

**TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALATYA ATIK SUYUNDA BAZI KİRLİLİK
PARAMETRELERİNİN
ANALİZİ**

HALİL İBRAHİM ULUSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI**

**MALATYA
2007**

Fen Bilimleri Enstitü Müdürlüğü'ne;

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

(İmza)

Başkan

(İmza)

Üye

(İmza)

Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2007

Enstitü Müdürü

Onur Sözü

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Malatya Atık Suyunda Bazı Kirlilik Parametrelerinin Analizi ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Halil İbrahim ULUSOY

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALATYA ATIK SUYUNDA BAZI KİRLİLİK PARAMETRELERİNİN ANALİZİ

Halil İbrahim ULUSOY

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

84+ xiv sayfa

2007

Danışman: Yrd. Doç.Dr. Nurhayat Özdemir

Bu çalışmada; Malatya atık suyunda bulunan, çevre ve su kirliliği açısından önemli olan bazı kirlilik parametrelerin analizi yapılmıştır. Bu parametrelerden, kimyasal oksijen istemi (KOİ), biyolojik oksijen istemi (BOİ), toplam azot, toplam fosfor ve askıda katı madde gibi miktarı makro düzeyde olanlar günlük olarak analizlenmiş ve aylık ortalamaları alınarak yıl içindeki dağılımları izlenmiştir. Miktarı eser düzeyde olan ağır metal analizlerinde, zenginleştirme işleminden sonra; Zn, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Co ve Ni elementleri analizleri FAAS ile Hg analizi ise soğuk buhar yöntemi uygulayarak gerçekleştirilmiştir.

Eser element analizinde kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Optimum pH için farklı pH'lerde hazırlanan tamponlardan yararlanarak yapılan çalışmada uygun pH 'ın 6 olduğu bulunmuştur. Ayrıca örnek çözeltilerdeki sodyum, magnezyum, sülfat ve kalsiyum gibi iyonların farklı derişimlerinin geri kazanma değerlerine etkileri de incelendi. Sonuç olarak bakır ve kadmiyum analizinin matriks bileşiminden pek etkilenmediği ancak kurşun, nikel ve çinko elementlere ait geri kazanım yüzdelerinin matriksten önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir. Ayrıca matriks bileşenlerinin tek tek sahip oldukları pozitif veya negatif etkiler ortak matriks olarak yansıdığına birbirini dengeleyerek sonuçlara daha olumlu yansımaktadır. Model çözeltiler kullanılarak optimize edilen çözücü ekstraksiyonu ile zenginleştirme metodu daha sonra gerçek örneklerle uygulanarak Malatya atık suyunda ağır metal analizleri yapılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda; Malatya atık suyunun hem organik hem de metal kirlilik düzeyi belirlenmiş ve bu sonuçların mevsimsel değişimleri yorumlanmıştır. Ayrıca arıtma tesisi giriş ve çıkış suyundan alınan örneklerde yapılan analizler sayesinde her bir parametre için arıtma etkinliği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık su, eser element, FAAS, çözücü ekstraksiyonu

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

DETERMINATION OF SOME POLLUTION PARAMETER

in MALATYA WASTE WATER

Halil İbrahim ULUSOY

İnönü Universty Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

84 + xiv pages

2007

Supervisor :Asst.Prof. Nurhayat Ozdemir

Analyses of some parameters related to water and environmental contamination were determined in Malatya waste water in this study. Only those parameters with quantities at macro levels such as; chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), total nitrogen, phosphorus and suspended solids were analyzed daily and average values of each month were determined to monitor annual distribution. After enrichment of heavy metals in trace quantities; Zn, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Co, and Ni, samples were analyzed by FAAS and Hg were analyzed by cold vapor method.

Liquid-liquid extraction method which is commonly used in trace element analysis was optimized. Optimum pH was determined by preparing buffer solutions at a variety of pHs and the pH was found to be 6. In addition, concentration effects of ions at different concentrations such as sodium, magnesium, sulfate, and calcium in sample solution on recovery were studied. As a result, analyses revealed that matrix composition did not interfere with copper and cadmium at all in contrast lead, nickel and zinc recovery percentage were affected substantially from matrix composition. Additionally, individual positive and negative charges of the matrix compensate each other and this process affect results positively. Enrichment method based on solvent extraction optimized with model solutions and the method applied to samples and heavy metal analyses were performed in Malatya waste water.

Upon completion of the study; organic and metal contamination were determined in Malatya waste water and seasonal changes were interpreted. Also, incoming and outgoing water samples from city waste water treatment plant were examined and scales were set for each parameter for acceptable water treatment.

Key words: Waste water, trace element, FAAS, solvent extraction

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyip beni yönlendiren danışman hocam Sayın *Yrd.Doç.Dr. Nurhayat Özdemir'e* ;

Lisans eğitimim boyunca bana yüksek lisans öğrenimi yapacak bilgi ve birikimi sağlayan Kimya bölümündeki tüm *değerli hocalarıma* ;

Atık su örneklerinin toplanması ve rutin analizlerin büyük bölümünü tamamladığım Malatya Atık Su Arıtma Tesisi'ndeki eski çalışma *arkadaşlarıma* ;

Eser element analizlerini tamamlamada, Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü imkanlarını kullanmamı sağlayan bölüm başkanı değerli hocam *Prof.Dr. Mehmet Akçay'a* ;

Ayrıca çalışmalarımda bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarından, *Yrd.Doç.Dr.Ramazan Gürkan ve Arş.Gör.Ebru Şahin'e*;

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.....

Çalışmanın her anında, içine düştüğüm her sıkıntıda, yanımda olup
beni motive eden, desteğini esirgemeyen sevgili eşim, hayat arkadaşım,

Songül ULUSOY' a :

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGE ve KISALTMALAR.....	xiii
1.1. Su Kirliliği.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı.....	3
1.3. Atık Sularla ilgili Terim ve Sınıflandırmalar.....	5
1.3.1 Kentsel Atık Sular.....	5
1.3.2 Tarımsal Atık Sular.....	6
1.3.3 Endüstriyel Atık Sular.....	6
1.3.4 Radyoaktif Atık Sular.....	6
1.4. Atık Su Arıtma Sistemleri.....	7
1.5 Malatya Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi'nin Tanıtımı.....	10
2.1 Zenginleştirme Yöntemleri.....	13
2.1.1 Buharlaştırma ile Zenginleştirme.....	13
2.1.2 Elektrolitik ile Zenginleştirme.....	13
2.1.3 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	13
2.1.4 İyon Değiştirme ile Zenginleştirme.....	13
2.1.5 Aktif Karbon ile Zenginleştirme.....	14
2.1.6 Çözücü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme.....	14
2.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme.....	15
2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği.....	16
2.3 Zenginleştirme Yöntemlerinin Değerlendirilmesi.....	17
2.4 Dağılma Katsayısı.....	17
2.5. Dağılma Oranı	18
2.6. Çoklu Ekstraksiyonların Tanımlanabilirliği	19
2.7 Ekstraksiyon İşleminin Uygulamaları	19
2.8 Metal İyonlarının Şelatları Halinde Ekstraksiyonla Ayrılması.....	20

2.9	Dağılma Oranlarına pH ve Reaktif Derişimi Etkisi.....	20
2.10	Çözücü Etkileri.....	20
2.11	Geri Ekstarksiyon.....	21
2.12	Eser Elementlerin Şelat Ekstraksiyonu.....	22
2.13	Sulardan Metallerin Zenginleştirilmesi için Şelat Ekstraksiyonu.....	22
2.14	Ditiyokarbamatlar ve Sodyum Dietilditiyokarbamat.....	23
3.1	Örnekleme.....	25
3.2	pH, Sıcaklık ve İletkenlik Analizleri.....	26
3.3	Askıda Katı Madde Deneyi.....	28
3.4.	Toplam Azot ve Toplam Fosfor Analizleri.....	30
3.5.	Kimyasal Oksijen İhtiyacı Deneyi.....	32
3.5.1	KOİ Deneyinin Anlam ve Önemi.....	32
3.5.2	KOİ Deneyinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	34
3.5.3	Uygun Derişimin Belirlenmesi	34
3.5.4	Fazla $K_2Cr_2O_7$ 'nin Ölçümü	35
3.5.5	Kullanılan İndikatör.....	35
3.5.6	Kullanılan Katalizör.....	35
3.5.7	Gerekli Kimyasal Maddeler	36
3.5.8	Gerekli Reaktiflerin Hazırlanması.....	36
3.5.9	Demir Amonyum Sülfatın Ayarlanması.....	37
3.5.10	Deneyin Yapılışı.....	38
3.5.11	Sonuçların Hesaplanması.....	38
3.6	Biyolojik Oksijen İhtiyacı Deneyi.....	39
3.6.1	BOİ yönteminin Uygulanması.....	40
3.6.2	BOİ'nin ölçülmesi.....	40
3.6.3	Gerekli Kimyasallar.....	41
3.6.4	Örnekte Yapılan Ön İşlemler.....	41
3.6.5	Deneyin Yapılışı.....	42
3.6.6	BOİ Yönteminin Standartları.....	42
3.6.7	Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	43
4.1	Eser Element Analizlerine Giriş.....	44
4.2	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	44
4.2.1	AAS'de ışık kaynakları.....	46
4.2.2	AAS'de Atomlaştırıcılar.....	47

4.2.3	Monokromatörler.....	49
4.2.4	Dedektörler.....	49
4.3	AAS’de Bozucu Etkiler (Girişimler).....	50
4.3.1	Spektral Girişimler.....	50
4.3.2	Kimyasal Girişimler.....	51
4.3.3	Zemin Absorpsiyonu Girişimleri.....	52
4.4	Civa için Hidrür Oluşturma Yöntemi.....	54
4.5	AAS Yönteminin Performansı.....	55
4.5.1	AAS’de Duyarlılık.....	55
4.5.2.	AAS’de Gözlenebilme Sınırı.....	55
4.6	Alev Fotometresi.....	56
5.1	Makro Düzey Analizler.....	57
5.1.1	Atık Su Örneklerinde Sodyum Tayini.....	57
5.1.2	Atık Su Örneklerinde Kalsiyum ve Magnezyum Tayini.....	58
5.1.3	Atık Su Örneklerinde Sülfat Tayini.....	59
5.2	Eser Element Analizi için Hazırlık.....	60
5.2.1	Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler.....	60
5.2.2	Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanmaları.....	60
5.2.3.	Su Örneklerin Toplanması Saklanması.....	61
5.3	Atık Su Örneklerinde Eser Element Analizleri.....	61
5.3.1	MIBK/ NaDDTC ile Deriştirme.....	61
5.3.2.	Eser Element Analizine pH Etkisi.....	62
5.3.3.	Eser Element Analizlerine Matriks Etkisi.....	65
5.4	Atık Su Örneklerinde Geri Kazanım.....	69
5.5	Örnek Analizleri.....	70
5.6	Analizi Yapılan Elementlere ait Kalibrasyon Doğruları.....	71
5.7.	MIBK / NaDDTC Yönteminin İstatiksel Değerlendirmesi.....	72
6.	Sonuçlar	76
6.1	Değerlendirme ve Yorum.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Atık Su Arıtma İşlemi.....	10
Şekil 1.2	Atık Su Arıtma Tesisi Fotoğrafı.....	13
Şekil 2.1.	Ditiyokarbamatlar ve Tepkimeleri.....	24
Şekil 3.1	Numune alma Cihazı.....	25
Şekil 3.2	Giriş Suyu Sıcaklığı Yıllık Değişimi.....	26
Şekil 3.3	pH Değerleri	27
Şekil 3.4	İletkenlik Değerleri.....	27
Şekil 3.5	Askıda Katı Madde Miktarı Yıllık Değişimi.....	29
Şekil 3.6	Lange Hazır Kit Sistemi.....	30
Şekil 3.7	Toplam Azot Grafiği.....	31
Şekil 3.8	Toplam Fosfor Grafiği.....	31
Şekil 3.9	Kimyasal Oksijen İhtiyacı Grafiği.....	39
Şekil 3.10	Biyolojik Oksijen İhtiyacı Grafiği.....	43
Şekil 4.1	AAS'de Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	45
Şekil 4.2	AAS Cihazını Temel Kısımları.....	46
Şekil 4.3	Oyuk Katot Lambası.....	46
Şekil 4.4	Alev Ortamında Gerçekleşen Olaylar.....	48
Şekil 4.5	Sürekli Işın Kaynağı Yönteminin Uygulanması	53
Şekil 4.6	Civa için Hidrür Oluşturma Yöntemi.....	54
Şekil 4.7	Alev Fotometresinin Temel Kısımları	54
Şekil 5.1	Sodyum için Kalibrasyon Grafiği.....	57
Şekil 5.2	Kalsiyum için Kalibrasyon Grafiği.....	58
Şekil 5.3	Magnezyum için Kalibrasyon Grafiği.....	58
Şekil 5.4	Analiz Şeması	63
Şekil 5.5	Optimum pH Grafiği-1.....	64
Şekil 5.6	Optimum pH Grafiği-2.....	64
Şekil 5.7	Kalsiyumun Girişim Etkisi	65
Şekil 5.8	Magnezyumun Girişim Etkisi	66
Şekil 5.9	Sodyumun Girişim Etkisi	67
Şekil 5.10	Sülfatın Girişim Etkisi	67
Şekil 5.11	Ortak Matriks Etkisi-1.....	68
Şekil 5.12	Ortak Matriks Etkisi-2.....	69

Şekil 5.13	Çinko için Kalibrasyon Grafiği.....	71
Şekil 5.14	Kadmiyum için Kalibrasyon Grafiği.....	71
Şekil 5.15	Bakır için Kalibrasyon Grafiği.....	72
Şekil 5.16	Nikel için Kalibrasyon Grafiği.....	72
Şekil 5.17	Kurşun için Kalibrasyon Grafiği.....	72
Şekil 5.18	Kobalt için Kalibrasyon Grafiği.....	73
Şekil 5.19	Demir için Kalibrasyon Grafiği.....	73
Şekil 5.20	Mangan için Kalibrasyon Grafiği.....	73
Şekil 5.21	Cıva için Kalibrasyon Grafiği.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Atık Su Arıtma Tesisinin proje Temelleri.....	10
Çizelge 3.1	Askıda katı madde Deneyi Verileri.....	29
Çizelge 3.2	Toplam Azot ve Toplam Fosfor Kitlerinin Özellikleri.....	31
Çizelge 3.3	Kimyasal Oksijen İstemi Deneyinde Tüplerin Bileşimi.....	37
Çizelge 3.4	Kimyasal Okijen İstemi Deneyinin Verileri.....	38
Çizelge 3.5	Biyolojik Oksijen İstemi Deneyinin Verileri.....	43
Çizelge 4.1	Aynıcı Yakıcı Gaz Oranları.....	48
Çizelge 4.2	Ölçüm Dalga Boyu Çakışan Elementler.....	50
Çizelge 4.3	Bazı Elementlerin AAS'de Duyarlılığı.....	54
Çizelge 5.1	Sodyum için Veriler.....	57
Çizelge 5.2	Kalsiyum ve Magnezyum Veriler.....	59
Çizelge 5.3	Sülfat Verileri.....	59
Çizelge 5.4	AAS'de Elementlerin Aletsel Değişkenleri.....	60
Çizelge 5.5	Geri Kazanım Verimleri.....	69
Çizelge 5.6	Örnek Analizi Sonuçları.....	69
Çizelge 5.7	Kalibrasyon Grafiği için a, c, r, r ² Değerleri.....	72
Çizelge 5.8	Elementler için Bağlı standart Sapma Değerleri.....	72
Çizelge 5.9	Elementler için Gözlenebilme Sınırları.....	73
Çizelge 6.1	Analiz Sonuçlarının Birlikte Gösterimi.....	75

SİMGE ve KISALTMALAR

γ	Absorplanan ışının frekansı
c	Işık hızı
S _{örnek}	Örneğin sinyali
(S _{ör}) _{gs}	Örnek için elde edilebilen minimum sinyal
S _{boş}	Boş denemeye ait sinyal
σ	Kitle standart sapması
ϵ	Molar soğurganlık katsayısı
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
ETA-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AKM	Askıda katı madde
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ ₅	Beş günlük Biyolojik oksijen ihtiyacı
TN	Toplam azot
TP	Toplam Fosfor
KHP	Potasyum hidrojen ftalat
MIBK	Metil izobütil keton
APDC	Amonyum pirolidin ditiyo karbamat
NaDDTC	Sodyum dietilditiyo karbamat
% BSS	Yüzde bağıl standart sapma
WHO	Dünya sağlık örgütü
ORP	Yükseltgenme indirgenme Potansiyeli

1.GİRİŞ

1.1.SU KİRLİLİĞİ.

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyunun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynaklarının azalması, nüfusun artması ve daha önemlisi, suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır.

Su kaynaklarını kirleten etmenlerin başında yağmurlularla sanayi atık suları gelmektedir. Bunun yanında petrol atıkları, nükleer atıklar, katı sanayi ve ev atıkları da önemli kirleticilerdir. Bunlar deniz kenarındaki bitki ve alg gibi kaynakları yok etmektedir. Kirlenme sonucu denizlerde hayvan soyu tükenmeye başlamıştır. Örneğin; Marmara denizi, kirlilik nedeniyle balıkların yaşamasına uygun ortam olmaktan çıkmıştır. Karadeniz'deki kirlenme nedeniyle hamsi ve diğer balık türleri giderek azalmaktadır. İstakozların larva halindeyken temiz su bulamamaları nedeniyle nesilleri tükenmektedir. Nehir ve göllerimizde kirlilik nedeniyle canlılar tükenmek üzeredir.

Yeni yeni kurulmaya başlanan arıtma tesisleri, yağmurlular ve sanayi atık sularını hem kimyasal hem de biyolojik olarak temizlemektedir. Böylece hem sulama suyu gibi yeniden kullanılabilir su kazanılmakta hem de denizlerin kirlenmesi önlenmektedir. Bu nedenle sanayileşme mutlaka iş yerleri planlanırken arıtma tesisleri ile birlikte düşünülmelidir.

Sanayileşme hızının ve dünya nüfusunun artması ile teknolojiye ilerlemeler, çevre kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır.

Suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesi nedeniyle suyun kalitesinde ve özelliklerinde suda yaşayan organizmaları etkileyen değişimler meydana getirmektedir. Bu nedenle su kirlenmesi, sucul ekosistemlerin zarar görmesine ve suların kendi kendini temizleme kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır.

Atık sulardaki kimyasal maddeler ve organik bileşikler, suda çözülmüş olan oksijenin azalmasına neden olur. Bu da suda yaşayan bitki ve hayvanların ölüm oranlarını artırmaktadır. Bu tür sular daha koyu renge ve pis kokuya sahiptirler. Tarımda kullanılan gübreler, yağmur gibi etkenlerle yeraltı ve yerüstü sularına

karışmaktadır. Yüksek oranda nitrat ve fosfat içeren gübreler suya karıştığında, yosunların daha fazla üremesine ve oksijen miktarının azalmasına neden olur.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sularda kirletici etki yapabilecek unsurlar sınıflandırılmıştır:

- a) Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar: Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan bu organizmalar, genellikle hastalıklı ya da portör (hastalık taşıyıcı) olan insan ve hayvanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır.
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme: Ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarımsal artıkların yüzeysel sulara karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenmedir.
- c) Endüstri atıkları: Çeşitli endüstri faaliyetleri sonucunda oluşan fenol, arsenik, siyanür, krom, cıva vb. toksik maddeleri içerir.
- d) Yağlar ve benzeri maddeler: Tanker kazaları ve petrol boru hatlarından kaynaklanır.
- e) Sentetik deterjanlar: Temizlik maddeleri (fosfat yüklü).
- f) Radyoaktivite: Nükleer enerji santralleri, hastaneler, bazı endüstri kuruluşları ve araştırma kuruluşlarından kaynaklan atıklar ile nükleer silah denemeleri sonucunda oluşabilmektedir.
- g) Pestisitler: Tarımsal savaşta kullanılan yapay organik maddelerdir. Yapay organik kimyasal maddeler: Bu maddeler, farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince üretilmektedir. Yapay ve doğal tarımsal gübreler: Azot ve fosfordan kaynaklanan ikincil kirlenmeye neden olurlar.
- h) Atık ısı: Tek geçişli soğutma sistemlerine sahip termik santraller, yüzeysel sulara büyük miktarda atık ısı verir. Suyun sıcaklığının artması, bir yandan doğal arıtma sürecini hızlandırırken, öte yandan sudaki oksijenin doygunluk derişimini azaltarak kokuya neden olabilir.

Atık suların doğal ortama verilmeden önce yasal sınırlar içerisinde arıtılmaları gerekir. Arıtma tesislerine gelen atık suların ve yapılan arıtma işlemi sonucunda verilen suyun kirlilik düzeylerinin ölçülmesi oldukça önemlidir. Yapılan bu rutin ölçümler ile hem suyun ne derece arıtıldığı hem de çevreye zarar verip vermediği izlenebilir.

1.2. ÇALIŞMANIN AMACI

Hızla artan nüfus ve düzensiz gelişen endüstrinin en önemli sonuçlarından biri su kaynaklarının ve ekolojik ortamın hızla kirlenmesidir. Bu gün dünya üzerindeki su kaynakları giderek kirlenmekte ve canlı yaşamı için bir tehdit haline gelmektedir. Temiz su kaynakları bizler için bir yaşam kaynağı iken az kirli sularda bazı mikroorganizmalar yaşayabilmekte ancak çok kirli sular mikroorganizmalar için bile yaşanabilir olmaktan çıkarlar.

Su kirliliği; sucul ortamdaki doğal canlılığa zarar veren, doğal çevrimler içerisinde yer almayan özellik veya suya sınır değerlerinin üzerindeki madde girişidir. Su kirliliği, çevre ve insan sağlığı için istenmeyen durumlara yol açar.

Suların kirlenmesine neden olan etkiler; katı atıklar, ayrışmayan suni malzemeler gibi fiziksel; ağır metaller, aşırı fosfat, yağlar gibi kimyasal; hastalık yapıcı mikroorganizmalar, bakteri ve virüsler gibi biyolojik nitelikli olabilmektedir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenen atık suların doğal ortamlara doğrudan verildiğinde nasıl bir kirliliğe neden olacağı açıktır. Bu nedenle, evsel ve endüstriyel atık suların doğaya verilmeden önce arıtılmaları gerekir.

Atık su arıtma işlemleri yapılırken; hem arıtılmamış suyun hem de arıtma işleminden sonra doğal ortama verilecek suyun fiziksel ve kimyasal bileşiminin bilinmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle arıtma tesislerinin giriş ve çıkış noktalarından alınan örneklerde bazı rutin parametrelerin düzenli olarak ölçülmesi ve izlenmesi gerekmektedir.

Atık suyun yapısına ilişkin önemli fiziksel parametreler askıda katı madde ve toplam katı madde miktarlarının ölçülmesidir. Bu analizler ile ham atık suda bulunan çözünmeyen katı madde miktarları ölçülür. Toplam katı madde miktarı, belli bir hacimde örneğin buharlaştırılması ile kalan kalıntının belirlenmesi temeline, askıda katı madde tayini ise süzme işleminden sonra kalan kalıntının kurutularak ölçülmesi temeline dayanır.

Düzenli izlenmesi gereken önemli kimyasal parametreler ise; toplam azot miktarı, toplam fosfor miktarı, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacı, çözünmüş oksijen miktarı ve ağır metal düzeyi olarak sıralanabilir.

