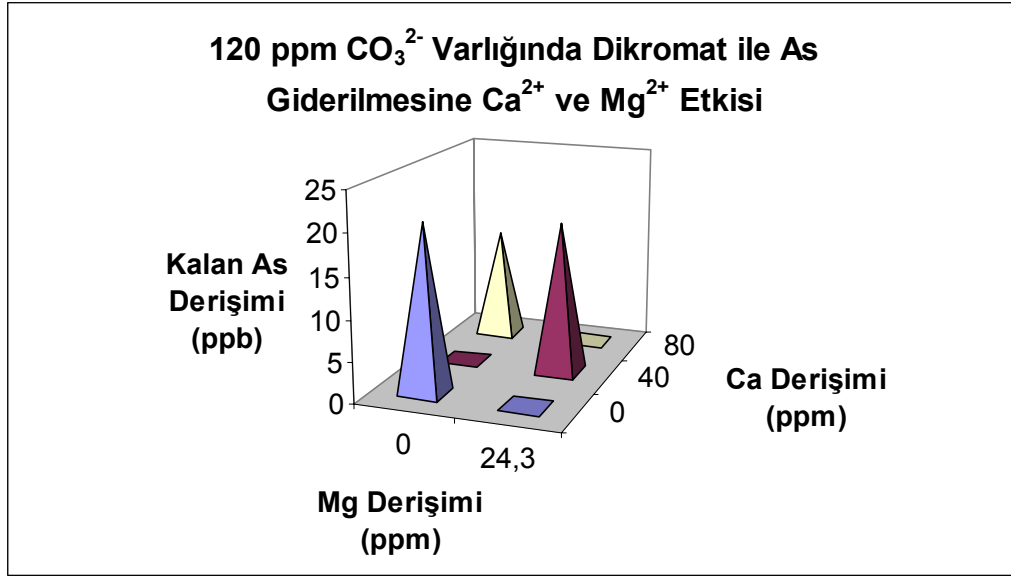
Şekil 4.12. 120 ppm  $\text{CO}_3^{2-}$  varlığında Fenton reaktifiyle Cr giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



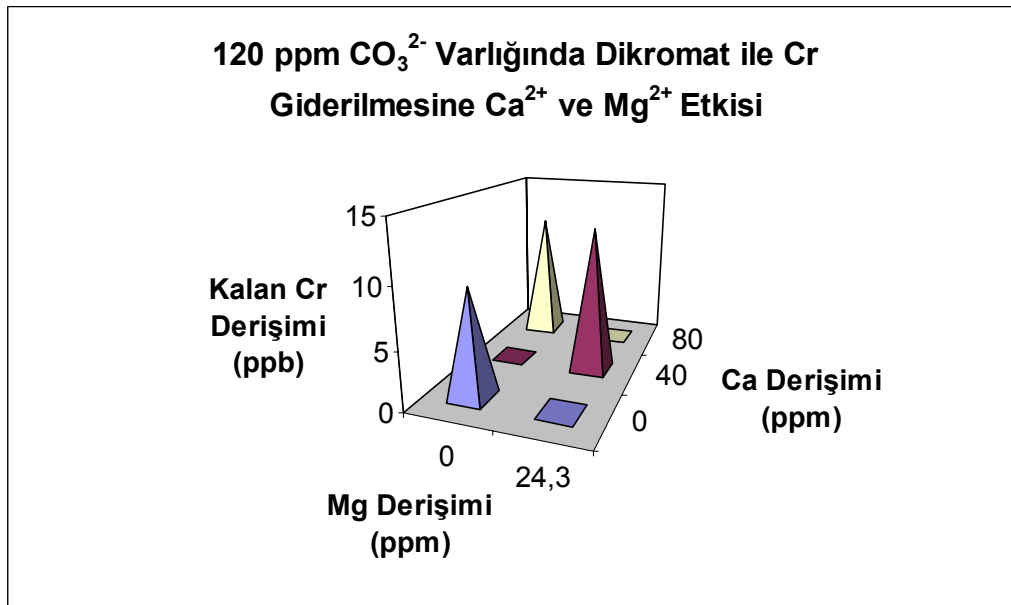
Şekil 4.13. Dikromat reaktifiyle As giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



Şekil 4.14. Dikromat reaktifiyle Cr giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



Şekil 4.15. 120 ppm  $\text{CO}_3^{2-}$  varlığında dikromat reaktifiyle As giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi



Şekil 4.16. 120 ppm  $\text{CO}_3^{2-}$  varlığında dikromat reaktifiyle Cr giderilmesine  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının etkisi

Sulardan arsenik ve kromun birlikte giderilmesi için yapılan deneylerde bazı deney sonuçları birbirine yakın çıkmakla beraber, As ve Cr' un birlikte en fazla giderildiği durum; 100 mL çözelti için 150 g Fe, pH=3' te , 40 mg  $\text{FeSO}_4/20\mu\text{L H}_2\text{O}_2$ , 40 mg  $\text{FeSO}_4/20$  mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile gerçekleştirilmiştir. Fenton reaktifiyle yapılan giderme işlemlerinde  $\text{FeSO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  çiftine göre daha iyi giderme sağlanmıştır. Bu da Fenton reaktifinin yükseltgeme gücünün daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Ancak Dikromatla yapılan işlemlerde de sularda kabul edilebilir kirlilik seviyesinin altında değerler elde edilmiştir.

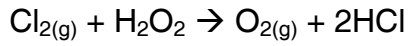
Deney sonuçlarından elde edilen verilere göre; Fenton reaktifiyle As gidermede ortamda  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının varlığında en yüksek giderme oranı gözlenmiştir (Şekil 4.9). Fenton ile Cr gidermede ise en yüksek oran sadece  $\text{Ca}^{2+}$  iyonun varlığında gözlenmiştir (Şekil 4.10). Ortamda ilave olarak  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonun varlığı ise gidermeye belirgin bir etki göstermemiştir (Şekil 4.11, 4.12).

Dikromat kullanılan metotla As gidermede ortamda  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının varlığı ile en yüksek giderme oranı gözlenmiştir (Şekil 4.13, 4.14). Dikromat kullanılan metotla Cr gidermede ise en yüksek oran sadece  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonunun varlığında gözlenmiştir (Şekil 4.15, 4.16).

Bu verilerden yola çıkarak  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının varlığının As giderme oranını arttırdığı, bunun yanında  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonun varlığının As giderme üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Cr gidermede ise  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının varlığı belirgin bir etkiye sahip olmayıp,  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonunun varlığıyla Cr giderme oranının arttığı ortaya çıkmaktadır.

Optimizasyon amacıyla yapılan çalışmalarda 1 ve 10 ppm' lik As ve Cr kullanılmasıyla ortalama %99,5 civarında giderme kapasitesine ulaşılmaktadır. As ve Cr giderilmek istenen sulardaki As ve Cr derişimleri arttıkça giderme oranı artmaktadır.

Su sertliğinin gidermeye etkisinin genelde olumlu olması nedeniyle sularda As ve Cr giderilmesinin, su sertliği giderme işleminden önce yapılması gerekmektedir. Fenton reaktifiyle yapılan giderme işleminde sularda kalan  $H_2O_2$ 'nin aşağıdaki tepkimeyle [26], klorlamayla giderilmesinden dolayı ilave bir kirlilik oluşturmamaktadır.



Metot gerçek numunelere uygulandığında atık sudaki giderme oranı As için % 90, Cr için % 95 civarındadır. Bu durum atık sudaki As ve Cr derişimlerinin düşük olmasıyla ilgilidir. Çeşme suyuna eklenen As ve Cr için giderme oranı %99,7 civarındadır (Çizelge 4.8, 4.9).