Bu parametrelerden azot; su ve atık sularda hem mikroorganizmaların faaliyetleri sonucunda hem de bitki ve hayvan hücrelerinin çürümesi sonucunda bulunur. Fosfor; kullanılan sentetik deterjanlardan ve gübrelere sucul ortama geçebilmektedir. Suların

yapısındaki azot ve fosfor derişimi artıkça su, bakteri ve yosunlar için iyi bir besi yeri olmaya başlar ve bunların faaliyetleri sonucunda suyun yapısındaki oksijen derişimi hızla düşer ve bataklıklaşma başlar.

Azot analizleri klasik damıtma yöntemleri ile yapılabildiği gibi, uygun bir renklendirici ajan yardımıyla spektrofotometrik olarak da yapılabilir. Aynı şekilde fosfor analizleri de hem klasik gravimetrik yöntemlerle hem de spektrofotometrik olarak yapılabilir.

Kimyasal ve biyolojik oksijen istemi deneyleri atık suları niteleyen önemli parametrelerdir. Kimyasal oksijen istemi (KOİ) deneyinde; sudaki tüm organik türler kuvvetli bir yükseltgen ile yükseltgenirken, harcanan yükseltgene eşdeğer miktardaki oksijen miktarı hesaplanır. Biyolojik oksijen istemi(BOİ)'nde ise yükseltgenme işlemi bakteriler tarafından gerçekleştirilir ve bakterilerin harcadığı oksijen miktarı ölçülerek hesaplama yapılır[1].

Atık suyun yapısındaki ağır metal bileşimi analizlenirken ise, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılması bilinen en yaygın yöntemdir. Atık sudaki metal derişimleri tayin edilemeyecek kadar düşükse analizden önce bir ön zenginleştirme işleminin uygulanması gerekir[2].

Bu çalışmanın amacı; atık suyun temel bileşimi oluşturan askıda katı madde, pH sıcaklık, iletkenlik, toplam azot, toplam fosfor, kimyasal oksijen istemi, biyolojik oksijen istemi parametrelerinin düzenli olarak ölçülmesi ve bu parametrelerin elde edilen bir yıllık verilerinin yıl içerisindeki dağılımlarını göstermektir. Bu sayede arıtma işleminden sonra Karakaya Barajı'na verilen suyun niteliğinin saptanması sağlanacak ayrıca, giriş ve çıkış suyu verilerinin kıyaslanması ise arıtma etkinliği değerlendirilecektir.

Ayrıca, farklı zamanlarda alınan 12 tane giriş ve çıkış suyu numunesinde NaDDTC/ MIBK sistemi ile yapılan zenginleştirme işleminden sonra atık suyun temel ağır metal bileşimi de belirlenecektir. Yine giriş ve çıkış suyu analizlerinden elde edilen verilerin kıyaslanması ile arıtma tesisinde bir kimyasal arıtma yapılmamasına rağmen oluşan katı çamur atığı üzerine biyosorpsiyon yoluyla tutunan metallerin uzaklaşması ile ağır metal düzeyinde bir azalma olup olmayacağına bakılacaktır[3].

1.3. ATIK SULARLA İLGİLİ TERİM VE SINIFLANDIRMALAR

Atık sular ile ilgili bazı önemli tanım ve sınıflandırmalar aşağıdaki gibidir.

Sıvı Atık; her türlü üretim ve tüketim faaliyetleri sonucu oluşan, buldukları ortamda herhangi bir ekonomik değeri olmayan, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleriyle karıştıkları alıcı ortamda doğal bileşim ve özelliklerin değişmesine yol açan, alıcı ortama doğrudan veya dolaylı yoldan zarar verebilen sıvı haldeki atıklardır.

Atık su; her türlü üretim ve tüketim işleminde kullanıldıktan sonra alıcı ortama geri verilen veya üretim işlemi sırasında ortaya çıkan ve genellikle herhangi bir arıtım işlemi yapılmaksızın kullanımı mümkün olmayan sulardır.

Atık suların kaynaklarına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir.

1.3.1.Kentsel Atık Su,

Her türlü yerleşim faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır. Çeşitli gruplara ayrılır.

a) Yerleşim Birimleri Atık suları; müstakil evler, apartmanlar, siteler, tatil köyleri, oteller, moteller gibi alanlarda çeşitli insani faaliyetler sonucu oluşan atık sulardır.

... b) Kamu Hizmet Yerleri Atık suları; devlet daireleri, üniversiteler, kışlalar, polis karakolları, itfaiye merkezleri, hapishaneler, okullar, kültürel faaliyet alanları (sinema, tiyatro, opera), adliyeler, spor tesisleri, havalimanları, otobüs terminalleri, tren istasyonları, hayvanat bahçeleri, postaneler, alışveriş merkezleri, mezbahalar, mezarlıklar, pazar yerleri sokaklar, caddeler, otoyollar, parklar, oyun alanları, dinlenme ve eğlence alanları, açık sokaklar, caddeler, otoyollar, parklar, oyun alanları, dinlenme ve eğlence alanları, açık arsalar gibi yerlerde halk için yapılan her türlü genel hizmetler sonucu oluşan atık sulardır.

c) Sağlık Hizmetleri Atık suları; hastane, sağlık ocakları ve poliklinikler, bakımevleri ve diğer tedavi merkezlerinde her türlü tıbbi ve insan faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır.

d) Ticari İşyerleri Atık suları; dükkânlar, lokantalar, otomobil servis istasyonları, benzin istasyonları, alışveriş merkezleri, ağır taşıt parkları, çamaşır haneler gibi ticari amaçlı yerlerde her türlü insani faaliyetler sonucu oluşan atık sulardır.

e) Yerleşim Yerlerinden Gelen Yağmur Suları; meskûn yerlerde yağmur sonucu oluşan sulardır.

1.3.2.Tarımsal Atık Sular

a) Hayvan Yetiştiriciliği Atık Suları; her türlü hayvan yetiştiriciliği faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır.

b) Su Ürünleri Yetiştiriciliği Atık suları; her türlü su ürünleri yetiştiriciliği faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır.

1.3.3.Endüstriyel Atık Sular

a) Soğutma Atık suları; endüstriyel tesislerde sistemlerin soğutulması faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır.

b) İşyeri ve Sıhhi Kullanım Atık suları; endüstriyel tesislerde işyeri ve sıhhi kullanım amaçlı her türlü faaliyetleri sonucu oluşan atık sulardır.

c) Sosyal Tesisler Atık suları; endüstriyel tesisler bünyesindeki sosyal tesislerde her türlü insani faaliyetler sonucu oluşan atık sulardır.

d) Yağış ve Yıkama Suları; endüstriyel tesislerde yağış ve yıkama sonucu oluşan atık sulardır.

1.3.4.Radyoaktif Atık sular

Nükleer enerji üretimi ve radyoaktif maddelerin teşhis, tedavi ve bilimsel araştırma amaçlı kullanımları ve uranyum madeninin çıkarılması ve işlenmesi sonucu oluşan, radyoaktiviteleri nedeni ile karıştıkları alıcı ortama doğrudan veya dolaylı yoldan zarar verebilen ve alıcı ortamda doğal bileşim ve özelliklerin değişmesine yol açan atık sulardır [4-5].

1.4. ATIK SU ARITMA SİSTEMLERİ

Bütün atık su tesislerinde toplama, tasfiye ve uzaklaştırma şeklinde üç ana unsur mevcuttur. Atık sular evsel ve sanayi atık suları olmak üzere iki ana grupta toplanır.

Atık su, toplumun kullanılmış suyu ile kanallara kontrolümüz dışında giren sızıntı suları, yüzeysel su ve kaçak yağmur suyu bağlantılarını da ihtiva edebilir.

1.4.1. Atık Suların Toplanması

Atık sular kanallar ve pompa istasyonlarından oluşan karmaşık bir toplama sistemi ile oluştukları yerden arıtılacakları yere iletilirler. Toplama sistemleri:

- Ayrışık sistemler
- Birleşik sistemler

Olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrışık sistemlerde atık su ve yağmur suları ayrı ayrı kanallarda akarlar. Birleşik sistemde ise atık su ve yağmur suları aynı kanal içinde taşınır, yer yer dolu savak ismi verilen yapılarla taşınan birleşik suyun bir kısmı yakındaki yüzeysel sulara boşaltılır.

1.4.2. Eysel Atık Su Arıtımı

Atık su içinde sepet ızgara bulunan dengeleme havuzuna geldikten sonra, giriş pompasıyla arıtma tesisinin ilk bölümü olan havalandırma ünitesine gönderilir. Havalandırma bölümünde blower'den basılan hava, difüzörler yardımıyla havuz içine homojen bir şekilde verilerek, aktif çamurun oluşabilmesi için gerekli olan oksijen temin edilir, ayrıca havuzun tam karışması sağlanarak, oluşan bakteri floklarının çökelmemesi sağlanır.

Havuz içinde bulunan mikroorganizmalar, difüzörün suya kazandırdığı çözülmüş oksijeni kullanarak, atık suyun içindeki çözülmüş ve katı halde bulunan organik maddeleri okside ederek nihai ürün olarak karbondioksit (CO₂) ve suya (H₂O) dönüştürür.

Çökeltme bölümünden belirli oranda su geri beslenerek havalandırma ünitesinde bakteri konsantrasyonu sabit tutulur, çöken fazla çamur zaman zaman alınır. Çökeltme tam olduktan sonra yüzeydeki duru su, deşarj pompası yardımı ile kum filtreye gönderilir, çökelmeyen askıdaki katı maddeler bu bölümde tutulur, arıtılan çıkış suyu klorlama işlemine tabi tutulduktan sonra bahçe sulaması vs. ihtiyaçlar için kullanılabilir veya alıcı ortama deşarj edilir[24].

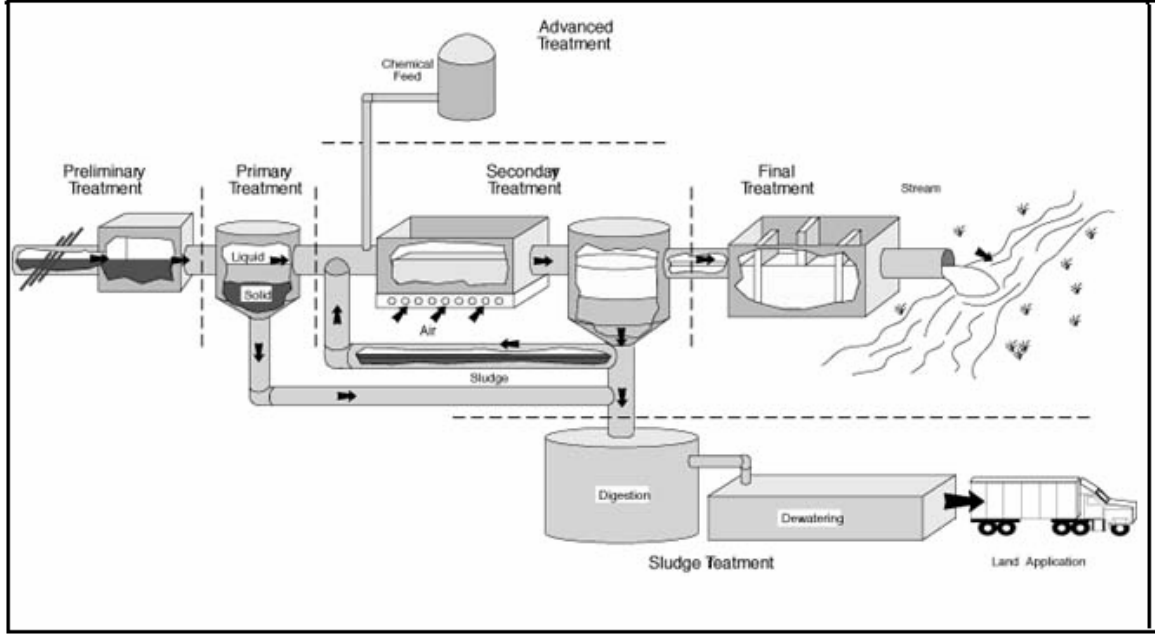
1.4.2.1 Arıtma İşleminin Aşamaları

- a) Izgara: Suyun kaynaktan gelirken içinde olması muhtemel büyük parçaların tutulması içindir, bu şekilde arıtma tesisinin bulunan pompa ve diğer donanımlara zarar vermesi engellenmiş olur.

- b) Dengeleme havuzu: Izgaradan geçen suyun toplanıp tesise uygun aralıklarla homojen olarak verilmesi için arıtma tesislerine dengeleme havuzu yapılmasıdır. Küçük tesislerde hacim uygun tutularak bu kısmı ön çökeltme havuzu olarak da kullanılabilir. Dengeleme havuzundan pompalar yardımı ile su ön çökeltme havuzuna aktarılır.
- c) Ön Çökeltme Havuzu: Atık suda bulunan kum, mil, çamur ve çökebilen diğer maddelerin arıtma ünitelerine gitmesini önlemek için ön çökeltme havuzu yapılmalıdır, daha çok kapasitesi 1000 kişiden daha büyük tesislerde kullanılır. Dip kısma biriken çamur zaman zaman çamur sıyrıcılar tarafından alınır. Yüzeyden savaklanan su havalandırma havuzuna gelir.
- d) Havalandırma Havuzu: Arıtma tesisinin en önemli kısmıdır. Atık suyun havalandırılarak bakterilere oksijen kazandırılması ve diğer organik ve inorganik maddelerin oksidasyonu için uygun dozajda hava verilmelidir. Havalandırma yaygın olarak Blower ve mekanik karıştırıcı olan Airator vasıtası ile gerçekleşmektedir.
- e) Son Çökeltme Havuzu: Çökelen aktif çamurun bir kısmı geri besleme ile havalandırma havuzunun giriş kısmına geri verilir. Son çökeltme havuzu da daha büyük tesislerde kullanılır. Dip kısma biriken aktif çamur zaman zaman çamur sıyrıcılar tarafından alınarak çamur yoğunlaştırıcıya gönderilir. Yüzeyden alınan duru su ise dezenfeksiyon işlemi yapıldıktan sonra alıcı ortama veya bahçe sulamada kullanılır.
- f) Kum Filtre: Son çökeltme havuzundan savaklanan suda bulunabilecek askıdaki maddelerin tutulabilmesi için deşarjdan önce son ünite olarak kum filtresi kullanılabilir. Deşarj limitleri sağlanırsa kum filtre konmayabilir.
- g) Dezenfeksiyon İşlemi: Evsel atık suların arıtılması biyolojik yöntemle gerçekleştiği için çıkan duru suda çok miktarda bakteri olacaktır. Eğer arıtılan su kullanma suyu olarak düşünülüyor ise suyun mutlaka dezenfeksiyon işleminden geçirilmesi gerekir. En yaygın dezenfeksiyon yöntemi klorla yapılmaktadır. Klor suya sıvı veya toz şeklinde verilebilir.
- h) Yoğunlaştırma Havuzu: Ön çökeltme ve son çökeltme havuzundan gelen çamurların durgun şartlarda çamurun su miktarının düşürülmesi için yapılan ünite dir. Yüzeyden savaklanan sular tesisin dengeleme havuzuna geri verilir. Dip kısımdaki yoğunlaşmış çamur ise istenilen kuruluşu göre press filtreye veya diğer çamur susuzlaştırma birimlerine gönderilir.

- i) Arıtılan Suyun Kullanılması: Kum filtreden ve dezenfeksiyon ünitelerinden geçen su bahçe sulama, vs. işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilir. Veya alıcı ortama deşarj edilir.

Bir atık su arıtma tesisinin temel kısımları aşağıda Şekil 1.1’de görölmektedir.



Şekil 1.1. Atık Su Arıtma Sisteminin Temel Kısımları

1.5. MALATYA ATIK SU ARITMA TESİSİ’NİN TANITIMI

Malatya şehir merkezinin ve merkeze bağlı yerleşim ve çalışma alanlarının atık suları önceleri Fırat nehrine daha sonraları ise Fırat nehrinin su toplamasıyla oluşan Karakaya baraj gölüne verilmekte idi. Yapımına 2002 yılında başlanan ve 2004 yılı

Eylül ayından itibaren hizmete giren atık su arıtma tesisi, baraj gölünde gözle görülür hale gelen kirliliği büyük ölçüde engellemeye başlamıştır.

Arıtma tesisinin yapımına ilişkin çalışmayı yürüten firmalar ve Malatya belediyesi konu ilgili sayısal verileri aşağıda verilmiştir.

- Yürürlük Tarihi 05 Ekim 2002
- Sözleşme Tarihi 29 Ağustos 2002
- İşe Başlama Tarihi 15 Ekim 2002
- Sözleşme Süresi 24+3+12 = 39 Ay
- Sözleşme Bedeli 22.030.541 Euro
- İşveren MALATYA BELEDİYESİ
- Kredi Kuruluşu Kreditanstalt für Wiederaufbau (Almanya)
- Yüklenici Firma BAMAG - SİSTEM YAPI - GAP İNŞAAT
- Müşavir Firma DORSCH CONSULT SU-YAPI ORTAK GİRİŞİMİ

Arıtma Tesisinde kullanılan proses ilk aşama için “Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemi” dir. İkinci aşamada (2020) ise Aktif Çamur Sistemi kullanılacaktır.

Bu sistemde, çökelebilecek maddeler ızgaralar, ön çökeltme tankları, kum ve yağ tutucular tarafından uzaklaştırılır. Organik maddeler ise mikroorganizmalar tarafından oksijen yardımıyla arıtılır. Oluşan floklar son çökeltme tanklarında çökeltilir. Geriye kalan çamur ise belt preslerde koyultulur.

Bu sistemde üretilen biyolojik çamurun bir kısmı geri dönüştürülüp sürekli gelen atık su ile karıştırılır. Aktif Çamur Sisteminde mikro organizmalar atık sudaki organik maddeleri çözümlenip oksidasyon-sentez işlemi ile organik maddeleri CO_2 , H_2O , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi son ürünlere dönüştürmektedir. Sistemde istenilen verim beklentme süresinin aktif flokların konsantrasyonunun kontrol altında tutulması ile sağlanır. Sistemde havalandırma, basınçlı havalandırma (difüzer) ile sağlanmaktadır.

PROSES TASARIMI

- Kaba ve İnce Izgaralar
- Pompa İstasyonu
- Kum ve Yağ Tutucu

- Anaerobik Tank
- Havalandırma Tankı (Anoksik ve aerobik bölmeli)
- Hava Körükleri
- Son Çökeltme Tankı
- Geri Dönüşümlü Aktif Çamur Sistemi ve Fazla Çamur Boşaltım Sistemi

PROJE TEMELLERİ

Çizelge 1.1 . Atık Su Arıtma Tesisi Proje Temelleri

		2010	2020	2030
Nüfus Eşdeğeri	PE	720.000	960.000	1.200.000
Pik Kuru Hava Debisi	m ³ /h	8.400	11.200	14.000
Pik Yağışlı Hava Debisi	m ³ /h	18.000	24.000	30.000

		2010	2020	2030
AKM Yüğü	kg/gün	37.800	67.200	84.000
KOİ Yüğü	kg/gün	64.800	115.200	144.000
BOİ5 Yüğü	kg/gün	32.400	57.600	72.000
Toplam N Yüğü	kg/gün	5.940	10.560	13.200
Toplam P Yüğü	kg/gün	972	1.728	2.160

1.5.1 .Tesis Çıkışında Atık Su Karakterizasyonu

- BOİ₅ < 25 mg/l
- KOİ < 125 mg/l
- Toplam N < 10 mg/l
- Askıda Katı Madde < 35 mg/l
- pH- Değeri 6.0-9.0

1.5.2. Malatya Atık Su Arıtma Tesisi



Şekil 1.2 Arıtma Tesisi Fotoğrafi

Toplam Alan : 183,920 m²

Ancak kolay izlenebilir, belirlenir olan kirliliklerin dışında kalan ve birikimsel olarak zamanla etki gösteren bazı kirlilik parametrelerinin izlenmesi ve gerekiyorsa ek arıtma işlemlerinin önerilmesi projeye göre ileriki yıllarda gerekli olabilecektir [6].

BÖLÜM 2

ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMİ

2.1. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

En yaygın kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmiştir.

2.1.1. Buharlaştırma ile Zenginleştirme

Yöntem, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygundur. Ancak inorganik eser analizinde, metallerin uçurma ile zenginleştirme çalışmaları yaygın değildir. Bu zenginleştirme yönteminde matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS ve AFS'de kullanılan elementi hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te) , DC Ark-AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanarak yapılan ayırma yöntemlerindedir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile ETA-AAS' de matriks ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır[30].

2.1.2. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerinden ayrılması için elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.1.3. Birlikte Çöktürerek Zenginleştirme

Bu yöntemin esası, inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturarak, eser metallerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanır. Çökelek inorganik veya organik karakterli olabilir. Kullanılan inorganik çökelekler sülfür ve hidroksi bileşikleridir. Organik çökelekler ise şelat kompleksleridir.

2.1.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme tekniğinde, eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir.

Bu yöntemde, eser elementlerin dağılma katsayısı büyük, matriks elementin dağılma katsayısının küçük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi,

değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği ve uygun yürütücü faz bulunması dikkate alınır[31].

2.1.5. Aktif Karbon Üzerinde Biriktirme ile Zenginleştirme

Aktif karbonun adsorplama özelliğinden yararlanarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla ağır metal iyonları, uygun şelatları haline getirilerek önceden hazırlanan aktif karbon ile çalkalanmaktadır. Şelatları halinde aktif karbon üzerinde tutulan metal iyonu, karbon yüzeyinin asitle bozundurulması ile geri kazanılır. Eluasyon tekniklerine uygun değildir.

Eser elementlerin anlatılan bu zenginleştirme yöntemlerinin yanında, adsorpsiyon reçineleri üzerinde biriktirme ile zenginleştirme yöntemi de geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

2.1.6. Çözücü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yöntemi

Çözücü ekstraksiyonu, eser element ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz ise su ile karışmayan organik çözücüdür.

Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Ayırma sıvı-katı, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz gibi birbirinde çözünmeyen çeşitli fazlar arasında yapılabilir.

Ayırma, her zaman ayrılması gereken maddenin pratikçe bir fazda toplanması şeklinde olamayabilir. Madde iki faz arasında eşit oranda da dağılabilir. Ya da maddenin alınacağı fazdaki konsantrasyonu ikinci fazdakinden çok küçük olabilir. Bu gibi durumlarda bile ayırma işlemlerinden yararlanılabilir.

Yöntemde sulu fazdaki eser metaller çoğu kez şelatları veya iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Bu nedenle ekstraksiyon sistemleri iyon birleşmeleri ve şelat sistemleri olarak sınıflandırılabilir. Eser analiz çalışmalarında şelat sistemleri, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle tercih edilir[32].

Bir çözeltideki maddenin kesikli ekstraksiyonu ayırma hunisinde yapılır. Bu amaç için ayrılacak maddeyi ihtiva eden çözeltiyi, bu maddeyi daha çok çözen ve çözelti ile karışmayan bir çözücü ile çalkalamak gerekir. Maddenin mümkün olduğu kadar tam ayrılması için ne kadar çözücü ile ve de kaç defa çalkalamak gerektiği hesaplanabilir. Ekstraksiyon yöntemleri, elementlerin eser miktarlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde kolaylıkla uygulanabilen bir yöntemdir. Genellikle çökeltme

işlemlerinden daha az zaman alır. Fazların temasının dar bir yüzeyde olmasından dolayı elementlerin ayrılması daha saf olmaktadır. Ekstraksiyon işlemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

Organik fazdan sulu faza doğru elementlerin tekrar geri çekilmesine geri ekstraksiyon denir. Bir ekstraksiyon veya geri ekstraksiyon sürecinde ayırma hunisinde fazların sallanmasına dengeye gelene kadar devam edilmelidir. Sistemin dengeye ulaşması için gerekli zaman birkaç saniyeden birkaç dakikaya kadar değişebilir. Sallama zamanı 2 dk dan fazla ise bir mekanik çalkalayıcı kullanılmalıdır.

Bütün ayırma işlemleri, bir karışımdaki bileşenlerin daha sonra mekanik olarak ayrılabilceği iki fazda dağılmasıyla ilgilidir. Bir bileşenin her bir fazdaki miktarının oranı (dağılma oranı) diğer bileşenin oranından önemli ölçüde farklı ise iki bileşenin ayrılması mümkün olabilir. Ayırmanın derecesi dağılma oranları farkına bağlıdır. Bu fark büyükse tek basamaklı bir ayırma işlemi yeterli olabilir[8].

2.1.7. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Örnek hazırlama yöntemlerinden biri olan katı faz ekstraksiyonunun (KFE) kullanımı ve popülerliği hızla artmaktadır. KFE'nin otomasyonu kolay, daha hızlı ve genellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha verimlidir. Geri kazanım verimi % 100 ' e yakındır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan katı miktarı azdır. ($\leq 400 \mu\text{g}$) ve çözücü miktarı da sıvı-sıvı ekstraksiyonundan çok daha azdır.

Katı faz ekstraksiyonunda, bir sıvı fazdaki çözünmüş bileşenler bir katı faza ekstrah edilir. Katı faz tipik olarak, bir organik faza ekstrah edilir. Katı faz tipik olarak, bir organik faza bağlı polistiren gibi bir organik polimerin gözenekli küçük parçacıklarından ibarettir. Katı faz ekstraksiyonu dört temel basamakta yapılır. Bu basamaklar; koşullama, adsorpsiyon, yıkama ve elüsyondur. KFE tekniklerinin kullanımı sıvı örneklerle sınırlı değildir; hava veya başka gaz örneklerine de uygulanabilir. Sıvı faz ekstraksiyonuna göre temel üstünlükleri; daha hızlı ve kolay uygulanabilirliği, daha az miktarda organik çözügen kullanımı, daha yüksek deriştirme faktörü olarak sayılabilir.

2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınır. Sonuçta eser elementler deriştirilmiş olur. Eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır.

Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaşırken, eser bileşenler çözeltide kalır. (makro-mikro ayırma)
2. Eser bileşenler, katı veya çözünmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır. (mikro-makro ayırma)
3. Eser bileşenler, diğer bileşenlerden ayrılır.(mikro-Mikro ayırma)

Eser analizinde genellikle ikinci uygulama kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisinde analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerine girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur[7].

Eser analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur;

1. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenmiş olur.
4. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu olarak doğruluk artar.
5. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçicilik artar.

2.3. Zenginleştirme Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli ölçüt vardır. Bunlardan ilki, istenilen eser elementin birinci ortamdaki ayrılmasının ölçütü olan geri kazanma verimi;

$$\%R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} \times 100 \quad (2.1) \text{ ifadesi ile verilmektedir.}$$

Q'_A , örnekteki A'nın miktarını, Q_A ise zenginleştirme sonrası ortamdaki A'nın miktarını göstermektedir. Burada A terimi analiti tanımlamaktadır. İkinci ölçüt ise ayırma faktörüdür. $S_{b/a}$;

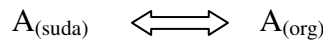
$$S_{b/a} = \frac{Q_b/Q_a}{Q'_b/Q'_a} \quad (2.2)$$

Bu ifade de; Q_a matriksin zenginleştirildikten sonraki, Q'_a zenginleştirmeden önceki; Q_b analitin zenginleştirildikten sonraki, Q'_b zenginleştirmeden önceki miktarlarıdır.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır. Bunlar dağılma katsayısı ve dağılma oranıdır.

2.4. Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin, organik bir çözünenin (A) sulu fazdaki bir çözeltisi, heksan gibi bir organik çözücü ile çalkalandığında aşağıdaki denge kurulur.



İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir.

$$K_{denge} = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(suda)}]} \quad (2.3)$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözücüdeki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık eşittir.

2.5. Dağılıma Oranı

Bir analitin dağılıma oranı D , analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonlarının oranı olarak tanımlanır. $A_{(suda)}$ ve $A_{(org)}$ gibi basit bir sistem için, dağılıma oranı dağılıma katsayısı ile aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Örneğin bir HA yağ asidinin su ve dietil eterdeki dağılımı için şunu yazabiliriz.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} \quad (2.4)$$

Ancak; sulu ortamda HA zayıf asidi kısmen ayrışacağından, asit ve konjuge bazının derişimleri toplamı asidin analitik konsantrasyonuna eşit olacaktır.

$$C_{suda} = [HA]_{suda} + [A^-]_{suda} \quad (2.5)$$

Aksine polar olmayan çözücüde HA zayıf asidi önemli ölçüde ayrışmaz. Ve

$$C_{org} = [HA]_{org} \quad \text{denilebilir.} \quad (2.6)$$

Bu durumda denklem (2.4) düzenlenirse dağılıma oranı yeniden düzenlenebilir.

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda} + [A^-]_{suda}} \quad (2.7) \quad \text{haline gelir.}$$

HA türü için D ile K_a arasında bir ilişki elde etmek için zayıf asidin ayrışma sabiti yerine yazılır ve denklem (2.7) kullanılırsa ;

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda} + [HA]_{suda} \times K_a / [H_3O^+]_{suda}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda}} \times \frac{1}{1 + K_a / [H_3O^+]_{suda}}$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} = K_d \times \frac{[H_3O^+]_{suda}}{[H_3O^+]_{suda} + K_a} \quad (2.8) \quad \text{elde edilir}$$

Bu son eşitlik HA'nın tamponlanmış sulu çözeltilerden ekstraksiyon derecesini hesaplamak için kullanılır. Bu hesaplamalardan şu sonuç çıkarılabilir. Dağılıma katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının oranı iken, dağılıma oranı, analitik konsantrasyonlarının oranıdır [9].

2.6. Çoklu Ekstraksiyonların Tanımlanabilirliği

Dağılıma katsayılarından ve dağılıma oranlarından ekstraksiyonla yapılan ayırmaları en etkin bir şekilde yapabilmek için yararlanılır. a_0 milimol HA içeren V_{suda} milimetre suyun, V_{org} mililitre dietil eterle ekstrakte edildiğini düşünelim. Denge durumunda, sulu fazda a_1 milimol HA kalır ve $a_0 - a_1$ milimol HA organik faza geçer. Her bir fazdaki HA'nın analitik konsantrasyonu şöyledir.

$$C_{suda} = \frac{a_1}{V_{suda}} \quad (2.9) \quad \text{ve} \quad C_{org1} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}} \quad (2.10)$$

Şeklindedir. Bu eşitlikler düzenlenirse;

$$a_1 = \frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} x a_0 \quad (2.11) \quad \text{elde edilir.}$$

Aynı hacimde çözücü ile bir saniye ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan milimol sayısı a_2 de şöyledir.

$$a_2 = \frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} x a_1 \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte denklem 2.11 yerine yazılırsa şu ifade bulunur.

$$a_1 = \left(\frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} \right)^2 .a_0 \quad \text{ve} \quad a_n = \left(\frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} \right)^n .a_0 \quad (2.13)$$

Büyük hacimde çözücü ile tek bir defada ekstraksiyon yerine çözücünün küçük hacimlerini birkaç defa kullanarak daha etkin bir ekstraksiyon yapılır[10].

2.7. Ekstraksiyon İşleminin Uygulamaları

Ekstraksiyon işlemi inorganik türlerin ayrılması için klasik çöktürmeye çoğunlukla tercih edilir. Çünkü bir ayırma hunisinde fazların ayrılması ve dengeye gelmesi, çöktürme, süzme ve yıkama işlemlerine göre daha az yorucu ve daha az zaman alıcıdır. Ayrıca burada birlikte çökme ve sonradan çökme ile ilgili problemler görülmez. Son olarak ekstraksiyon işlemleri, eser miktarda bir türün matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için ideal bir yöntemdir.

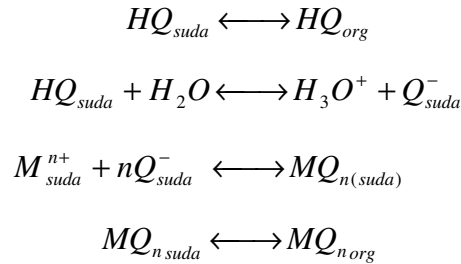
2.8. Metal İyonlarının Şelatları Halinde Ekstraksiyonla Ayrılması

Birçok organik şelatlandırıcı; metal iyonları ile eterler, hidrokarbonlar, ketonlar ve klorlanmış türler gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünen yüksüz kompleksler vermek üzere reaksiyona giren zayıf asitlerdir. Diğer taraftan, metal şelatları genellikle suda hemen hemen hiç çözünmezler. Benzer şekilde şelatlaştırıcı maddelerin kendileri de organik çözücülerde genelde çok çözünürler, ancak sudaki çözünürlükleri sınırlıdır.

2.9. Dağılma Oranlarına pH ve Reaktif Derişimi Etkisi

Birkaç şelatlandırıcı madde, metal iyonlarının tamponlanmış bir sulu çözeltiden, bu şelatlandırıcıları içeren bir organik çözücüye seçici ekstraksiyonuna dayanan ayırmalarda kullanılmaktadır[8].

Aşağıda gösterildiği gibi, böyle işlemlerde birkaç denge ve birkaç tür söz konusudur. Türler arasındaki iyonlaşmamış ligand HQ ve onun konjuge bazı Q^- metal-ligand kompleksi MQ_n ve metal ile hidronyum iyonları bulunur. Önemli dengeler ise şunlardır.



Nötral metal şelatlar kadar organik şelatlandırıcı maddelerde organik sıvılarda çok çözünür. Bu yüzden bunların dağılma katsayıları sayısal olarak genellikle büyüktür. Ayrıca polar olmayan organik fazdaki M^{n+} 'nin derişimi çoğu zaman normal olarak sıfıra yaklaşır. Reaktifin seçiciliği çeşitli kationlarla verdiği komplekslerin oluşum sabitlerinin bağıl büyüklüğüne bağlıdır. Yukarıda gösterildiği gibi aktif reaktif Q^- 'nin derişimi pH'ya bağlıdır. Bu yüzden pH ayarlanarak Q^- 'nin derişimi ve böylece hangi kationların ekstrakte edileceği kontrol edilebilir.

2.10.Çözücünün Etkileri

Bir ekstraksiyon için kullanılan çözücünün uygun olması gerekir. Özellikleri açısından çözücülerini iki grupta toplayabiliriz. Bunlar pratik özellikler ve mekanizmayı etkileyen özelliklerdir.

Yüzey gerilimi, viskozite, yoğunluk gibi çözücülerin fiziksel özellikleri fazların etkin bir şekilde ayrılmasında etkilidir.

Oda sıcaklığında buhar basıncı yüksek çözücüler çok uçuşu olduğundan kullanımı zahmetlidir. Bu nedenle kaynama noktası yüksek çözücüler tercih edilmelidir.

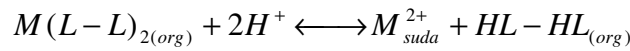
Ekstrakte edilen bileşiklerin çözünürlüğü, prosesin termodinamik etkileri, molar hacim, katılma ısısı, buharlaşma sıcaklığı, dielektrik sabiti ve polarlığı çözücünün pratik özelliklerini oluştururlar.

Kompleksin ekstrakte edilebilirliğine çözücü tipinin etkisi ekstraksiyon seçiciliğini iyileştirmek için bir avantaj olarak kullanılabilir. Ekstraksiyonda çözücü etkisi, çözücü molekülleri ve kompleksirici reaktif molekülleri arasındaki etkileşimdir. Bu durum ekstraksiyon prosesinin mekanizmasını etkileyebilir. Ayrıca çözücünün yeterli saflıkta olması da oldukça önemlidir.

Eser element ölçümleri FAAS ile yapılacaksa, kullanılan organik çözücüde şu özelliklerin aranılması lazımdır. Düşük viskozite, iyi yanma özellikleri, az uçuculuk, su ile minimum karışma, zehirli olmama, ekstraksiyon veriminin iyi olması, etkin sisleştirme verimi, işlem kolaylığı ve yüksek saflık[11].

2.11. Geri Ekstraksiyon

Metal iyonları, bazen FAAS ile analize geçilmeden önce uygun bir pH'da organik fazdan sulu faza tekrar ekstrakte edilebilir. Çözücü ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme yönteminde analit, asidik bir sulu çözelti ile sulu faza doğru geri ekstraksiyon yapılabilir. Sulu çözeltinin pH'sı metal komplekslerinin kantitatif ayrışmasını sağlamak için yeteri kadar düşük olmak zorundadır. Metal komplekslerinin kararlılığı pH ya bağlıdır. Bu yolla analitik matriks bileşenlerinden tam olarak ayrılması mümkün olabilmektedir.



Analitin saf sulu çözeltisinde analiz gerçekleştirildiğinde herhangi bir girişim olması imkânsızdır. Analizlerin tekrarlanabilirliği genellikle sulu çözeltilerinde, organik çözeltilerindekinden daha iyidir. [11]

Arzu edilen eser elementleri içeren organik çözücüler AAS, ışıklı emisyon ve radyoaktif ölçümleri içeren spektrofotometrik tekniklerdeki tayinlerin birçoğu için doğrudan kullanılabilir. Organik çözücülerin varlığında sinyallerin iyileşmesi alevde emisyon ve absorpsiyon spektrofotometresinde iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, tayin

basamağından önce organik fazdan bir sulu faza istenilen eser elementlerin ekstraksiyonunu yapmakta sıklıkla gereklidir. Sıyırma olarak adlandırılan bu süreç birbirini izleyen iki teknikle birleştirilir. Birincisinde ekstrakte edilebilir kompleksler vasıtasıyla uygun şartlar altında diğer reaktifler veya asitler varlığında bir sulu çözeltiye istenilen elementlerin geri ekstraksiyonu ile alınmasıdır. Ekstrakte edilen elementlerin birbirinden ayrılması sıklıkla geri ekstraksiyonla gerçekleşir.

Diğer teknik organik çözücülerin buharlaştırılmasıdır. Genellikle su ve mineral asitlerin küçük miktarlarının varlığında, organik çözücü buharlaştırılarak yapılır. Bu çok basittir, fakat buharlaşmadan dolayı istenilen eser elementlerinde kaybindan kaçınılmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca organik çözücülerin toksik etkileri ve tutuşabilme kolaylığı da yöntemin uygulanabilirliğini sınırlar[12].

2.12. Eser Elementlerin Şelat Ekstraksiyonu

Doğal sular, atık sular ve diğer su örneklerindeki çeşitli eser düzeyde metaller, bir organik çözücünün küçük hacmine şelatları olarak uygun pH'da aynı anda sulu fazda alkali ve toprak alkali elementleri bırakılarak ekstrakte edilebilir.

Örneklere eser elementlerin derişimi $\mu\text{g/mL}$ veya ng/mL düzeyindedir. Eser element geri kazanmaları doğal sulardan direkt ekstraksiyonlarda düşüktür. Ekstraksiyonların çoğu 10-1000 mL lik ayırma hunileri ile gerçekleştirilir. Yüksek saflıktaki maddeler ve diğer inorganik katı örneklerde $\mu\text{g/g}$ veya ng/g gibi düşük düzeyde eser elementlerin zenginleştirilmesinde bu tekniğin birçok uygulamaları vardır. Örnekler çözüldükten sonra, arzu edilen eser elementler organik faza seçimli olarak özütlenir. Sulu fazda matriks elementler kalır. Kan, idrar ve doku gibi biyolojik örneklerde eser elementler direkt olarak veya örneklerin oksidasyonundan sonra AAS analizinden önce, organik çözücüye sulu fazdan şelat olarak ekstrakte edilir. Şelat ekstraksiyonu taşıyıcı olmaksızın veya taşıyıcı ile hızlı radyokimyasal ayırmalara geniş bir şekilde uygulanabilir. Genellikle şelat reaktifin aşırısı tek bir geri alma uygulaması ile eser elementler için uygulanabilir.

2.13. Sularda Metallerin Zenginleştirilmesi için Çözücü Ekstraksiyonu

İyon değıştirme kromatografisi ve çözücü ekstraksiyonu, sulardaki matriks bileşenlerden metallerin zenginleştirme ile ayrılması için en sık kullanılan yöntemdir. Çözücü ekstraksiyonu incelenen metallerin organik bir çözücüde olmasından dolayı avantajlıdır. Eğer uygun bir çözücü seçilirse, alev atomlaşması başarılıdığı zaman su çözeltileri için karşılaştırılabilir iyi bir sinyal elde edilir.

Metal komplekslerinin ayrılması için kullanılan çözücü aranan özelliklerin birçoğuna sahip olmak zorundadır. Bunlar;

1. Metal şelatlarının ayrılması iyi olmalıdır.
2. Sulu çözelti ile karışmamalı
3. Emülsiyon oluşturmamalı
4. Yanma karakteristikleri iyi olmalıdır.
5. AAS için iyi bir duyarlılığa sahip olmalıdır.

Bir tamponun kullanımı ekstraksiyon çalışmalarında temeldir. Metal ekstraktının miktarı çözeltinin pH'sına bağlıdır ve şelat reaktifleri ilave edildiği zaman sıklıkla çözeltinin pH'sını değiştirir. Bu nedenle tampon seçimi oldukça önemlidir. Kararlı, yüksek bir tamponlama kapasitesine sahip olmalı ve herhangi bir reaksiyona neden olmamalıdır.

2.14. Ditiyokarbamatlar ve Sodyum Dietilditiyokarbamat

Çözücü olarak MIBK'ın kullanıldığı çözücü ekstraksiyonu ile Malatya atık suyunda bulunan bazı eser elementlerin tayininde komplekstirici olarak kullanılan NaDDTC, ditiyokarbamat türü bir bileşiktir.

2.14.1.Ditiyokarbamatlar

Ditiyokarbamat bileşikleri, yapısında elektron verici kükürt atomları bulunan bileşiklerdir ve bunların genel formülleri şekil 2.1'de görülmektedir.

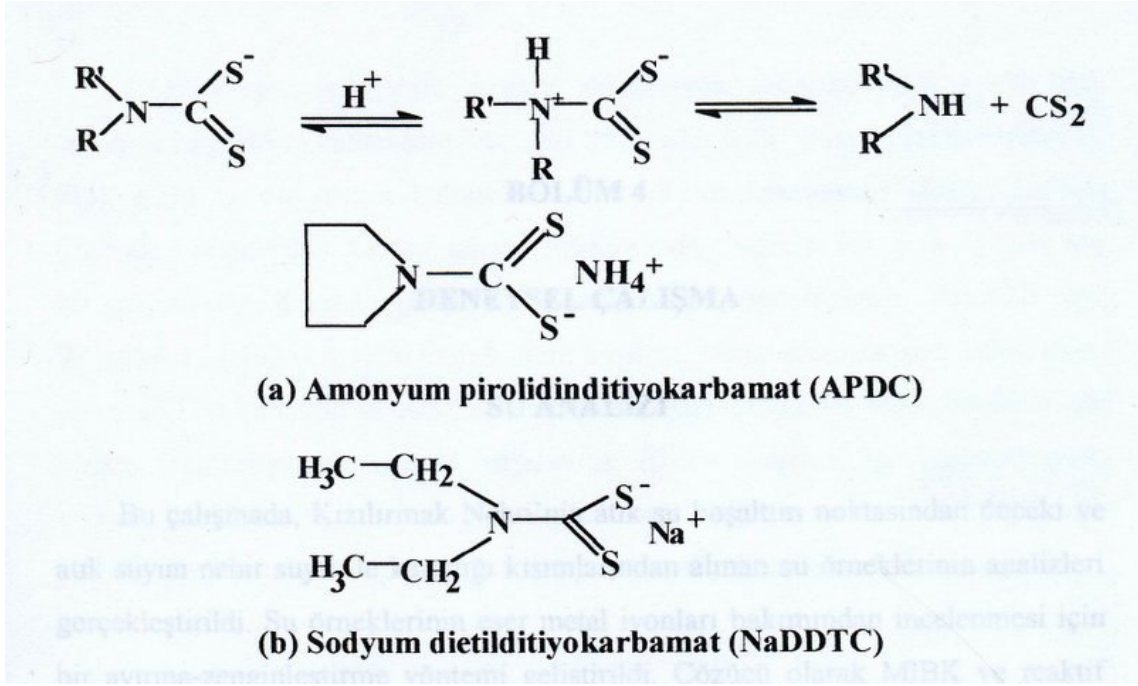
Bu bileşikler, metal iyonları ile az çözünür sülfürlü bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonucu oluşan metal sülfür bileşikleri genellikle suda çözünmez.

Ditiyokarbamatın genel özellikleri ile ilgili çalışmalar Hulanicki tarafından yapılmış, analitik amaçlı kullanımları ise Padchainova ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Hulanicki'nin çalışmalarına göre; ditiyokarbamatlar suda yavaş yavaş bozunurken, asidik çözeltilerdeki bozunmaları ise kısa sürede olur[12].

Ditiyokarbamatlar çok sayıda elementler ile aynı reaksiyonları verir. Bu nedenle uygun bir maskeleyici reaktif kullanılmasıyla seçicilik artırılabilir. Bozunma ürünleri ise şekil 2.1 'de görüldüğü gibi dialkilamin ve karbondisülfürdür.

Analitik çalışmalarda en çok kullanılan APDC ve NaDDTC 'dir. NaDDTC suda kolayca çözünür ama organik çözücülerde çok az çözünür. Ditiyokarbamat bileşiklerinin genel özelliklerinde olduğu gibi NaDDTC'nin sulu çözeltileri yavaş yavaş

bozunur. Asidik çözeltilerde dietilamin ve karbon disülfüre dönüşür. Bundan dolayı asidik çözeltilerde ekstraksiyon işlemleri hızlı bir şekilde yapılmalıdır. Bu durumlarda ortamda reaktifin aşırısının olması tercih edilir.



Şekil 2.1 Ditiyokarbamat Bileşikleri ve Genel Formülleri

BÖLÜM 3

RUTİN ANALİZLER

3.1.ÖRNEKLEME

Atık analizi için örnekleme yapılırken olabildiğince homojen, atık suyun genel bileşimini temsil edebilecek bir örnekleme yapılmaya çalışıldı. Atık suyun hem debisi hem de niteliği günlere hatta saatlere göre bile değişebilmektedir. Bu yüzden sağlıklı bir analiz yapabilmek için olabildiğince uzun süreli bir kompozit bir numune ile çalışmak gerekir[13].

Analiz için kullanılan numunelerin olabildiğince kompozit olabilmesi için artıma tesisinin giriş ve çıkış noktalarında bulunan numune alma istasyonları bu amaçla kullanılmıştır. Tesisin hem giriş hem de çıkış noktasında bulunan numune alma istasyonları, otomatik programları sayesinde 24 saat boyunca sürekli olarak tesis giriş ve çıkış suyundan örnekleme yapmakta ve aldığı numuneleri yine kendi içindeki soğutmalı dolabında saklamaktadır. Numune alma istasyonlarının örnekleri 2-4 °C civarında tutma özelliği sayesinde alınan örneklerin mikrobiyal aktivite sayesinde bozulmaları da önlenmiş olmaktadır.