## KAYNAKLAR

1. Kashi, B., Robert, P. H., Satish G. , “A Treatment Process for Removal of Mixed Inorganic and Organic Arsenic Species from Groundwater” , ***Environmental Progress***, 18:4 (2001).
2. Krishna, M.V.B., “A combined treatment approach using Fenton’s reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water”, ***Journal of Hazardous Materials***, B 84:229-240 (2001).
3. Wolfgang, G., Thomas, K., Sixto M. , Julia, C., Rupert, B. , “Applicability of the Photo-Fenton reaction for treating water containing natural phenolic pollutants” , ***Environmental Technology***, 17:167-174 (1999).
4. Dhar, R.K., Biswas, B. Kr., Samanta, G.,Mandal, B. Kr., Chakraborti, D., Roy, S., Jafar, A., Islam, A., “Groundwater arsenic calamity in Bangladesh” , ***Current. Sci.*** , 73:48–58 (1997).
5. Borgono, J.M., Vincent, P., Venturino, H., Infante, A., “Arsenic in the Drinking Water of the City of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after installation of a treatment plant”, ***Environmental Health Perspect***, 19:103–105 (1977).
6. Chen, S.L., Dzeng, S.R, Yang, M.H., Chiu, K.H., Shieh, G.M. , Wai , C.M. “Arsenic species in ground waters of the blackfoot disease area, Taiwan” ***Environmental Science Technologie*** , 28: 877–881 (1994).
7. Del Razo, L.M. , Arellano, M.A. , Cebrian , M.E. “The oxidation states of arsenic in well water from a chronic arsenicism area of northern Mexico” ***Environ. Pollut.*** , 64: 143–153 (1990).
8. Morton, W. , Starr, G. , Pohl, D. , Stoner, J. , Wagner, S., Weswig, P. “Skin cancer and water arsenic in Lane County, Oregon” , ***Cancer***, 37:2523–2532 (1976).
9. NIU, S. , LIU Y. , XU, X. , LOU, Z. , “Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles” ***Journal of Zhejiang University*** , 6B(10):1022-1027 (2005).
10. Bowman, R.S. , “Applications of surfactant modified zeolities to environmental remediation” ***Microporous and Mesoporous Materials***, 61:43-56 (2003).
11. Chen, J. M. , Hao, O. J. , “Microbial Chromium VI Reduction”, ***Chritical Rev. Environ. Sci. Technol.*** , 28:219-251 (1998).
12. Hua, B., Deng, B., “Influences of Water Vapor on Cr(VI) Reduction by

- Gaseous Hydrogen Sulfide” ***Environ. Sci. Technol.***, 37:4771-4777 (2003).
13. Allowitz, M.J., Scherer, M.M., “Kinetics of Nitrate, Nitrite and Cr (VI) Reduction by Iron Metal” ***Environ. Sci. Technol.***, 36:299-306 (2002).
  14. Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., Dobbs, G. M. “Inorganic arsenic removal by zero-valent iron” ***Environ. Eng. Sci.*** 17 (1),29–39 (2000).
  15. Irene, M.C., Chester, S.C., Keith C.K., “Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal”, ***Water Research*** 40: 595 – 605 (2006).
  16. Davis, A. D., “Development of an Agglomeration Process to Increase the Efficiency of Limestone-Based Material to Remove Metals from Drinking Water “ , ***South Dakota Water Resources Institute USGS 104b Grant Program, South Dakota***, 1-33 (2006).
  17. Meng, X., Korfiatis, G., Christodoulatos, C., Bang, S., “Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system” , ***Water Research***, 35 :2805-2810 (2001).
  18. Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabantini, D.A.,,”Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction:Mechanism for Subsurface Remediation” ***Environ. Sci. Technol.*** , 29:1913-1922 (1995).
  19. Bishop, D.F., "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters", ***Ind. Eng. Chem., Process Design & Development***, 7:1110-1117 (1968).
  20. Buda, F., Ensing, B., Gribnau, M.C.M., Baerends, E. J, “DFT Study of the Active Intermediate in the Fenton Reaction”, ***Chem. Eur. Journal***, 7:13 2775-2783 (2001).
  21. İnternet: Ground Water and Drinking Water-<http://www.epa.gov/safewater> (2006).
  22. İnternet: As in Drinking Water-<http://www.who.int/mediacentre/factsheets> (2006).
  23. İnternet: List of Drinking Water Contaminants- <http://www.epa.gov/> (2006).
  24. İnternet: İçilebilir Sular Yönetmeliği- <http://www.saglik.gov.tr/sb/extras/mevzuat/> (2006).
  25. Skoog, Holler, Nieman, “Enstrümantal Analiz Teknikleri” , Prof. Dr. Esmâ

Kılıç, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hamza Yılmaz, **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 175-200 (2001).

26. İnternet : Fenton's Reagent-<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html> (2006).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UĞURLU, Gizem  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 03.08.1981 Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 241 00 50  
 e-mail : [ugurlugizem@hotmail.com](mailto:ugurlugizem@hotmail.com).

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                   | Mezuniyet tarihi |
|---------------|---------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü | 2006             |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü | 2002             |
| Lise          | TED Ankara Koleji               | 1998             |

### İş Deneyimi

| Yıl        | Yer                 | Görev                           |
|------------|---------------------|---------------------------------|
| 2006       | Gazi Üniversitesi   | Öğrenci                         |
| 2002-20006 | NEL Elektronik A.Ş. | Asistanlığı<br>Satış Temsilcisi |

### Yabancı Dil

İngilizce  
 Almanca (Orta düzey)

### Hobiler

Tenis, Bilgisayar, Seyahat