Numune alma cihazları; 24 saat boyunca; 20 dk ara ile altlarından geçen atık su dan 100 ‘er ml lik örnekler alarak soğutmalı dolaplarında saklayacak şekilde programlanmış ve rutin deneylerde kullanılacak örnekler bir yıl boyunca bu şekilde elde edilmiştir. Numune alma cihazının resmi Şekil 3.1’de görülmektedir.



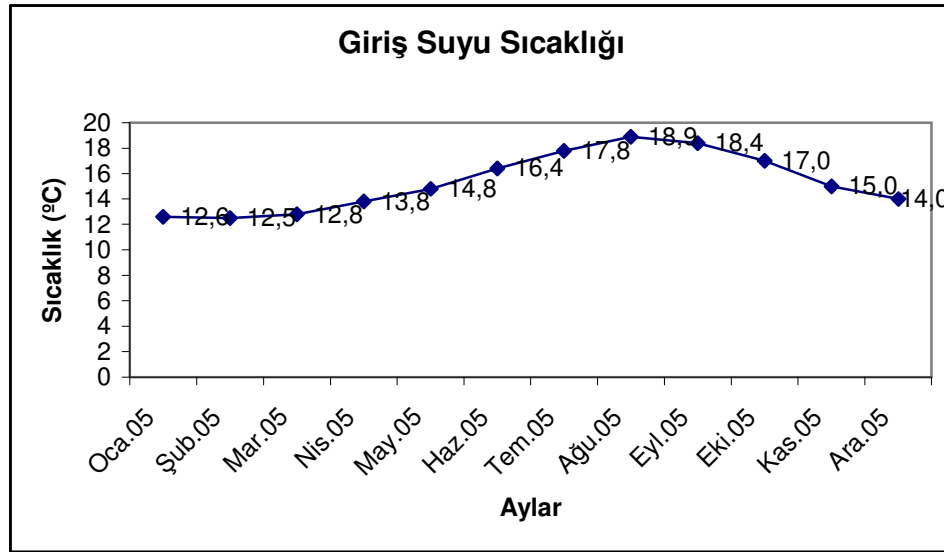
Şekil 3.1 Otomatik Numune Alma Cihazı

3.2. RUTİN YAPILAN pH, SICAKLIK VE İLETKENLİK ANALİZLERİ

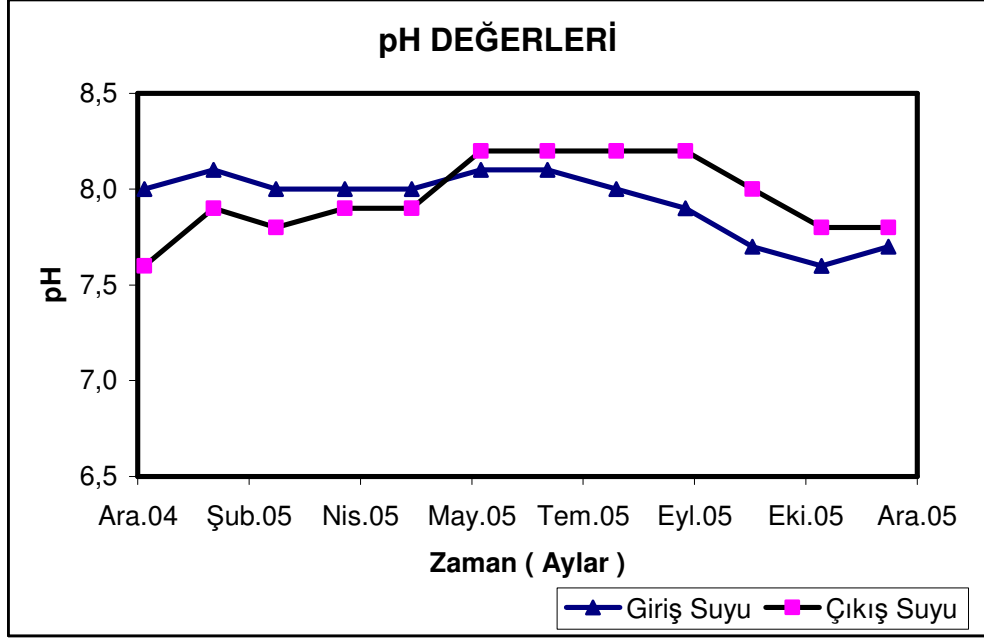
Atık suların kimyasal ve fiziksel yapısı sürekli olarak değişebilmektedir. Bu değişiklikler atık suyun hem debi, katı madde miktarı, rengi gibi fiziksel özelliklerinde hem de oksijen konsantrasyonu, pH, organik madde içeriği gibi kimyasal özelliklerinde görülmektedir.

Atık su artıma tesisinin giriş ve çıkış örnekleme noktalarında alınan numunelerde diğer analizlere başlanmadan önce sıcaklık, pH ve iletkenlik gibi bazı parametrelerin sürekli ölçümleri yapılmıştır. Diğer rutin deney sonuçları ile birlikte bu parametrelerin de verilmesi uygun görülmüştür.

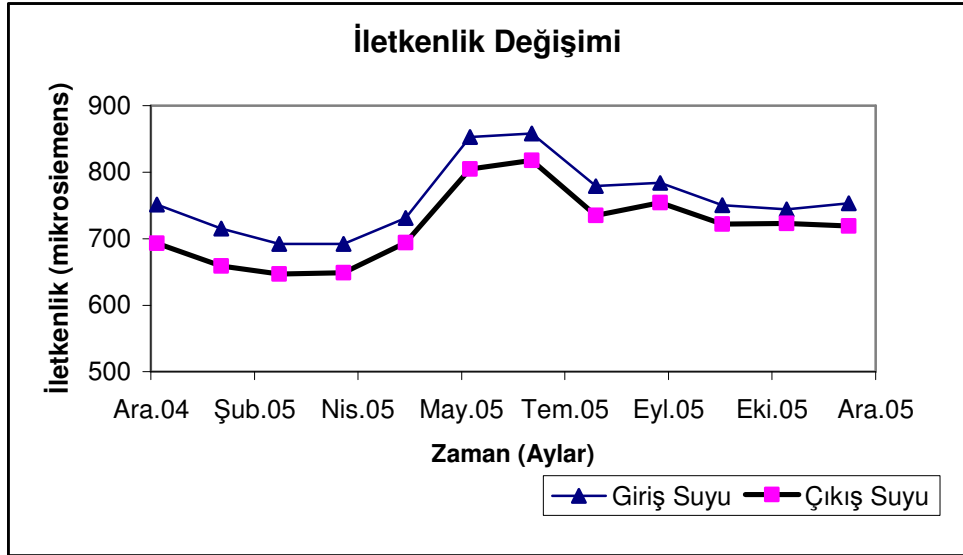
Şekil 3.2, şekil 3.3 ve şekil 3.4'e bakılacak olursa sıcaklık, pH ve iletkenlik parametrelerinin mevsimsel değişikliklerden de etkilendiği görülmektedir.



Şekil 3.2. Giriş Suyu Sıcaklığının Aylara göre Değişimi



Şekil 3.3 Giriş ve Çıkış Suyunun pH Değerleri



Şekil 3.4 Giriş ve Çıkış Suyunun İletkenlik Değerleri

3.3. ASKIDA KATI MADDE DENEYİ

Askıda katı madde deneyi; atık su numunesinden uygun bir filtre kâğıdı ile filtre edilebilen katıların sabit tartıma kadar etüvde kurutulması ve tartımı yapılarak bos filtre kâğıdı ağırlığı ile arasındaki ağırlık farkının hesaplanması temeline dayanır. Atık suların içerdikleri katı madde miktarları açısından oldukça önemli bir parametredir. Ayrıca atık su arıtma tesislerinde devinim halinde olan aktif çamur miktarı da bu yolla ölçüldüğünden askıda katı madde tayinlerinin (AKM) rutin olarak yapılması oldukça önemlidir.

Filtre edilecek numune hacmini seçerken, süzme işlemi yapılacak filtre kâğıdının üzerinde 10 ila 200 mg artık bırakacak numune hacmi seçilmelidir.

Eğer filtrasyonun tamamlanması için 10 dakikadan daha fazla bir süre gerekiyorsa ya filtrasyon alanının büyütülmesi ya da numune hacmini azaltılması ile bu sorunun önüne geçilebilir[14].

3.3.1. Askıda Katı Madde Deneyinin Yapılışı

- Filtre kâğıdını küt uçlu pens ile filtre setine yerleştirildikten sonra, vakum pompasını çalıştırılarak hazır hale getirilir.
- Filtre setinde bulunan filtre kâğıdından, 3 kere arka arkaya 20 ml distile su süzülerek yıkama yapıldı. Daha sonra belli hacimde numune vakum pompası yardımıyla süzüldü ve tüm su süzülene kadar vakum uygulamaya devam edilir.
- Filtre edilen su döküldükten sonra, filtre kağıdı saat camına yerleştirilir.
- 103-105° C'de etüvde 1 saat kurutulur.
- 1 saat sonunda filtre kâğıdı + saat camı etüvden alınarak desikatöre konular, soğuması sağlanır. Soğutulan filtre kâğıdı + saat camı hassas terazide tartılır ve tartım kaydedilir(m_2).
- Önceden sabit tartıma getirilmiş filtre kâğıdının bilinen ağırlığı yardımıyla hesaplama yapılır(m_1).

3.3.2. Sonuçların Hesaplanması

$$\text{mg/L AKM} = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000 \times 1000}{\text{Numune Hacmi}}$$

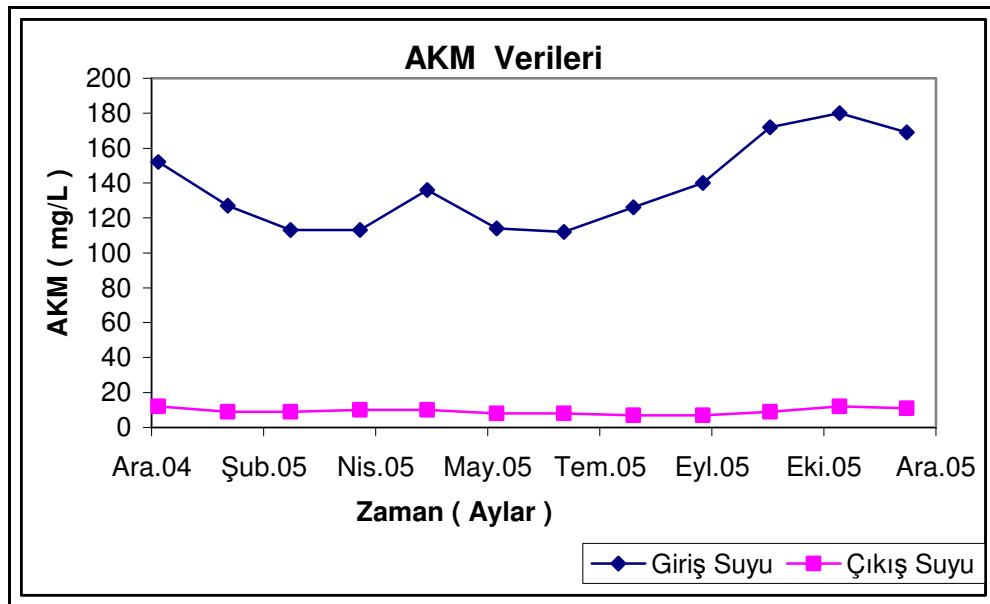
m_2 = Filtre ağırlığı + artık madde ağırlığı gr.

m_1 = Filtre kağıdı ağırlığı gr

Yukarıda belirtildiği gibi analizi yapılan giriş ve çıkış numunelerine ait aylık ortalama değerler Çizelge 3.1' de ve bu değerlerin aylara dağılımını gösteren grafik şekil 3.5'deki gibidir

Çizelge 3.1. AKM Verilerinin Aylık Ortalama Değerleri

Aylar	Oca.05	Şub.05	Mar.05	Nis.05	May.05	Haz.05	Tem.05	Ağu.05	Eyl.05	Eki.05	Kas.05	Ara.05
Giriş (mg/L)	152	127	113	113	136	114	112	126	140	172	180	169
Çıkış (mg/L)	12	9	9	10	10	8	8	7	7	9	12	11



Şekil 3.5. AKM Verilerinin Aylara göre Grafikselsel Dağılımı

3.4. TOPLAM AZOT VE TOPLAM FOSFOR ANALİZLERİ

Atık su arıtma tesisinden alınan örneklerde toplam azot (TN) , toplam fosfor (TP) ve amonyum azotu gibi bazı rutin ölçülmesi gereken parametrelerin analizi Dr.Lange marka hazır kit sistemiyle yapılmıştır. Atık suyun kimyasal bileşiminde yer alan azot ve fosfor; biyolojik arıtma sistemlerinin arıtma veriminin saptanması açısından ve sucul ortama deşarj edilen atık suyun kalitesinin izlenmesi bakımından sürekli ölçülmesi ve izlenmesi gereken parametrelerdir. Atık suların yapısındaki azot ve fosfor miktarı arttıkça atık suyun biyolojik besin değeri artmakta bu da bakteri ve yosun gibi sucul ortamlarda ötrifikasyona neden olan biyolojik hayatın gelişimini artırmaktadır. Azot ve fosfor atık sulardan biyolojik ve kimyasal arıtma sistemleri ile arıtılmakta ve deşarj ortamlarına bu şekilde verilmektedir.

Azot ve fosfor miktarının günlük izlenmesi klasik yöntemlerle oldukça zor ve zahmetli olduğundan bu parametreler hazır kit sistemiyle hızlı ve basit bir şekilde rutin olarak yapılmıştır.

Kullanılan kit sistemi Dr.Lange marka bir spektrofotometre ile birlikte uyumlu olarak çalışabilmektedir. Bu cihaz, kullanılan kitleri özel barkot sistemiyle otomatik olarak tanımakta ve ilgili ölçüme ait dalga boyu gibi özellikleri kendisi ayarlamaktadır. Ayrıca cihazın bağımsız çalışabilen küvet sistemi de mevcuttur. Bu sayede bazı analizler dalga boyu ayarlanarak klasik yöntemlerle yapılabilmektedir.



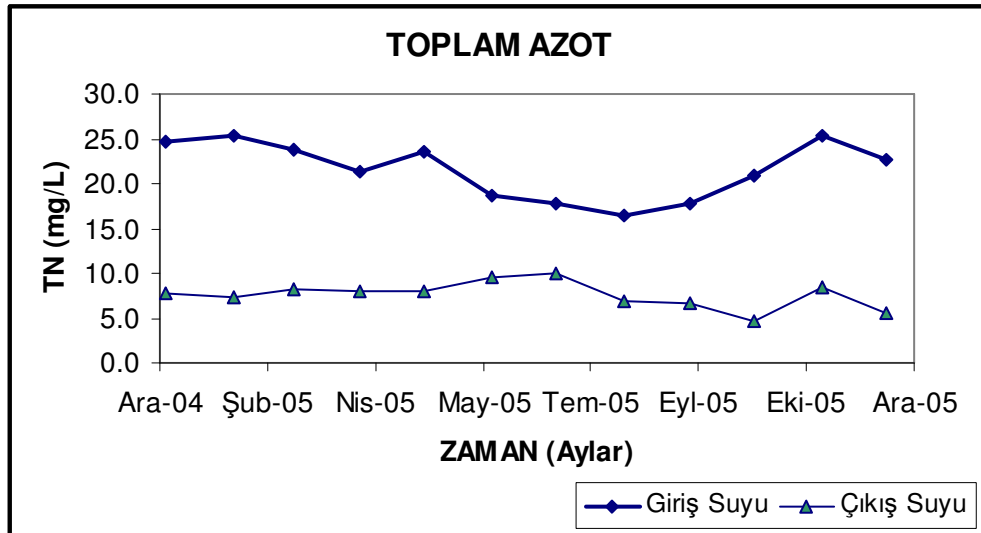
Şekil 3.6. Dr.Lange Hazır Kit Sistemi ve Fotometresi

Rutin analizlerde kullanılacak kit sistemlerinin tayin aralıkları ve çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

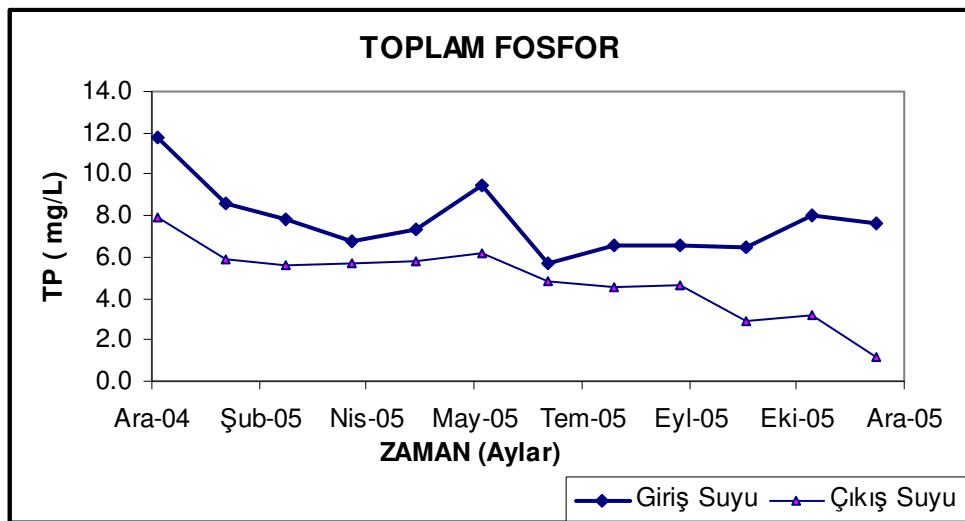
Çizelge 3.2. TN ve TP Kitlerinin Özellikleri

Element	Kit No	Tayin Aralığı	Çalışma Şartları
Azot	Lange (LCK 238)	5,0-40,0 mg/L	15-25 °C , pH : 3-12
Fosfor	Lange (LCK 350)	2,0-20,0 mg/L	15-25 °C , pH : 2-10

Arıtma tesisinin giriş ve çıkış yapılarından alınan örneklerin günlük olarak analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerin aylara göre dağılımını gösteren grafikler aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.7. Toplam Azot Verilerinin Grafikselsel Dağılımı



Şekil 3.8. Toplam Fosfor Verilerinin Grafikselsel Dağılımı

3.5. KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI DENEYİ

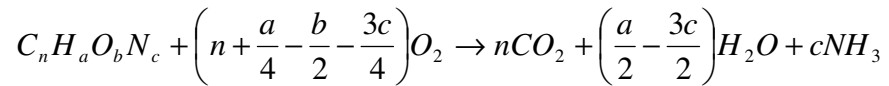
Kimyasal oksijen ihtiyacı; endüstriyel ve evsel atık suların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. Atık suların bünyesindeki kuvvetli kimyasal oksitleyiciler ile oksitlenebilen organik maddelerin oksitlenmeleri için gerekli oksitleyici miktarının oksijen eşdeğerini ifade eder.

3.5.1. Anlam ve Önemi

Kimyasal oksijen ihtiyacı çevre analizlerinde en çok kullanılan parametrelerden biridir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı esas olarak sulardaki organik madde miktarının başka bir deyişle tüm organik maddelerin toplam miktarının bir göstergesidir

KOİ parametresinin ölçümü çerçevesinde bazı inorganik maddelerin de oksidasyonu, dolayısı ile bunların getirdiği bir oksitleyici madde harcaması söz konusudur. Ancak çoğu atık sularda bu girişimi yapacak maddelerin çoğunun konsantrasyonu sınırlı olup bunlardan bazılarının deney öncesi numune alma ve deneye hazırlık sırasında oksidasyonu kendiliğinden oluşmaktadır. Bazı maddeler ise daha kararlı olup önemli mertebede girişime yol açarlar. Bu şekilde girişim yapan maddelerin başlıcaları deney sırasında alınacak önlemler ile önlenmektedir.

Yöntem bir kaç istisna dışında tüm organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asit ortamlarda oksitlenebilecekleri esasına dayanmaktadır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO₂ ve H₂O; azotlu organik maddeler ise NH₃ e dönüşürler. Ancak yüksek oksidasyon düzeyindeki organik azot nitrata dönüşebilir. Dönüşme denklemi genel bir şekilde aşağıdaki gibidir.



$$c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Ölçüm yöntemi bir redoks reaksiyonuna bağlı olduğu için, elektron transferinin olmadığı reaksiyonlara giren maddelerin KOİ' sinden söz etmek olanaksızdır. Kimyasal oksijen ihtiyacının aynı amaçla kullanılmakta olan biyolojik oksijen ihtiyacı tayinine göre en önemli üstünlüğü kısa sürede yürütülüp sonuçlandırılabilmesidir. Biyolojik

Oksijen İhtiyacının 5 gün sürmesine karşılık KOİ' yi 3 saatte belirleyip değerlendirmek olanak dahilindedir.

Ancak KOİ deneyinde biyolojik yollarla ayrışabilen ve ayrışamayan organik maddelerin ayırt edilmesinin olanaksızlığı, bu parametre kullanılırken en çok dikkat edilecek noktadır. Örneğin kağıt endüstrisi atık sularında lignin biyolojik ayrışmaya son derece dirençli bir madde olduğundan çevre sularındaki en azından kısa sürede bir oksijen sarfına yol açmaz ancak KOİ deneyinde, oksijen sarf eden diğer maddelerle birlikte ölçüme girer. Biyolojik olarak kolayca ayrılan maddelerin KOİ değeri, BOİ değerinden büyük olmasına karşın bu değere oldukça yakındır. Biyolojik ayrışmaya dirençli organik maddeleri içeren numunelerde KOİ değeri toplam BOİ 'den çok büyük olabilir.

Diğer taraftan KOİ ile biyolojik olarak ayrışabilen maddelerin ayrışma hızları hakkında bir bilgi edinilemez. BOİ deneyi ortamda zehirli maddelerin bulunması halinde yürütülemez. Bu halde organik madde içeriğinin belirlenmesi için KOİ kullanılır.

İyi tanımlanmış ve bileşimi zamanla önemli ölçüde değişmeyen atık sularda KOİ ile BOİ arasında bir korelasyon kurulabilir ve bu korelasyon yardımıyla KOİ değerlerinden gidilerek BOİ tahmin edilebilir.

KOİ deneyi kısa zamanda sonuç alınması gereken hallerde son derece yararlıdır. Örneğin bir arıtma tesisinde yapılacak kontroller ,kanalizasyon kaçaklarının saptanması gibi hemen alınacak sonuca göre önlem alınması gereken durumlarda yaygın olarak kullanılır.

Kirlenmiş suların oksijen ihtiyacını ölçmek için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmıştır.Oksitleyici madde olarak evvelce $KMnO_4$ çözeltileri kullanılmaktaydı. Suyun "permanganat ihtiyacı "olarak bilinen bu parametre günümüzde artık pek kullanılmamaktadır.Bundan başka seryum sülfat,potasyum iyodat gibi oksitleyiciler de kullanılabilmele beraber , standart KOİ deneyi potasyum dikromatla sudaki organik maddeyi oksitlemek suretiyle yapılır.Bu madde hem yeterince oksitleme gücü,hem saf halde bulunabilirliği ve ucuzluğu ile tercih edilmektedir.

Ancak $(Cr_2O_7^{2-})$ 'nin yağ asitlerini oksitleme gücü yetersiz olup,bu maddelerin suda bulunabileceği durumlarda dikkatli olmak gerekir .Bu gibi durumlarda,ortamda Ag^+ iyonlarının bulunması katalitik etki yapmakta ve oksitlenme kolaylaşmaktadır.Bu

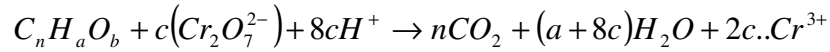
nedenle KOİdeneyi sırasında Ag_2SO_4 kullanılır.Bazı aromatik organik maddelerin oksidasyonu ise hiç bir şekilde mümkün olmamaktadır.Dikromat metodunda organik maddelerin %95 ila % 100 nün oksidasyona uğradığı teorik olarak kabul edilmektedir.

3. 5.2. Ölçüm Hesabı

Kimyasal Oksijen İhtiyacı numunenin şiddetli asidik ortamda ,kuvvetli bir oksitleyici olan dikromat ile kaynatılarak oksitlenmesini sağlayan 2 saatlik bir kaynatma sonucunda,tüketilmeden kalan oksitleyicinin miktarının standart indirgen madde çözeltisi ile volümetrik yoldan saptanması hasasına dayanır.Kaynama esnasında uçucu organik maddelerin kaybını önlemek için geri soğutucularda çıkan buharın yoğunlaştırılarak ana kaba geri kazanılması gerekmektedir.

Numune ve $K_2Cr_2O_7$ ile ortama katılan %50 H_2SO_4 ortamın asidik olmasını sağlar.Sülfirik asit içinde bulunan gümüş sülfat katalizör görevi yapar.Gümüş sülfat katılmaması halinde hem reaksiyon yavaşlar hemde uzun zincirli alifatik gruplar,heterosiklik aromatikler,uçucu organikler gibi bazı maddeler ölçüm dışında kalabilir.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayininde organik maddenin oksidasyonun denklemi aşağıdaki gibidir.



Buradaki c katsayısı;

$$c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

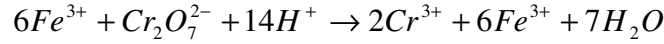
3.5.3. Molarite Seçimi

KOİ tayininde molarite seçiminde iki önemli etken; oksidasyon gücü ve duyarlılık ile hesaplama kolaylığıdır. Yapılan testler açık kaynatma metodunda 0,25 M FAS titrantı ve 0,0417 M $K_2Cr_2O_7$ standardının yeterli duyarlılığı sağladığı ve aynı şekilde kapalı refluks metodunda ise 0,0167 M $K_2Cr_2O_7$ standardı ve 0,1 M FAS titrantı yeterli olduğunu göstermektedir

Düşük KOİ numuneleri için kullanılan standart ve titrasyon çözeltilerinin molaritelerini düşürerek tayin yapılması önerilir.

3.5.4. Fazla K₂Cr₂O₇'nin Ölçümü

KOİ ölçümünde tüm organik maddenin oksitlenmesini güven altına almak üzere ortamda sürekli K₂Cr₂O₇ fazlasının bulundurulması gerekmektedir. İşlem sonunda bu fazla K₂Cr₂O₇ ölçümü ile ne kadar K₂Cr₂O₇ sarf edildiği hesaplanmalıdır. K₂Cr₂O₇ ölçümü için herhangi bir indirgeyici kullanılabilir. Bunlar arasında Fe²⁺ iyonu K₂Cr₂O₇ için çok iyi bir indirgeyicidir. Bu nedenle Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O çözeltisi K₂Cr₂O₇ fazlasının tayininde kullanılmaktadır. Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O yeterli saflıkta her zaman sağlanabilir ve bu halde kararlı bir maddedir. Ancak çözelti halinde iken havanın oksijeni ile oksitlenebilir. Bu nedenle Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O çözeltisi kullanılacağı zaman K₂Cr₂O₇ çözeltisi ile standardize edilir. Dikromat ile Fe²⁺ arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Hem BOİ hem de KOİ deneylerinde numunede mevcut organik maddenin ölçümüne çalışılır. Bu nedenle numuneye dıştan gelebilecek organik maddelerin bulaşmasından kaçınılmalıdır. Bunu ölçmek için her iki deneyde kör numune yada şahit numune ile deney yapılması gerekmektedir. Şahit numune denemesi için numune yerine saf su kullanılarak deney yaparken oluşacak kontaminasyonlar tespit edilmiş olur.

3.5.5. Kullanılan Belirteç

Dikromat ve demir (II) iyonlarının verdiği reaksiyon bir yükseltgenme indirgenme tepkimesidir. Bu reaksiyonun bitiminde ORP (yükseltgenme indirgenme potansiyeli) de önemli bir değişim olur. Bu değişim elektrometrik olarak kolayca belirlenebilir. Diğer taraftan reaksiyon sonunu belirlemek için yükseltgenme-indirgenme belirteçleri de yararlanılabilir.

KOİ tayininde Ferroin belirteci kullanılmaktadır. Bu indikatörde bulunan 1,10 Fenantrolin, Cr₂O₇²⁻ indirgendikten sonra biriken Fe²⁺ iyonları ile renkli bir kompleks oluşturur. İndirgenme reaksiyonu esnasında yani titrasyon sırasında Cr³⁺ iyonlarının Fe (III) iyonları ile meydana getirdiği yeşil renk reaksiyon bitiminde indikatörde bulunan 1,10 Fenantrolin iyonlarının biriken Fe²⁺ iyonlarıyla reaksiyona girerek kompleks oluştururlar ve renk kırmızıya dönüşür.

3.5.6. Kullanılan Katalizör

Bazı organik maddeler kaynayan asitli bikromat çözeltisinde pratik olarak oksitlenmezler. Bunların oksidasyon hızları çok düşüktür. Ancak ortama katalizör ilave

edilirse bu maddelerin oksidasyonunu sağlamak mümkün olur. Katalizör olmadan oksidasyonu sağlanamayan başlıca maddeler arasında düz zincirli alifatik bileşikler, uçucu organik bileşikler, düşük molekül ağırlıklı yağ asitleri, heterosiklik aromatik bileşikler, aromatik (benzen halkası ve kondanse halka) gruba bağlı olan uzun zincirli hidrokarbonlar sayılabilir. Katalizör olarak gümüş tuzları çok etkili olmaktadır. Bu amaçla KOİ Tayininde oksidasyon ortamına Ag_2SO_4 ilave edilir. Deneyde Ag_2SO_4 der. H_2SO_4 içinde çözülmüş halde kullanılır. Yalnız aromatik bileşikler ve piridin katalizöre rağmen KOİ deneyinde oksitlenmezler[15].

3.5.8. Gerekli Reaktiflerin Hazırlanması

3.5.8.1 . Standart $K_2Cr_2O_7$ Çözeltisi (0,0167 M):

- 10-20 gr $K_2Cr_2O_7$ saat camına konur.ve 105 °C olan etüvde 2 saat kurutulur.
- Soğuduktan sonra hassas terazide 100 ml' lik cam beherde 4,913 gr $K_2Cr_2O_7$ tartılır.
- Tartılan $K_2Cr_2O_7$ çözülür ve 1000 ml' lik balon jøjeye huni yardımı ile aktarılır.
- Daha sonra 167 ml derişik % 98'lik H_2SO_4 'den yavaş yavaş balonjøjeye aktarılır.
- 33,3 gr $HgSO_4$ tartılarak, balon jøjeye aktarılır.
- Çözeltiye $HgSO_4$ ilavesinden sonra çözeltideki $HgSO_4$ manyetik karıştırıcıda çözülür ve damıtık su ile 1000 ml' ye tamamlanır

3.5.8.2 Ag_2SO_4 ' lı H_2SO_4

- 100 ml' lik behere 5,5 gr Ag_2SO_4 tartılır.
- 1000 ml' lik cam behere mezür ile 543 ml derişik % 98' lik H_2SO_4 eklenir.
- Tartılan Ag_2SO_4 derişik % 98' lik H_2SO_4 içeren behere eklenir.
- Çözeltinin çözünmesi için 1-2 gün beklenir ya da manyetik karıştırıcıda çok yavaş ve dikkatlice karıştırılarak çözülür.

3.5.8.3. Standart $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ Titrantı (0,1 M)

- Hassas terazide 100ml' lik behere 39,2 gr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ tartılır ve çözülerek 1 litrelik balon jøjeye aktarılır.
- Daha sonra çözeltiye 20 ml derişik %98'lik H_2SO_4 yavaş yavaş pipet ile ilave edilir. Çözelti soğutulur ve damıtık su ile 1000 ml' ye tamamlanır.

- Çözeltinin kuvveti zamanla düşeceğinden her analiz yapılacağında standart potasyum dikromat çözeltisi ile ayarlanarak kontrol edilmelidir.

3.5.8.4. Ferroin İndikatörü

- 100 ml' lik behere 1,485 gr 1,10-fenantrolin monohidrat ve 0,695 gr FeSO₄.7H₂O tartılarak damıtık suda çözülür ve huni yardımı ile 100 ml' lik balonjojeye aktarılır ve çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlanır.

3.5.8.5 Potasyum Hidrojen Ftalat (C₈H₇O₄K) Standartı

2 saat etüvde kurutulup soğutulan maddeden sonra hassas terazide 100ml' lik behere 425 mg tartılır. Distile suda çözülerek 1 L'ye tamamlanır.

KHP 1.176 mg O₂/ mg teorik KOİ değerine sahiptir ve hazırlanan bu çözelti teorik olarak 500 µg O₂/ml KOİ 'ye karşılık gelir.

Kimyasal oksijen istemi için hazırlanan KOİ tüplerinin bileşimi Çizelge 3,3'teki gibidir.

Çizelge 3.3 KOİ için Hazırlanan Tüplerin Bileşimi

Numune Hacmi	2,5 ml
K ₂ Cr ₂ O ₇ Çözelti Hacmi	1,5 ml
Ag ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ Reaktifi	3,5 ml
Toplam Hacim	7,5 ml

3.5.9. Demir Amonyum Sülfatın Ayarlanması [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O]

- Numune yerine damıtık su alınarak çizelge 3,3 ' de verilen miktarlarda reaktifler kullanılır.
- Tüp oda sıcaklığına soğutulur ve 1-2 damla ferroin indikatörü eklenerek FAS titrantıyla titre edilir.

$$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{FAS}) \text{ MÖLARİTESİ} = \frac{0.0167 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ MİKTARI}}{\text{mL TİTRASYONDA HARCANAN "FAS"}} \times 0.1$$

3.5.10. Deneyin Yapılışı

- Numune iyice karıştırılır. Oluşan kabarcıkların kaybolması için birkaç saniye beklenir ve numuneden pipet ile 2,5 mL alınarak KOİ tüpüne konur.
- Üzerine 1,5 ml standart K₂Cr₂O₇ çözeltisi alınır ve KOİ tüpüne boşaltılır.

- Daha sonra KOİ tüpüne yavaş yavaş 3,5 ml $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$ reaktifi ilavesi yapılır.
- Tüpler daha önceden 150 °C' ye getirilmiş KOİ reaktörüne yerleştirilir
- Tüpler 2 saat sonra çıkarılır ve oda sıcaklığında soğutulur.
- Tüp içindeki çözelti 100 ml' lik erlene boşaltılır ve erlene 1-2 damla ferroin indikatörü eklenip karıştırılır.
- Erlen içindekiler sürekli karıştırılarak büretteki 0,1M $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ titrantıyla titre edilir.
- Mavi yeşil rengin kırmızıya döndüğü an titrasyon son noktası olarak alınır ve dönüm noktası büretten okunarak kaydedilir.
- Yukarıdaki işlemin aynısı numune yerine aynı miktarda damıtık su kullanılarak tekrarlanır ve tanık numune olarak analiz edilir

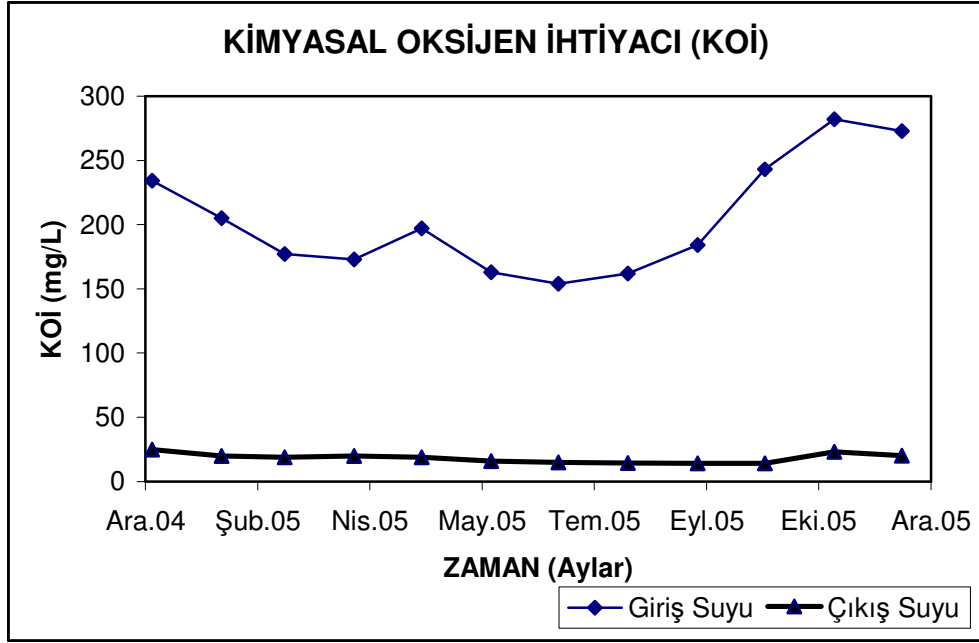
3.5.11. Sonuçların Hesaplanması

$$KOİ \text{ mg } O_2/L = \frac{(V_{\text{boş}} - V_{\text{örnek}}) \times M_{FAS} \times 8000}{\text{Örnek Hacmi}} \times \text{seyreltme oranı}$$

Atık su arıtma tesisinin giriş ve çıkış noktalarındaki numune alma istasyonlarından alınan örneklerin yukarıdaki şekilde analiz edilmesi ile elde edilen sonuçların aylara ait aylık ortalamaları Çizelge 3.4 'de ve bunların dağılımını gösteren grafik şekil 3.9' da görülmektedir.

Çizelge 3.4. KOİ Verilerinin Aylık Ortalamaları

Aylar	Oca.05	Şub.05	Mar.05	Nis.05	May.05	Haz.05	Tem.05	Ağu.05	Eyl.05	Eki.05	Kas.05	Ara.05
Giriş (mg/L)	234	205	177	173	197	163	154	162	184	243	282	273
Çıkış (mg/L)	25	20	19	20	19	16	15	15	14	14	23	20



Şekil 3.9 Kimyasal Oksijen İhtiyacı'nın Aylara göre Değişimi

3.6. BİYOLOJİK OKSİJEN İHTİYACI DENEYİ

Biyolojik olarak parçalanabilen organik maddeler içeren ve içinde mikroorganizma bulunan veya mikroorganizmalar ile istenerek aşılana bir su numunesi, biyolojik parçalanma süreci içinde oksijen tüketir ve eşdeğer hacimde karbondioksit üretir. Eğer bu süreç kapalı bir sistem içinde gerçekleşir ve ortaya çıkan karbondioksit potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit gibi kuvvetli bir bazda absorblanırsa iç basıncıdaki azalma ölçülebilir. Velp Scientifeca uluslar arası emniyet kurallarına göre cıva içermeyen yeni bir elektronik cihaz olan BOİ sensörü üretmiştir. Bu cihaz 6 veya 10 BOİ şişelik karıştırma ekipmanı ile birlikte kullanılabilir. BOİ sensörü her bir şişeye doğrudan vidalanır. Sensör yerleştirilen basınç dedektörü 24 saat aralıklarla BOİ değerini okuyarak hafızaya kaydeder ve herhangi bir andaki BOİ değerini göstergeden gösterir. Kolay bir kullanıma sahip bu cihaz ile yüksek bir performans ve oldukça güvenilir sonuçlar elde edilmektedir.

Kullanılan BOİ şişeleri ışıktan etkilenmemesi için koyu renklidir. Ayrıca şişe içindeki oksijen doygunluğunun şişenin her yerinde aynı olması için şişe bir manyetik karıştırıcı bir sistem üzerinde sabit bir hızda sürekli karıştırılmaktadır.

Bu yöntemin geleneksel BOİ yöntemine göre en önemli avantajları şöyle sıralanabilir;

- Yöntemin uygulanması oldukça basittir.
- Herhangi bir andaki BOİ değeri şişenin üstündeki göstergeden anında görülebilir
- Günlük ölçülen değerler hafızaya alındığı için hafta sonları ve tatil günleri sonuçlanan ölçümlerde o gün ölçüm almak gerekmez
- Cıvanın kullanıldığı diğer yöntemlerde olduğu gibi toksik kimyasallarla uğraşmak gerekmez
- 2 ölçüm arasındaki oksijen tüketimini belirlemek için haricen bir oksijen metre kullanmaya gerek yoktur.

3.6.1 Biyolojik Oksijen İhtiyacı Yönteminin Uygulanması

Biyolojik oksijen istemi su numunesindeki biyolojik olarak parçalanabilen organik madde miktarı ile ilişkilidir. Organik maddenin oksitlenerek parçalanması sırasında aerobik mikroorganizmalar suda çözülmüş halde bulunan oksijeni tüketerek bu işlevi yerine getirirler. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı belirli bir süre içinde ve sıcaklıkta birim hacim su için harcanan oksijenin ağırlığı olarak ifade edilir. Örneğin, 20 °C de 5 günlük mg/ L oksijen veya ppm oksijen olarak ifade edilir.

Biyolojik oksidasyonun 20 °C de tamamlanabilmesi için 21 ile 28 günlük bir süre gerekir. Pratik ihtiyaçlar göz önüne alındığında bu süre çok uzundur. Bu yüzden bu ölçüm standart olarak 20 °C de 5 günlük inkübasyon (fermantasyon) süresi sonunda yapılır. Bu sürede tüketilen oksijen 21-28 günlük toplam tüketimin yaklaşık olarak % 70 ine karşılık gelir.

Oksijen ihtiyacını belirleyen kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında; biyolojik oksijen ihtiyacı; biyolojik olarak tamamen parçalanabilen organik maddelerin miktarını ölçebilirken kimyasal oksijen ihtiyacında kuvvetli bir yükseltgen yardımıyla doğal yolla parçalanması zor bileşiklerin de parçalanarak yükseltgendiği görülür. Bu yüzden KOİ değerleri BOİ değerlerinden her zaman daha yüksektir. Biyolojik oksijen istemi değeri çoğunlukla biyolojik atık su arıtma tesislerine gelen organik madde miktarını ve bu tesislerin verimliliğinin belirlenmesinde kullanılır[16].

3.6.2. BOİ'nin Ölçülmesi

Oksijenin sudaki çözünürlüğü kısıtlıdır. Deniz seviyesinde (760 mm Hg) 20 °C de damıtık suda oksijenin çözünürlüğü 8,84 ppm dir. (%100 doygunluk) bu değer havadaki % 20,95 hacim (%23,5 ağırlık) oksijen ile denge değeridir. Bir suda BOİ ölçümleri başlangıçtaki ve inkübasyon süresi sonundaki çözünmüş oksijen miktarlarının ölçülmesiyle yapılır.

3.6.3. Gerekli Kimyasallar

A)Karbondioksit adsorbsiyonu için;

- Potasyum hidroksit KOH, (ticari saflıkta olması gerekmez)

B) Numunenin inkübasyondan önce nötralize edilmesi gerekiyorsa

- 1 M HCl çözeltisi
- 1 M NaOH çözeltisi

C) Eğer numuneye besi ilave edilmesi gerekiyorsa;

- Yüksek kalitede damıtık su
- Demir(III) klorür, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck)
- Kalsiyum klorür, $CaCl_2$, (Merck)
- Potasyum dihidrojen fosfat, KH_2PO_4 , (Merck)
- Magnezyum sülfat, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, (Merck)
- Sodyum monohidrojen fosfat, Na_2HPO_4 , (Merck)
- Amonyum klorür, NH_4Cl , (Merck)

D) Numune Klor içeriyorsa

- Sodyum sülfat, Na_2SO_3

E) Numunedeki nitrifikasyon inhibe edilecekse

- 2-klor-6(triklormetil) piridin , $C_6H_8Cl_4N$

3.6.4. Numunede Ön İşlemler:

1) Numunenin Nötralizasyonu;

Eğer numunenin pH değeri 6,5-7,5 aralığında değil ise; 1 M HCl ve 1M NaOH çözeltileri yardımıyla numunenin pH sı istenen aralığı getirilir. Bu aralık mikroorganizmaların yaşamı için optimum koşulları oluşturur.

2) Dezenfeksiyon maddelerinin giderilmesi;

Eğer numune klor veya ozon gibi maddelerle dezenfekte edilmişse; bu koşullarda mikroorganizmalar yaşayamaz. Bu nedenle ortama sodyum sülfat, Na_2SO_3 eklenerek dezenfeksiyon maddeleri giderilmiş olur.

3) Toksik maddelerin giderilmesi;

Eğer numune bakteriler için toksik olabilecek ağır metal tuzlarını içeriyorsa, numunenin pH sınırın 8,5 in üstüne getirilmesi ile bu metallerin çökecekleri pH sağlanır ve metaller çökerek ayrılır. Daha sonra numunenin pH ı tekrar optimum değerlere getirilir.

4) Nitrifikasyonun Engellenmesi;

Eğer numune nitrifiye edici bakteriler yönünden zenginse; nitrifikasyon içinde biraz oksijen harcanacak bu da pozitif hataya neden olacaktır. Bu nedenle nitrifikasyonun engellenmesi amacıyla ortama nitrifikasyon inhibitörü eklenir.

5) Bakteriyel aşılama;

Eğer numunedeki bakteriyel flora zayıf ise ortama dışarıdan ekleme yoluyla bakteriyel aşılama yapılarak bu sorun giderilir. Çalışılan numune evsel atık su numunesi ise zengin bakteri florası nedeniyle çoğu durumda bu uygulama gereksizdir.

6) Besin maddesi temini;

Eğer numunedeki besleyici (azot, fosfor, eser element) içeriği zayıf ise bu maddelerin mikrobiyal aktivitenin devamı için ortama dışarıdan eklenmesi gerekir. Bu durum çoğunlukla endüstriyel atık sularda ortaya çıkarken evsel atık sularda pek gözlenmez.

3.6.5 Deneyin Yapılışı

- Numune alma cihazından getirilen atık su numunesinin pH'ı 7,2 ye ve sıcaklığı su banyosunda inkübasyon sıcaklığı olan 20 °C ye ayarlanır.
- Sıcaklığı ayarlanmış örnekten 200 mL alınır ve BOİ şişesine konur.
- Üzerine 2 ml nitrifikasyon inhibitörü eklenir ve nem tutucu KOH kapağa yerleştirildikten sonra kapağın ağzı kapatılır.
- 20 °C lik inkübitöre bırakılarak deney başlatılır.
- 5. gün sonunda cihazın ekranından 5 günlük BOİ değeri okunur.

3.6.6.BOI yönteminin Standartları

Yöntemin hassasiyeti bilinen miktardaki 105 °C de kurutulmuş saf glukoz ve glutamik asit çözeltileri kullanılarak belirlenebilir. Çözeltiler yüksek kalitede saf su kullanılarak hazırlanırlar. Daha önce anlatılan besin maddelerini içeren çözeltilerden litreye 1 mL olacak şekilde eklenir ve bakteri aşılması yapılır.

150 mg/ L glukoz ve 150 mg/L glutamik asit içeren çözeltinin 20 °C deki BOİ₅ değeri 220± 18 mgO .L⁻¹ olmalıdır.

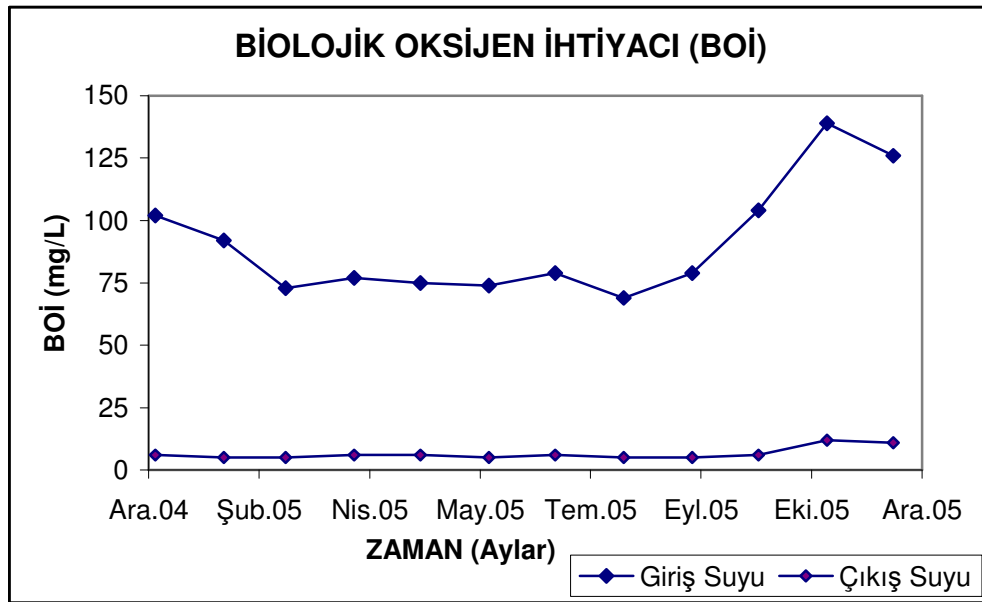
Yöntemin kontrolü için yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan numunenin 5 günlük inkübasyonu yapılmış ve BOİ₅ değeri 208 mgO. L⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu da yöntemin kabul edilebilir bir aralıkta çalıştığını göstermektedir.

3.6.7.Deneysel Çalışmanın Sonucu

Atık su arıtma tesisinin giriş ve çıkışından alınan örnekler yukarıda belirtilen kapaklı sensör yöntemine göre analiz edildiğinde elde edilen verilerin aylık ortalamaları Çizelge 3.5’ de ve bu ortalamaların aylara göre dağılımını gösteren grafik şekil 3.10’da görülmektedir.

Çizelge 3.5 BOİ Verilerinin Aylık Ortalama Değerleri

Aylar	Oca.05	Şub.05	Mar.05	Nis.05	May.05	Haz.05	Tem.05	Ağu.05	Eyl.05	Eki.05	Kas.05	Ara.05
Giriş (mg/L)	102	92	73	77	75	74	79	69	79	104	139	126
Çıkış (mg/L)	6	5	5	6	6	5	6	5	5	6	12	11



Şekil 3.10 Biyolojik Oksijen İhtiyacı'nın Aylara göre Değişimi

BÖLÜM 4

ESER ELEMENT ANALİZLERİ

4.1. GİRİŞ

Bundan önceki bölümlerde, miktarı makro düzey olan ve rutin olarak analizlenen kirlilik parametreleri anlatılmıştır. Malatya atık suyundaki ağır metal analizlerinin nasıl yapıldığından ise bu bölümde bahsedilecektir.

Çalışmada kullanılacak atık su örnekleri; atık su arıtma tesisinin giriş ve çıkış yapısında bulunan ve 24 saatlik kompozit örnekleme yapabilen numune alma cihazlarından elde edilmiştir. Tesise gelen su evsel atık su olduğu için, eser element düzeyinin fazla yüksek olmaması tahmin edilmektedir. Çalışma sayesinde atık sudaki eser element düzeyinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca tesisin giriş ve çıkış yapılarından alınan örneklerin analiz sonuçları kıyaslanarak arıtma tesisinin ilerleyişi sırasında biyosorpsiyon yoluyla eser element düzeyinde bir değişme olup olmadığının görülmesi amaçlanmaktadır[3].

Çalışılan su numunesindeki eser element bileşimi doğrudan tayin edilebilecek derişimde olmadığı için örnekler zenginleştirme işlemine tabi tutuldu. Ekstraksiyon yoluyla yapılan zenginleştirmede çözücü olarak MIBK ve kompleksleştirici reaktif olarak ta NaDDTC kullanıldı. Zenginleştirme işlemi sonucunda organik faza alınan elementler % 20 lik HNO₃ ile geri ekstraksiyon yapılarak tekrar sulu faza alındı ve FAAS ile tayin edildi[28].

4.2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi) eser element analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Bir AAS cihazı, ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı, monokromatör, detektör ve yazıcı gibi temel kısımlardan oluşur.

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde ilke olarak, bir elementin serbest atom haline getirilmesi, bu atomlar üzerine belli bir dalga boyunda ışın gönderilmesi ve ışığın absorplanan miktarının ölçülmesi daha sonra da absorbans ile madde miktarının doğrusal ilişkisinden yararlanarak numunenin analiz edilmesi temeline dayanır. Bu ilişki “Beer yasası” olarak bilinir.

Belli bir yoğunluktaki (şiddet) ışın demeti çok sayıda atomların bulunduğu bir ortama gönderilirse ışığın bir miktarı madde tarafından tutulur ve şiddetinde azalma meydana gelir. Bu olaya absorpsiyon (soğurma) denir. Işığın absorplanma miktarı atomların miktarı ve ışık yolu ile orantılıdır.

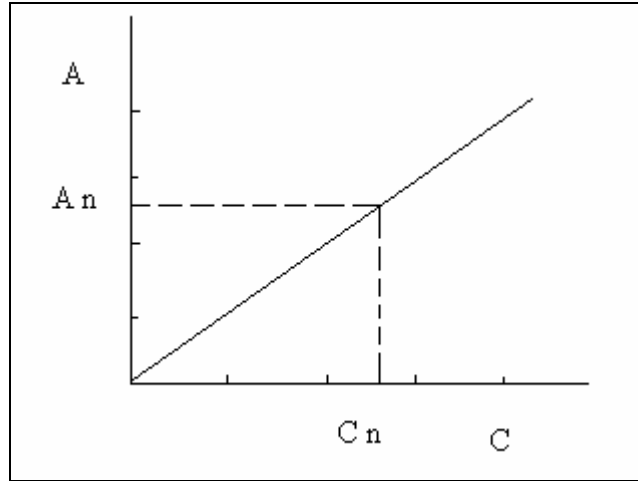
I_0 şiddetinde bir ışık demeti yoğunluğu c , uzunluğu l olan bir ortamdan geçirilirse şiddeti azalır ve I olur. I ve I_0 arasında,

$$I = I_0 \times e^{-klc} \quad \text{veya} \quad -\log \frac{I}{I_0} = k.l.c \quad \text{şeklinde bağıntı vardır.}$$

Bu Lambert-Beer kanunu olarak bilinir ve $\log \frac{I_0}{I}$ ise absorbans olarak adlandırılır.

$$A = \epsilon . b . C$$

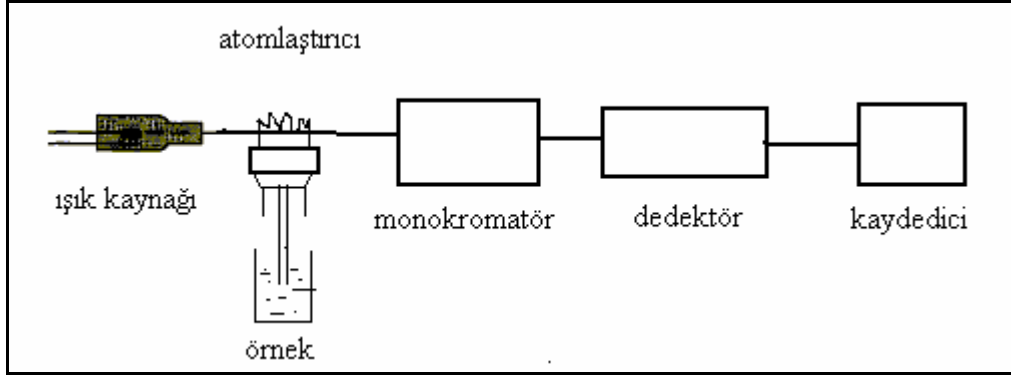
Bu formül absorbansın atomik yoğunluk ile orantılı olduğunu gösterir ve madde derişimine karşı absorbans ölçülerek kalibrasyon grafiği (şekil 4.1) hazırlanır ve buradan bilinmeyen maddenin derişimi bulunur.



Şekil 4.1 . Kalibrasyon Grafiği

AAS ölçümleri örnekteki elementlerin uygun bir atomlaştırıcıda buhar haline getirilmesi, nötral halde ve temel enerji seviyesindeki atomik buharın primer ışık kaynağından gönderilen ışının absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Bu amaçla analitlerin ışın absorpsiyonu ölçülerek, kalibrasyon grafiği (Şekil 4.1)yardımıyla absorbansa karşılık gelen derişim bulunur[17].

Bir AAS cihazının temel kısımları aşağıda şekil 4.2’de görülmektedir.



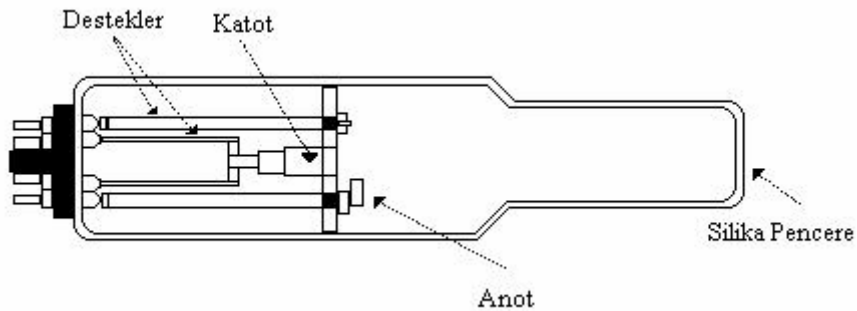
Şekil 4.2 AAS Cihazının Temel Kısımları

4.2.1. Işık Kaynakları

AAS de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan en önemli ışık kaynağı türü oyuk katot lambasıdır.

4.2.1.1. Oyuk Katot Lambaları

AAS en çok kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir.



Şekil 4.3 Oyuk katot lambası [17]

Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise genellikle tungsten veya nikel bir teldir. Lamba düşük basınçta argon veya neon gazı ile doldurulmuştur ve elektrotlar arasında yeterli gerilim

uygulanarak 1 ila 50 mA lik bir akım oluşturulur. Bu gerilimle inert gaz, anotta iyonlaşarak yüksek bir hızla katoda doğru çekilir ve katoda çarparak bir metal atomu bulutu oluşturur. Daha sonra serbest atomlarla olan çarpışmalarla uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

Lambanın yaydığı ışığın şiddeti akım arttıkça belli bir noktaya kadar artar. Yüksek akımda ortaya çıkan doppler genişlemesi ve self-absorpsiyon hattın orta kısmının şiddeti azalırken yan kısımların genişlemesine neden olur. Hat şiddeti ölçülen absorpsiyon etkilemese de hat genişlemesi etkileyecektir. Dolayısıyla hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek en iyi bir çalışma akımı seçilmelidir.

4.2.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırma için üzerinde en çok çalışılan ve geliştirilen yöntem, örneğin çözelti halinde alev püskürtülmesi olmuştur. Daha sonraki yıllarda alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiş ve büyük önem kazanmıştır.

4.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Örnek çözeltisi alev püskürtüldüğünde önce çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşma hızı damlacıkların boyutu ve çözücü cinsine bağlıdır. Oluşan katı tanecikler, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrayabilirler. Organik maddeler yanar, inorganik bileşikler ayrışır, birbirleri ile veya alev gazları ile tepkimeye girebilirler.

Taneciklerin buharlaşması ile oluşan gaz molekülleri ısı etkisi ile atomlarına ayrışmaya başlar. Bu bir denge tepkimesidir ve buna paralel olarak yürüyen birçok tepkime olduğundan alevdeki olaylar çok karışıktır.

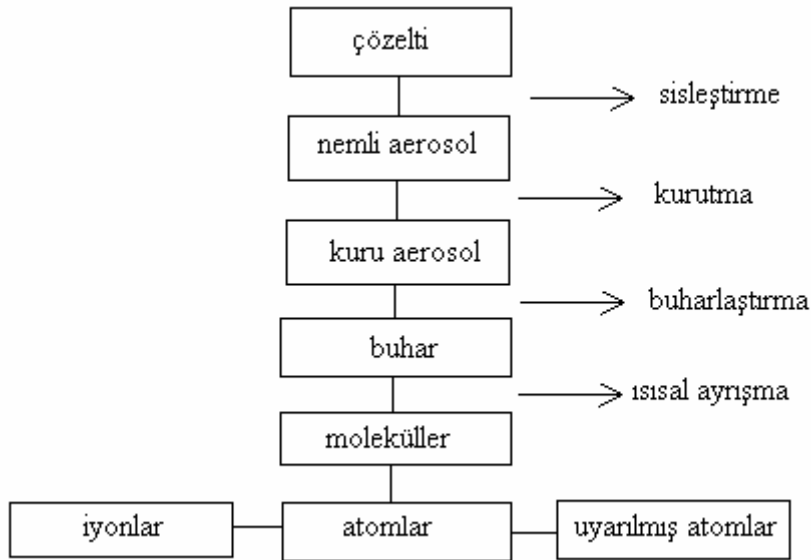
Alev optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkün ise atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma ortamı, sadece az atom oluşması değil aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin halen alevde bulunmasına neden olur. Ayrışmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından ışık kayıplarına neden olurlar.

Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir. Bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımlarının sıcaklığı Çizelge 4.1’de görülmektedir

Çizelge 4.1 Yanıcı-Yakıcı Gaz karışımları [17].

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Uygun bir yanıcı-yakıcı gaz bileşimi belirlendikten sonra örnek analizine geçilebilir. Alev ortamına çözelti halinde verilen örneğin alev ortamında izlediği yol şekil 4.4’de görülmektedir.



Şekil 4.4 Alevde Gerçekleşen Olaylar

4.2.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemler için aletin kalitesi genellikle monokromatörün spektral bant genişliğine bağlı olduğu halde atomik absorpsiyon için bu o kadar önemli değildir. Atomik absorpsiyonda iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği (0,002 nm) ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine (0,004 nm) bağlıdır. Başka bir deyişle normal bir monokromatörün ayırma gücünün çok altında değerlerdir.

Monokromatörün asıl görevi incelenen elementin rezonans hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm lik bant genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.

4.2.4. Dedektörler

AAS de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Atomik absorpsiyonun incelendiği tüm spektral aralıkta yeterli duyarlığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Fotoçoğaltıcılarda çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında CsSb, görünür bölge için de Se veya CdSe katot kullanılır.

Her bir element için bir lambanın gerekli olduğu AAS teknikleri çoğunlukla nicel analiz amacıyla kullanılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler ve su örnekleri gibi pek çok örnekteki esere element bileşimi AAS yoluyla tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme yöntemlerinden biri ile yapılabilir.

4.3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNDE GİRİŞİMLER

AAS ile tayin sırasında hatalara sebebiyet veren etmenlerin tümüne girişim denir ve bunlar: spektral, kimyasal ve zemin absorpsiyonu girişimleridir.

4.3.1. Spektral Girişimler

Önemli olabilecek bazı spektral girim türleri şunlardır.

a) Ölçüm dalga Boylarında çakışmalar: Bu girişim türü analiz yapılan dalga boylarında başka türlerinde soğurum veya emisyon yapması ile ortaya çıkar. Bu durum; eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapılmışsa, çok elementli bir lamba kullanılırsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattının da dedektöre ulaştığı durumlarda ortaya çıkabilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile çakışmasıdır. Bu girişim türünün en sık karşılaşılan örnekleri Çizelge 4.2'de verilmiştir

Çizelge 4.2. Ölçüm Dalga Boyu Çakışan Elementler, [18]

Analit	Analit dalga boyu	Girişimci	Girişim dalga boyu
Cu	217,894	Sb	217,919
Cu	324,754	Fe	324,728
Cu	327,396	Fe	327,445
Pb	216,990	Sb	217,023
Cd	228,802	As	228,812
Mn	403,307	Ga	403,298
Mn	279,482	Fe	297,470

Spektral girişimleri engellemek için, ya girişim yapan iyonlar analit ortamından ayırma teknikleri kullanılarak uzaklaştırılır yada absorpsiyon ölçümleri alternatif dalga boylarında gerçekleştirilir.

b) Atomizasyon Ortamındaki Emisyonlar; yabancı maddelerin ve analitin çevreye yaydığı ışınlar bu türdendir. Bu girişimi önlemek için FAAS cihazlarında alevden sonra dedektörden önce bir monokromotör kullanılır.

c) Alevde bulunan katı partiküller ve büyük moleküllerin ışığı saçması; bu durum örneğin iyi süzülmediği, koloidal partiküller içerdiği durumlarda ortaya çıkabilir. Alev

sıcaklığı biraz artırılarak veya kimyasal girişimler giderilerek bu etkinin önüne geçilebilir.

d) Çalışılan dalga boylarında kullanılan gazların yaptığı soğurum ; bu etki genelde UV bölgede çalışılıyorsa ortaya çıkar. Asetilen gibi hidrokarbonlu gazlar bu bölgede soğurum yaparlar. Bunun önüne geçmek için bu bölgede hidrojen-oksijen gaz karışımı kullanılabilir.

e) Bant genişlemesi etkileri; belli dalga boylarında ölçülen soğurumun azalmasına yol açarlar. Özellikle emisyon ölçümlerinde daha belirgin hale gelirler. En belirgin iki türü Doppler ve basınç(çarpışma) etkileridir.

4.3.2. Kimyasal Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her hangi bir metalin absorpsiyonu, onun kimyasal yapısı ve yakın çevresinin (çözücü, alev, grafit fırın vs) kimyasal formu ile doğrudan ilgilidir. Kimyasal girişim, bir elementin nicel olarak serbest atom haline gelmesini engelleyen yada ortamdan kolay olarak uzaklaşmasına neden olan herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanabilir. Bazı kimyasal girişim türleri şunlardır.

a) Kararlı oksit yapılarının oluşması; eğer kullanılan alev bileşimi oksijence zenginse Fe_2O_3 veya Al_2O_3 gibi bazı kararlı oksitler oluşarak girişim yapabilirler. Bu durum N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.

b) Oksijenin yükseltgen etkisi; analitin yükseltgenme basamağının değişmesine yol açabilir. N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.

c) SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi bazı anyonlar metallerin uçucu olmayan tuzlarını oluştururlar. Bunu önlemek için;

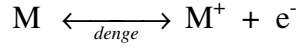
- Alev sıcaklığı biraz daha artırılarak bu tuzlar buharlaştırılır.
- Bu anyonlar bir anyon değiştirici reçineden geçirilerek uzaklaştırılabilir.
- Bu anyonlar çöktürülerek uzaklaştırılabilir.
- EDTA gibi kompleksirici bir ligant eklenerek bu uçucu olmayan tuzların oluşması yerine daha uçucu komplekslerin oluşması sağlanabilir.

d) İyonlaşma girişimi; iyonlaşmış tür ve iyonlaşmamış türün soğurumları birbirinden farklı olacağından alev ortamında iyonlaşma istenmeyen bir durumdur.

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılır. Ya da ortama kolay iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi elementlerin

bileşikleri eklenir. Bu maddeler aşırı elektron oluşturarak iyonlaşma dengesini sola kaydırır. Böylece iyonlaşma baskılanmış olur[19].



4.3.3.Zemin Absorpsiyonu Girişimleri

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynağı ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu zemin absorpsiyon etkileri absorbans okumalarında gerçek olmayan artmalara neden olarak yanlış analizlere yol açarlar.

Başlıca sebepleri; ışık saçılması, alevde yanmanın tam olmaması veya buharlaşmadan dolayı olabilir. Elektrotermal atomlaştırıcıda ise örneğin enjekte edildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeni ile meydana gelir. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında da tanecikler fırın yüzeyinden atılabilirler.

Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp girişimden doğan absorbans bundan çıkarılır. Bu amaçla, çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Smith-Hietje yöntemi ve Zeeman hat yarılması yöntemi uygulanmaktadır.

Standartlar ile numune çözeltisinin matriksi aynı ise zemin absorpsiyonu kör kullanılarak düzeltilebilir. Ancak bu her zaman mümkün olmaz ve zemin düzeltmesi gerekir. Zemin düzeltme sistemi atomik absorpsiyon spektrometresi ile birlikte tasarlanır ve yapısında yer alır.

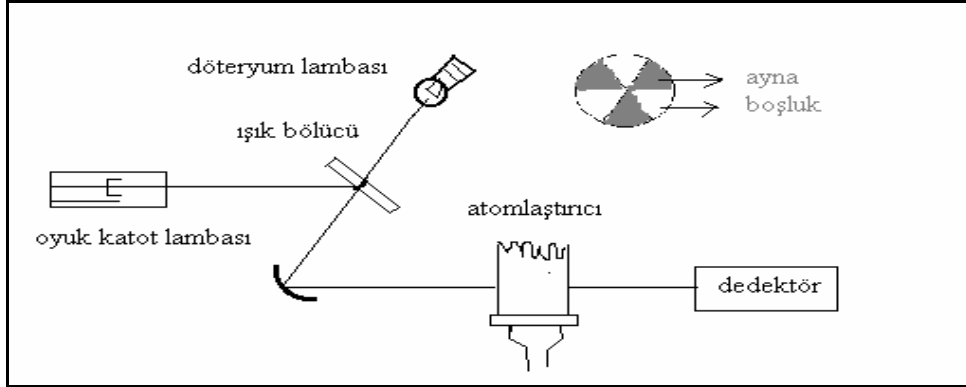
4.3.3.1.Çift Hat Yöntemi

Absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesini temel alır. Birinci ölçüm analitin karakteristik dalga boyunda yapılır ve elde edilen absorbans analit ile zemin absorpsiyonuna eşit olur. İkinci ölçüm ise analit dalga boyunun dışında fakat ona yakın bir başka dalga boyunda (asal gaz lambası veya bir başka elementin oyuk katot lambası) gerçekleştirilir ve elde edilen absorbans sadece zemin absorpsiyonuna ait olur. İki ölçüm arasındaki fark örnek absorbansını verir.

4.3.3.2.Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi

Sürekli ışık kaynağı yöntemini temel alan atomik absorpsiyon spektrometrelerinde oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga

boyu aralığında ışımaya yapabilen bir lamba kullanılır. İki lambadan gelen ışınlar bir ışık bölücü ile sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. Oyuk katot lambasından gelen ışın analit ve zemin absorpsiyonu tarafından soğurulur. Döteryum lambası çok geniş bir dalga boyunda emisyon yapar ve toplam şiddet içinde analit atomlarının çok dar absorpsiyon bandına düşen oran çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Dolayısıyla döteryum lambasının ışınlarını sadece zemin girişimleri absorplar. Dedektörde bu iki ışın farkı alınarak analit atomlarının absorpsansı bulunur.



Şekil 4.5. Sürekli Işın Kaynağı Yönteminin Uygulanması,[17]

4.3.3.3. Smith-Hieftje Yöntemi

Bu yöntemin oyuk katot lambasının yüksek akım ve düşük akımda çalıştırılarak ayrı ayrı absorpsanslarının kaydedilmesi esasına dayanır.

Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığında emisyon şiddeti artacak ve emisyon spektrumu biraz daha genişletecektir. Ancak yüksek akımda emisyon şiddeti artarken oyuk katot lambasında serbest atomların sayısı da artar ve bu serbest atomlar yayılan ışını karakteristik dalga boyunda absorplar. Bu olaya self absorpsiyon (öz absorpsiyon) denir. Böylece hayali öz absorpsiyonun olmadığı emisyon spektrumunda analitin karakteristik dalga boyunda bir sönme meydana gelir ve spektrum karakteristik dalga boyu etrafında ikiye ayrılır.

Oyuk katot lambası düşük akımda çalıştırıldığında analit ve zemin absorpsiyonu, yüksek akımda çalıştırıldığında ise sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark belirlenerek analit absorpsansı tespit edilir.

4.3.3.4. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

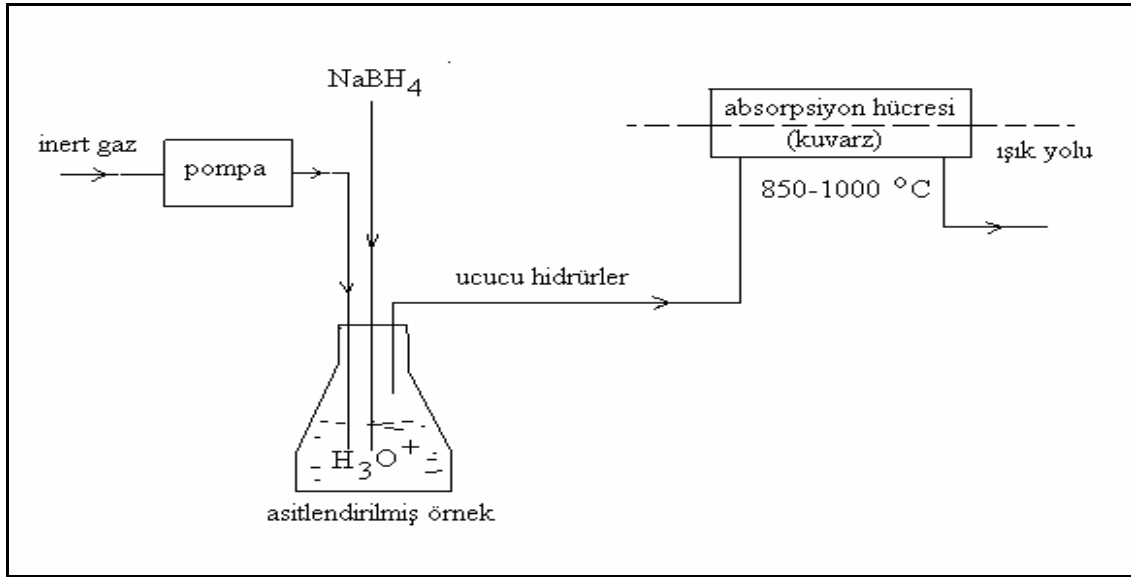
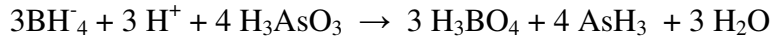
Atomik enerji düzeyleri manyetik alan varlığında yarılarak birden fazla enerji düzeyine ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir. Singlet enerji düzeyleri manyetik alan varlığında üçe (σ^- , π , σ^+) veya üçlü gruplara ayrılır buna normal Zeeman etkisi denir.

Singlet düzeyler dışındaki düzeyler ise manyetik alan varlığında daha fazla sayıda bileşenlere ayrılır buna da kural dışı Zeeman etkisi denir.

Manyetik alan varlığında π bileşeni manyetik alana paralel yönlendirilirken σ^- , σ^+ bileşenleri dik olarak yönlendirilir. Manyetik alan uygulanan serbest atomlar üzerine birbirine dik iki düzlemsel polarize ışık gönderildiğinde π ve σ bileşenleri farklı davranır. π bileşeni manyetik alana paralel olan ışını absorplarken σ bileşenleri ise manyetik alana dik olarak gelen düzlemsel polarize ışını absorplar. Böylece manyetik alana paralel ışın gönderildiğinde analit ve zemin absorpsiyonu ölçülmüş olur. Manyetik alana dik ışın gönderildiğinde ise analit atomları bunu absorplayamaz ve sadece zemin absorpsiyonu ölçülmüş olur. Aradaki fark alınarak analit absorpsiyonu tespit edilir[17].

4.4. CİVA İÇİN HİDRÜR OLUŞTURMA YÖNTEMİ

Bu yöntem As, Bi, Sb, Se, Hg ve Te gibi hidrürleri uçucu olan elementlere uygulanabilir. Yöntemin genel tepkimesi aşağıda ve düzeneği şekil 4.6' da görülmektedir.



Şekil 4.6 Hidrür Oluşturma Yöntemi [17]

4.5. AAS YÖNTEMİNİN PERFORMANSI

Bir analitik yöntemin kalitesi bazı parametreler ile ifade edilir. Bunlar; kesinlik, doğruluk, duyarlık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, çalışma aralığı, seçicilik vb. parametrelerdir.

4.5.1.AAS de Duyarlılık:

Bir elementin AAS de 0,0044 absorbans veren derişimi olarak ifade edilir. Bu değer geçirgenlikteki % 1 azalmaya karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.3. Bazı Elementlerin AAS'de Duyarlılığı

Element	Duyarlılık (µg/mL)	Element	Duyarlılık (µg/mL)
Al	0,43	Fe	0,05
As	0,63	Sn	0,88
Cu	0,03	Pb	0,10

Örneğin Çizelge 4.3'de Cu için duyarlık 0,03 µg/mL olarak görülmektedir. Yani 0.03 ppm Cu²⁺ çözeltisi 0,0044 absorbans vermektedir. Bu değer ekstrapole edildiğinde 3 ppm Cu²⁺ çözeltisinin 0.44 absorbans vereceği anlaşılır.

Pb²⁺ için; 0,1 ppm Pb²⁺ çözeltisi 0,0044 absorbans vermektedir. 10 ppm Pb²⁺ çözeltisinin 0.44 absorbans vereceği anlaşılır ve bakıra göre aynı absorbans değerini daha yüksek kurşun derişimi verebilir. Duyarlık küçük derişimleri ayırt edebilme yeteneği olduğuna göre bakırın duyarlılığı kurşundan daha yüksektir[17].

4.5.2.Gözlenebilme Sınırı

Belirli bir güven seviyesinde tespit edilebilen en küçük derişime gözlenebilme sınırı denir. Başka bir ifade ile belli bir güven seviyesinde istatistiksel olarak kör (blank) den farklı olan en küçük derişim olarak tanımlanabilir. Gözlenebilme sınırı, analitik sinyal büyüklüğünün kör (blank) sinyal büyüklüğünün sapma oranına bağlıdır.

$$S_{\text{örnek}} = S_{\text{boş}} + z \sigma_{\text{boş}}$$

$S_{\text{örnek}}$: Örnek sinyali $S_{\text{boş}}$: Kör sinyali z : belli güven seviyesi için faktör

$\sigma_{\text{boş}}$: Kör sinyali için standart sapma

Bir element için AAS de gözlenebilme sınırını tespit etmek için 20-30 adet kör hazırlanarak absorbansı ölçülür. Körün ortalama absorbansı ve standart sapması hesaplanır. Standart sapma 3 ile çarpılarak (% 95 güven seviyesi) kör sinyaline eklenir. Bulunan değer (absorbans) kalibrasyon eğrisinden derişime dönüştürülerek gözlenebilme sınırı bulunur.

$$(S_{an})_{gs} = S_{bl} + 3 \sigma_{bl} \quad C_{gs} = (S_{an})_{gs} / k$$

4.6. ALEV FOTOMETRESİ

Alev fotometreleri, alev spektrofotometrelerine benzerler. Yalnız alev fotometrelerinde oyuk katot lamba ve ışın yolu kesici bulunmaz. Oyun katot lambasının yerini ışın kaynağı olarak alev alır. Böyle cihazlar bazen absorbsiyon ölçme amacıyla da kullanılabilirler.

Sıcaklığı düşük alevde çalışılacak olursa, alev fotometreleriyle alkali ve toprak alkali metalleri yeterli bir doğruluk derecesiyle tayin edilebilirler. Düşük alev sıcaklığında öteki metallerin büyük çoğunluğu atomlaşmaz ve dolayısıyla alkali ve toprak alkali metallerin tayinine etki etmezler. Bundan dolayı alkali ve toprak alkali metalleri çalışılırken sadece tayin edilen metalin yaydığı ışınları geçiren bir filtre kullanmak yeterli olur.

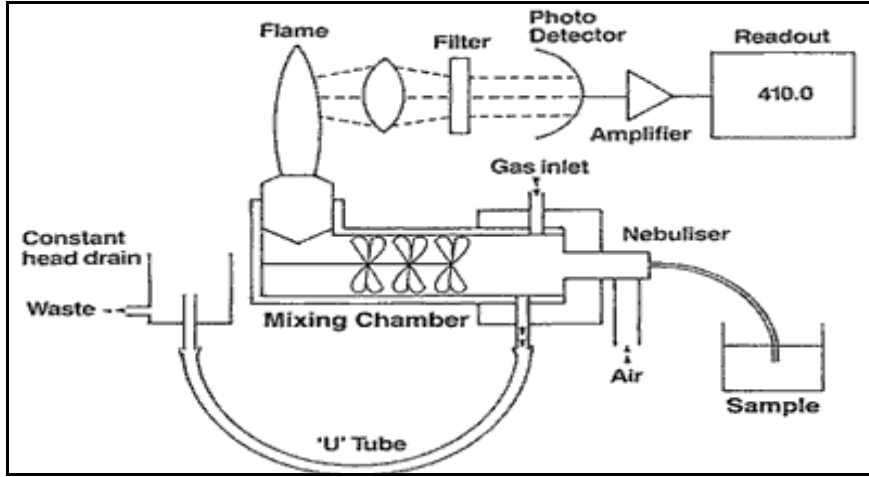
Alev fotometresi (flame fotometre) ile analiz için, alev üzerine çözelti çok küçük damlacıklar halinde (sis şeklinde) püskürtülür. Alevin ısı etkisiyle, çözeltildeki madde atomlarının elektronları uyarılır ve bu şekilde daha üst bir enerji seviyesine çıkmış olan kararsız elektronlar daha sonra eski enerji düzeylerine dönerken aradaki enerji farkını ışık olarak dışarı salarlar. Bu ışık, çözeltildeki madde konsantrasyonuyla orantılıdır ve alev fotometresinde ölçülür. Rutin laboratuarlarda bu metot, Na, K tayininde kullanılır.

Alev fotometresinde alev elde etmek için yakıt olarak genelde metan, bütan, propan, asetilen gibi gazlar kullanılır. Alevde atomların uyarılması sonucu lityum kırmızı, sodyum sarı, potasyum menekşe renk verir.

Alev emisyon spektroskopisinde karşılaşılan engellemeler, atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde karşılaşılan engellemelerin aynısıdır. Spektral engellemelerin önüne geçmek için iç standart yöntemi kullanılır. Böle cihazlarda iç standart olarak genelde lityum kullanılır. Bu amaçla hem standartların hem de örneklerin içine aynı miktarda lityum konulur.

Böylece alev sıcaklığı, zemin ışınması, yakıt akış hızı gibi analitik değişkenler etkisi en aza indirilmiş olur. Bunun için numunede lityumun olmadığı kesin olarak bilinmelidir.

Alev fotometrelerinin en önemli özelliklerinden biri de aynı zamanda birden fazla element tayinine imkân verebiliyor olmalarıdır. Bir alev fotometresinin temel kısımları şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7 Alev fotometresinin Temel Kısımları [20]

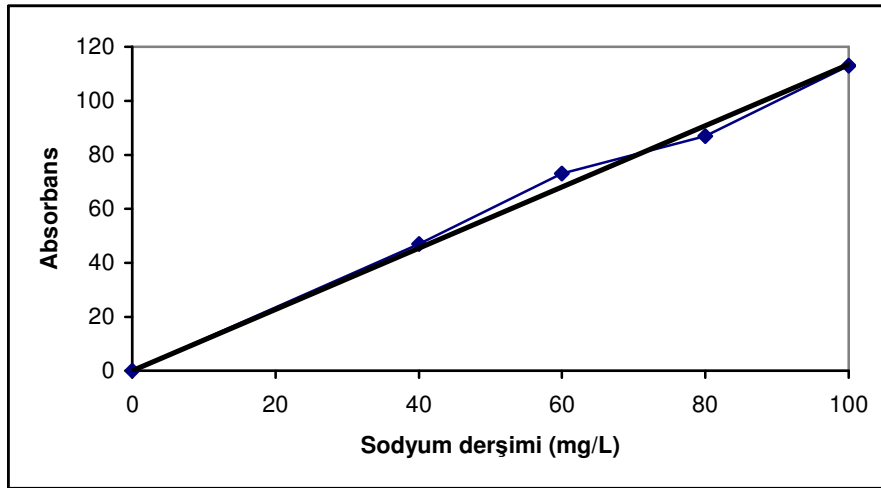
BÖLÜM 5

ESER ELEMENT ANALİZİ DENEYLERİ

5.1. MAKRO DÜZEY ANALİZLER

5.1.1. Atık Su Örneklerinde Sodyum Tayini

Analizi yapılan atık su örneklerinde; girişim yapabilecek elementlerin miktarlarının tayini için bir dizi çalışma yapıldı. Örneklerdeki sodyum iyonunun tayini alev fotometresi ile yapıldı. Bu amaçla $NaNO_3$ (Merck) tuzundan yararlanılarak önce 1000 ppm lik stok sodyum çözeltisi daha sonra da seri seyreltme ile 40, 60, 80 ve 100 ppm lik kalibrasyon standartları hazırlandı. Alev fotometresiyle yapılan ölçüm sonuçları Şekil 5.1'deki gibidir.



Şekil 5.1 . Sodyum için Kalibrasyon Grafiği

Örneklerde bulunan sodyum iyonu miktarı, alev fotometresi ile tayin edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

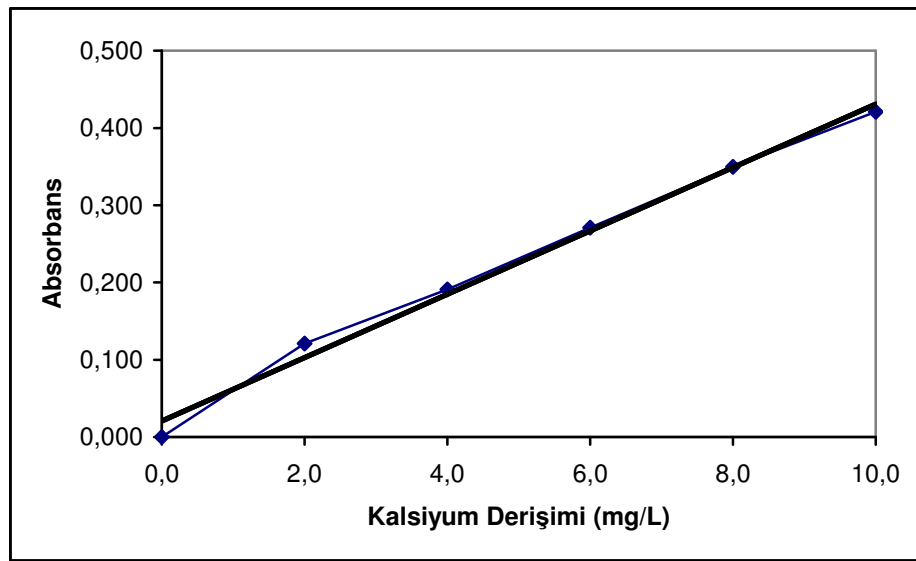
Çizelge 5.1. Örneklerdeki Sodyum Miktarları

Örnek No	Sodyum derişimi (mg/L)	Örnek No	Sodyum derişimi (mg/L)	Örnek No	Sodyum derişimi (mg/L)
1	83,0	5	72,0	9	59,0
2	81,0	6	63,0	10	61,0
3	71,0	7	63,0	11	56,0
4	74,0	8	61,0	12	64,0

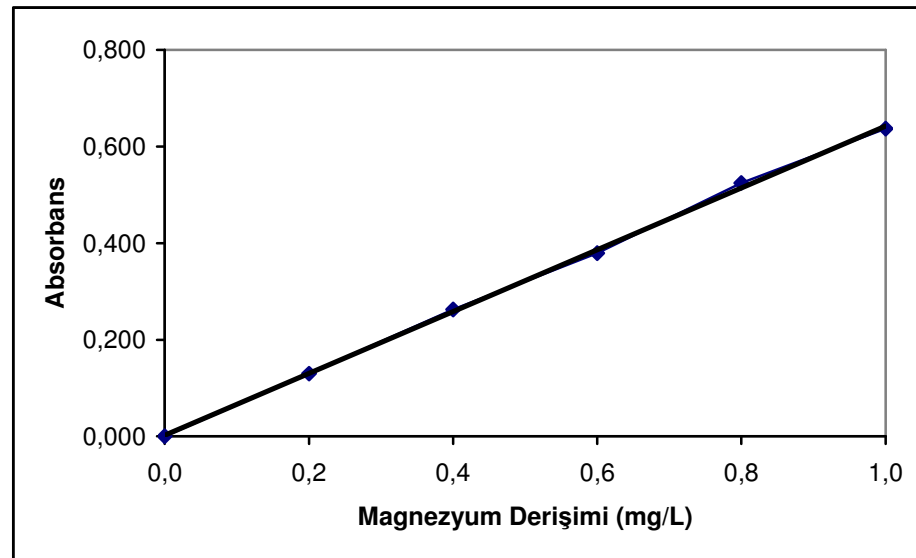
5.1.2.Örneklerde Kalsiyum ve Magnezyum Tayini

Analizi yapılacak atık su örneklerinde kalsiyum ve magnezyum iyonlarının tayini FAAS ile yapılmıştır. Örneklerdeki kalsiyum ve magnezyum derişimi kalibrasyon aralıklarının üstünde olduğu için örnekler uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra analizlendi.

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) ve $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck) katıları yardımıyla 1000 ppm'lik stok Mg^{2+} ve Ca^{2+} çözeltileri hazırlandı. Seri seyreltmelerle hazırlanan kalibrasyon standartları ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.2'de ve Şekil 5.3'de görülmektedir.



Şekil 5.2. Kalsiyum için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 5.3 . Magnezyum için Kalibrasyon Grafiği

Atık su örneklerinde FAAS ile yapılan kalsiyum ve magnezyum analizleri sonucunda bulunan değerler Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2 Örneklerdeki Kalsiyum ve Magnezyum Miktarları

Örnek No	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Örnek No	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Örnek No	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
1	78,3	12,6	5	58,2	12,7	9	48,7	13,1
2	70,8	11,4	6	61,9	11,7	10	46,5	12,8
3	61,7	12,0	7	64,3	12,2	11	57,8	12,4
4	59,1	11,4	8	64,9	12,1	12	51,2	11,9

5.1.3. Atık Su Örneklerinde Sülfat Tayini

Atık su örneklerinde FAAS ile yapılan analize girişim yapması beklenen bir başka iyon olan sülfat miktarının belirlenmesi için FAAS analizine geçmeden önce örneklerde sülfat analizi yapıldı. Gravimetrik ilkelere göre yapılan sülfat analizinde; örnekteki sülfat iyonları hafif asidik ortamda BaCl₂.2H₂O ile BaSO_{4(k)} halinde çöktürüldükten sonra oluşan çökelek sabit tartıma getirilmiş ve tartılan BaSO_{4(k)} kütlesinden yola çıkılarak örneklerdeki sülfat miktarları hesaplanmıştır.

Buna göre analizi yapılan örneklerdeki sülfat iyonu (SO₄²⁻) miktarları Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Atık Su Örneklerindeki Sülfat Miktarları

Örnek No	SO ₄ ²⁻ Derişimi (mg/L)	Örnek No	SO ₄ ²⁻ Derişimi (mg/L)	Örnek No	SO ₄ ²⁻ Derişimi (mg/L)
1	57,6	5	51,6	9	49,0
2	40,5	6	37,3	10	51,0
3	51,6	7	53,0	11	56,0
4	42,4	8	41,0	12	34,0

5.2.ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN HAZIRLIK

Atık su örneklerindeki eser metal iyonlarının tayini, MIBK/ NaDDTC kombinasyonu ile zenginleştirildikten sonra (ayırma hunisi yardımıyla) ve HNO₃ ile sulu faza geri ekstraksiyon işleminden sonra, Ati-Unicam 929 model atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı[21]. Tayin edilen her bir elemente ait aletsel değişkenler Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 . Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba akımı (A)	Yakıt Akışı (l/dk)
Pb	217,0	0,5	10,0	1,2
Cd	228,8	0,5	5,0	1,1
Cu	324,8	0,5	3,8	1,2
Ni	232,0	0,2	4,0	0,9
Zn	213,9	0,5	7,5	1,0

AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon doğrusu yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon işlemi için kullanılan standart çözeltiler, 1000 ppm lik stok çözeltilerden seri seyreltmeler sonucu elde edilmiştir. Analiz edilen her bir elemente ait korelasyon katsayıları genellikle 0,997-1,000 arasında değişmektedir.

5.2.1.Kimyasal Maddeler ve Stok çözeltiler

Çalışmada kullanılan tüm çözeltiler ilgili elementlerin analitik saflıktaki Merck tuzlarından çift distile su kullanılarak hazırlandı.

Tayin edilecek eser elementlere ait 1000 ppm lik stok çözeltiler hazırlandıktan sonra, kalibrasyon grafikleri ve diğer işlemlerde kullanılacak standartlar seri seyreltmeler sonucunda hazırlandı.

5.2.2.Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanmaları

NaDDTC Çözeltisi (%1) : Eser metal iyonlarıyla şelat oluşturmak üzere analitik saflıktaki NaDDTC katısından gerekli miktar alındıktan sonra damıtık su ile çözüldü. Çözünmeyen kısımları çözmek için hacmi tamamlanmadan önce 3 mL MIBK ile ekstrakte edildi. MIBK fazı atıldıktan sonra hacmi saf suyla tamamlandı. Işıktan etkilenip bozulmaması için koyu renkli şişede saklandı.

pH 6 Tampon Çözeltisi: 59,99 g NH_4CH_3COO (Merck) ve 2,5 mL CH_3COOH (Merck % 100) in 500 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.

5.2.3.Su Örneklerinin Toplanması ve Saklanması

Analizi yapılacak atık su örnekleri, Malatya atık su artıma tesisinden alındı. Örneklerin olabildiğince geneli temsil edebilmesi için 24 saatlik kompozit numunelerle çalışıldı. Örnekler tesisin giriş ve çıkış yapısında bulunan numune alma cihazlarından alındı. Numune alma cihazları önceden her 20 dk'da bir 100'er mL örnek alacak şekilde ayarlandıktan sonra ertesi gün alınan örnekler laboratuara getirildi. Laboratuara getirilen örnekler önce % 2 HNO₃ içerecek şekilde asitlendirildikten sonra 0,45 µm'lik membran filtreden süzöldü. Daha sonra analize kadar soğuk ve karanlık bir ortamda saklandı.

5.3. ATIK SU ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT ANALİZİ

Analizi yapılacak atık su örneklerindeki eser element derişimi doğrudan tayin edilebilecek düzeyde olmadığı için ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilerek tayin edildi. Yapılan zenginleştirme işlemi ile hem metaller zenginleşerek AAS yönteminin tayin sınırları içerisine gelirken hem de atık su ortamının matriks etkisinden önemli ölçüde uzaklaşmış olurlar. Yapılan zenginleştirme işleminde çözücü olarak metil izobütil keton (MIBK) , kompleksleştirici ligand olarak da sodyumdietilditiyo karbamat (NaDDTC) kullanıldı[29].

Atık su örneklerinin pH'sı asetat tamponu ile ayarlandıktan sonra, kompleksleştirici reaktif ve çözücü MIBK eklendikten sonra ayırma hunisi yardımıyla 10 dk süreyle çalkalanarak ekstraksiyona tabi tutuldu. Organik faza alınan eser elementler % 20 lik HNO₃ kullanarak 2 basamakta tekrar sulu faza alındı ve AAS için tayine hazır hale getirildi.

5.3.1.Çözücü Ekstraksiyonu ve MIBK/ NaDDTC ile Deriştirme

Eser element analizinde zenginleştirme yöntemi olarak kullanılan MIBK/ NaDDTC ekstraksiyon sisteminin optimizasyonu ile ilgili çalışmalar yapıldı. Zenginleştirme yöntemi üzerine ortam pH'sının, Ca²⁺ ,Mg²⁺ ,SO₄²⁻ , Na⁺ gibi iyonların tek başlarına ve birlikte olduğu durumların etkisini görmek için çalışmalar yapıldı. Asetat tamponu ile tamponlanan 200 mL lik model çözeltilerdeki eser elementlerin NaDDTC ile dietilditiyo karbamat kompleksleri oluşturuldu. Model çözeltiler 15 mL MIBK ile ekstrakte edilerek tek basamakta organik faza alındı. Daha sonra yırma hunisinde kalan

organik faz üzerine % 20 lik HNO₃ çözeltilisi eklenerek (6+4 mL) iki basamakta tekrar sulu faza ekstrakte edildi. Elde edilen örnekler FAAS ile tayin edildi.

Optimizasyon çalışmalarında kullanılacak model çözeltiler, 10 mL son hacimde Zn için 1 µg/mL, Pb için µg/mL, Cu için µg/mL, Cd için 0,8 µg/mL ve Ni için 1,5 µg/mL, Co için 1,0 µg/mL, Fe için 2,0 µg/mL, Mn için 1,0 µg/mL ve Hg için 1,0 µg/mL olacak şekilde ilgili elementlerin 100 ppm lik çözeltilerinden gerekli hacimlerde alınarak hazırlandı.

5.3.2.pH Etkisi:

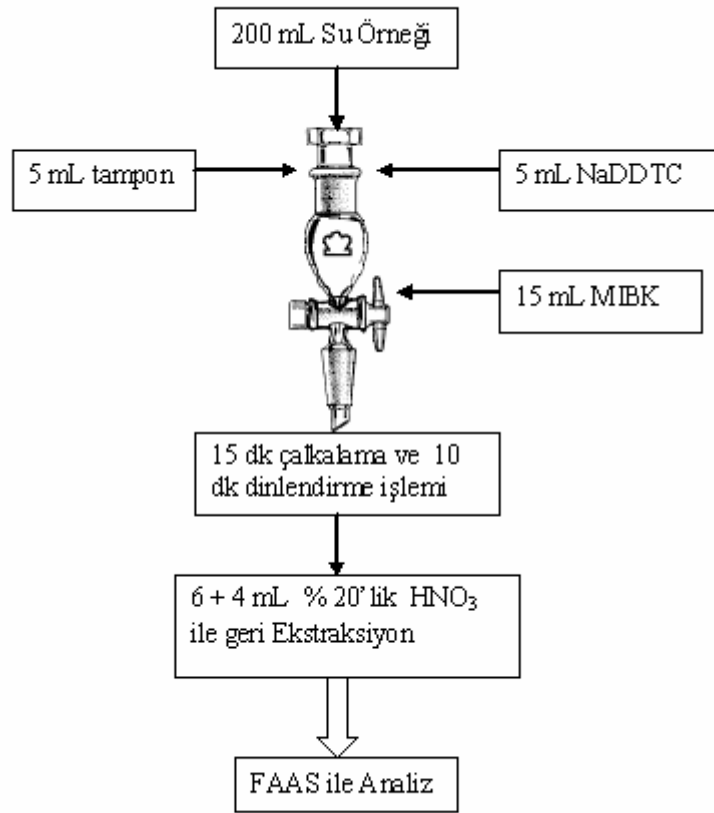
Analizi yapılan eser elementlerin (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn) tayininin ortam pH sıندان nasıl etkilendiğini görmek için farklı pH larda tamponlar yardımıyla bir dizi çalışma yapılmıştır. Ortam pH sı hem başlangıçtaki kompleksleşme tepkimesinin ne derece gerçekleştiği hem de ekstraksiyon veriminin bundan nasıl etkilendiği açısından önemli bir parametredir. Bu amaçla pH'ı 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 olan bir dizi tampon çözeltiden yararlanılmıştır.

5.3.2.1.Kullanılan Tampon Çözeltiler

- pH 3 Tamponu: 0,770 g NH₄CH₃COO (Merck) ve 28,0 mL CH₃COOH (Merck % 100) in 500 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.
- pH 4 Tamponu: 43,12 g NH₄CH₃COO (Merck) ve 144 mL CH₃COOH (Merck % 100) in 250 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.
- pH 5 tamponu: 82,859 g NH₄CH₃COO (Merck) ve 32,59 mL CH₃COOH (Merck % 100) in 500 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.
- pH 6 tamponu: 59,99 g NH₄CH₃COO (Merck) ve 2,5 mL CH₃COOH (Merck % 100) in 500 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.
- pH 7 Tamponu: 69,42 g Na₂HPO₄·2H₂O (Merck) ve 82,99 g KH₂PO₄ ün suda çözülerek 500 ml ye tamamlanmasıyla hazırlanır.
- pH 8 Tamponu: 4 mL NH₃ (Merck) ve 53,5 g NH₄Cl suda çözülerek hacmi 500 ml ye tamamlanır.
- pH 10 Tamponu: 143 mL NH₃ (Merck) ve 17,5 g NH₄Cl suda çözülerek hacmi 250 ml ye tamamlanır.

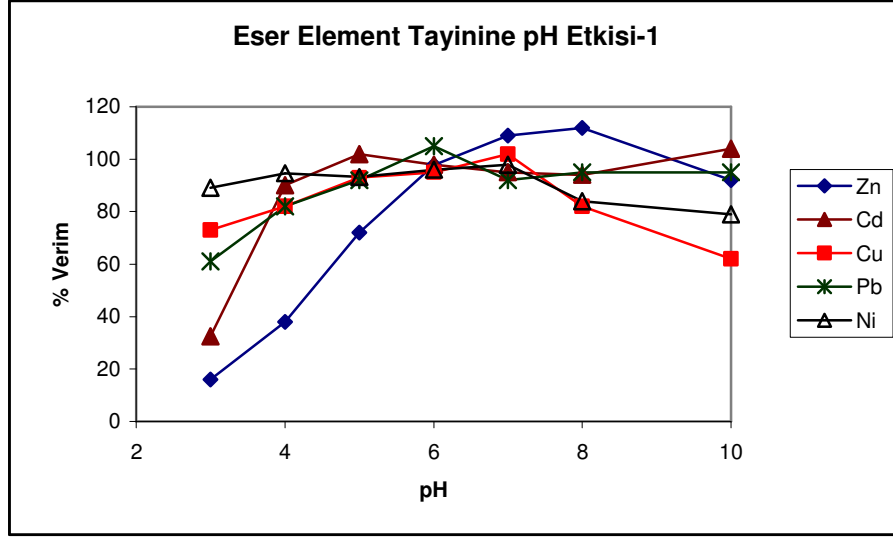
pH çalışmasında kullanılmak üzere hazırlanan model çözeltinin ve bakır (Cu) derişimi $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$, çinko derişimi (Zn) $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$, kurşun (Pb) derişimi $1,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$, nikel (Ni) derişimi $1,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$, kadmiyum (Cd) derişimi $0,8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, Co için $1,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$, Fe için $2,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$, Mn için $1,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ve Hg için $1,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ dir. Model çözelti ilgili elementlerin 100 ppm lik çözeltilerinden uygun hacimlerde alınarak hazırlanmıştır.

Örneklere uygulanacak zenginleştirme yöntemi 200 ml lik model çözeltilere uygulanmış ve zenginleştirilen model çözeltiler AAS ile analizlenmiştir. Zenginleştirme işlemine ait akış şeması Şekil 5.4'de görülmektedir.

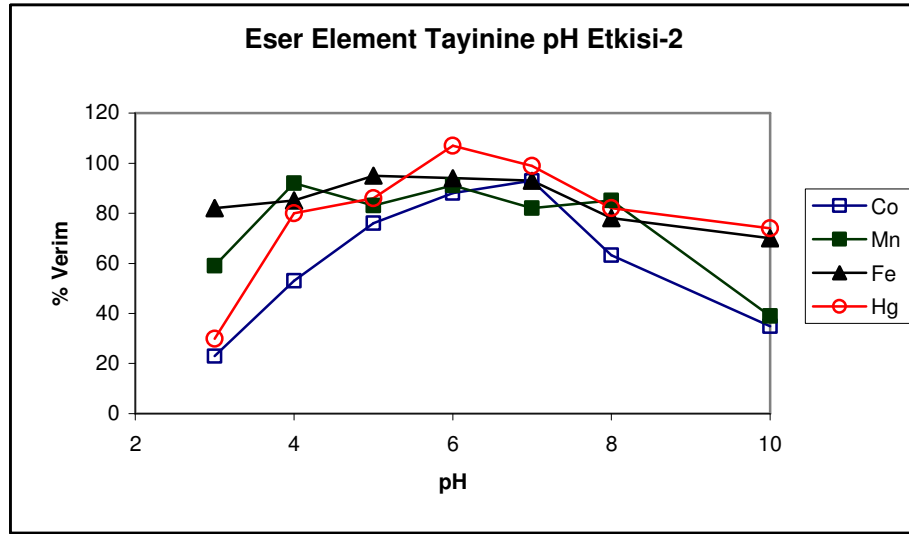


Şekil 5.4 . Analiz şeması

Yukarıdaki şemaya göre farklı pH larda zenginleştirmeye tabi tutulan model çözeltilerin % geri kazanım verimlerini gösteren grafik Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'de görülmektedir. Element sayısı fazla olduğundan karışıklık olmasın diye grafikler iki grupta verilmiştir.



Şekil 5.5. Geri Kazanım Verimine pH Etkisi-1



Şekil 5.6. Geri Kazanım Verimine pH Etkisi-2

Yapılan çalışma sonucunda pH 6 da çalışıldığında eser elementlerin % geri kazanım verimlerinin birbirine daha yakın olduğu ve bu bölgedeki ölçümlerin daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bundan sonra yapılacak matriks girişimi çalışmalarında ve örnek analizlerinde uygun değer pH olarak pH 6 kullanılacaktır.

5.3.3.Eser Elementlerin Tayinine Atık Suda Bulunan Türlerin Girişim Etkisi:

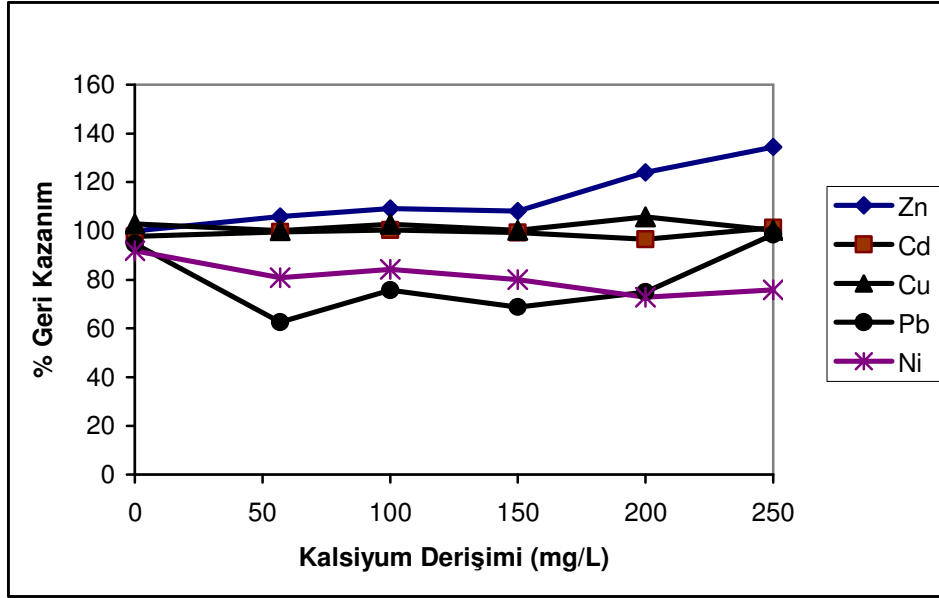
Analizi yapılacak eser elementlerin tayinine ortamda bulunan iyonların etkilerini görmek için bir dizi çalışma yapıldı. Bu çalışma da önce her bir iyonun tek başına bulunduğu durum sonra da birlikte buldukları durum dikkate alınarak çalışmıştır.

Analize etkisi çalışılan iyonlar, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} iyonlarıdır. Bu iyonların farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanarak aynı zenginleştirme yöntemini uygulayarak FAAS ile eser elementlerin tayinleri yapılmıştır.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} iyonlarının analitik saflıktaki Merck tuzlarından gerekli miktarlarda tartarak alınmış ve bakır (Cu) derişimi $1 \mu g.mL^{-1}$, çinko derişimi (Zn) $1 \mu g.mL^{-1}$, kurşun (Pb) derişimi $1 \mu g.mL^{-1}$, nikel (Ni) derişimi $1,5 \mu g.mL^{-1}$, kadmiyum (Cd) derişimi $0,8 \mu g.mL^{-1}$, Co için $1,0 \mu g.mL^{-1}$, Fe için $2,0 \mu g.mL^{-1}$, Mn için $1,0 \mu g.mL^{-1}$ ve Hg için $1,0 \mu g.mL^{-1}$ olan model çözeltiler ile çözümlenerek 250 mL tamamlanmıştır. Böylece farklı Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} derişimlerini içeren bir dizi model çözeltiler elde edilmiştir.

5.3.3.1. Eser Element Tayinine Kalsiyum İyonu Etkisi

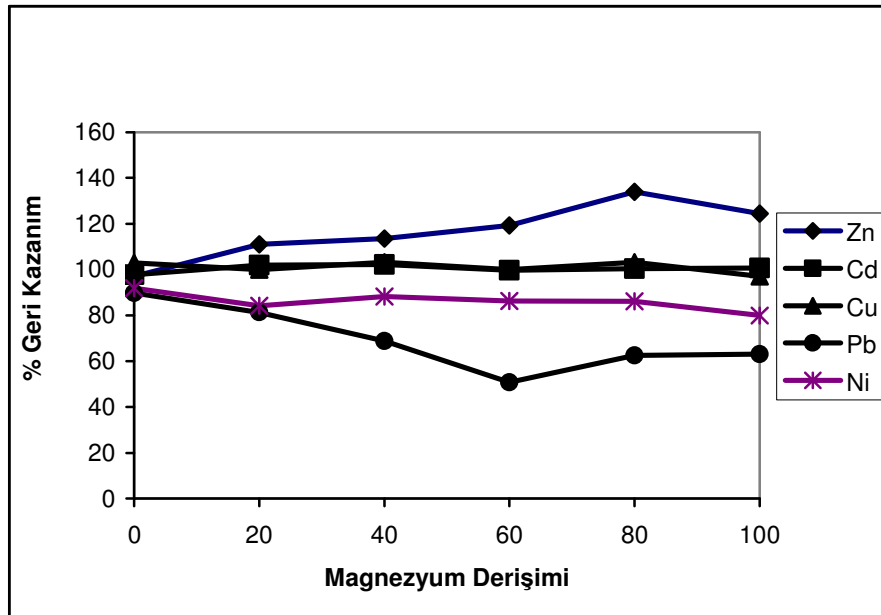
Atık su örneklerinde eser element tayini yapılırken, ortamda bulunan kalsiyum (Ca^{2+}) iyonunun zenginleştirme ve FAAS ile tayin basamağını nasıl etkilediğini görmek üzere bir dizi kalsiyum çözeltileri hazırlanmıştır. Gerekli miktarda $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck) katısının tartıldıktan sonra model çözeltiler ile 250 mL'ye tamamlanmasıyla oluşan bir dizi çözeltiler oluşturuldu. Kalsiyum derişimi 100 ile 500 ppm arasında değişen örneklerin aynı yolla analizinde elde sonuçları Şekil 5.7'deki gibidir.



şekil 5.7. Eser Element Analizine Kalsiyum Etkisi

5.3.3.2. Eser element Tayinine Magnezyum İyonu Etkisi

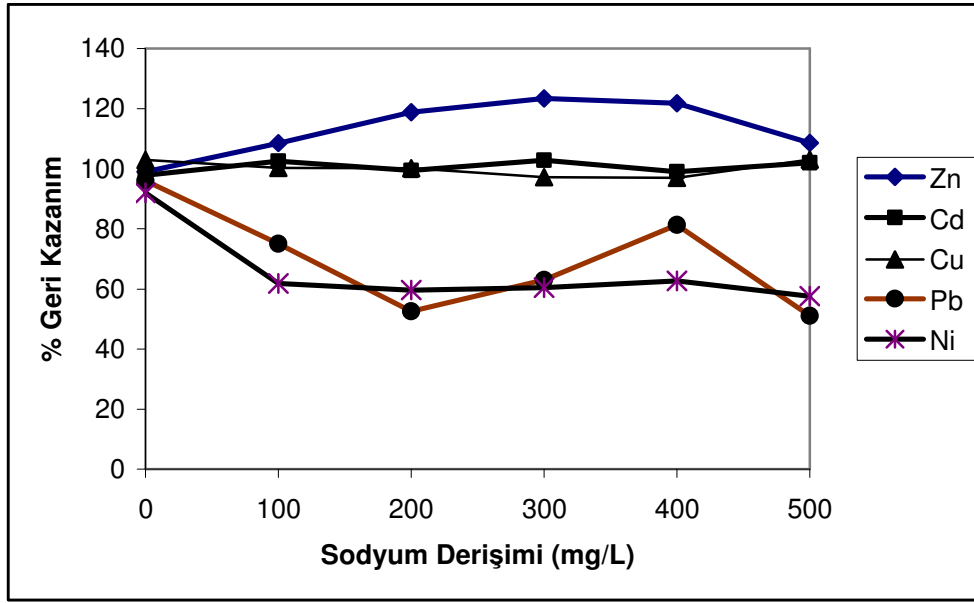
Atık su örneklerinde eser element tayini yapılırken, ortamda bulunan magnezyum (Mg^{2+}) iyonunun zenginleştirme ve FAAS ile tayin basamağını nasıl etkilediğini görmek üzere bir dizi magnezyum çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) katısının tartıldıktan sonra model çözelti ile 250 mL'ye tamamlanmasıyla oluşan bir dizi çözelti oluşturuldu. Magnezyum derişimi 20 ile 100 ppm arasında değişen örneklerin aynı yolla analizinde elde sonuçlar aşağıdaki gibidir.



şekil 5.8. Eser Element Analizine Magnezyum Etkisi

5.3.3.3.Eser Element Tayinine Sodyum İyonu Etkisi

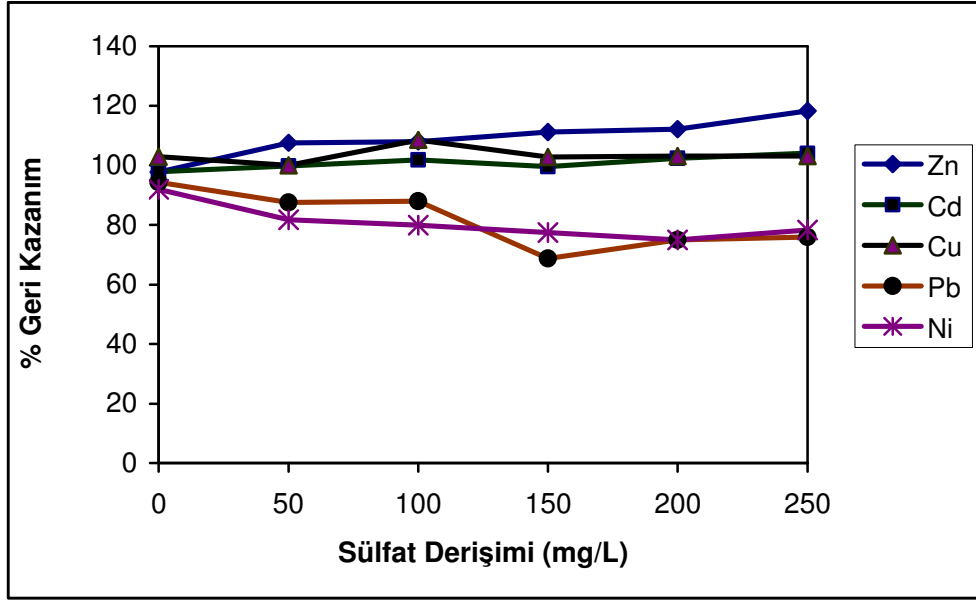
Atık su örneklerinde eser element tayini yapılırken, ortamda bulunan magnezyum (Na^+) iyonunun zenginleştirme ve FAAS ile tayin basamağını nasıl etkilediğini görmek üzere bir dizi sodyum çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda NaNO_3 (Merck) katısının tartıldıktan sonra model çözelti ile 250 mL'ye tamamlanmasıyla oluşan bir dizi çözelti oluşturuldu. Sodyum derişimi 100 ile 500 ppm arasında değişen örneklerin aynı yolla analizinde elde sonuçlar Şekil 5.9'daki gibidir.



Şekil 5.9. Eser Element Analizine Sodyum Etkisi

5.3.3.4.Eser Element Tayinine Sülfat İyonu Etkisi

Atık su örneklerinde eser element tayini yapılırken, ortamda bulunan sülfat (SO_4^{2-}) iyonunun zenginleştirme ve FAAS ile tayin basamağını nasıl etkilediğini görmek üzere bir dizi sülfat çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck) katısının tartıldıktan sonra model çözelti ile 250 mL'ye tamamlanmasıyla oluşan bir dizi çözelti oluşturuldu. Sülfat derişimi 50 ile 250 mg.L^{-1} arasında değişen örneklerin aynı yolla analizinde elde sonuçlar Şekil 5.10'daki gibidir.



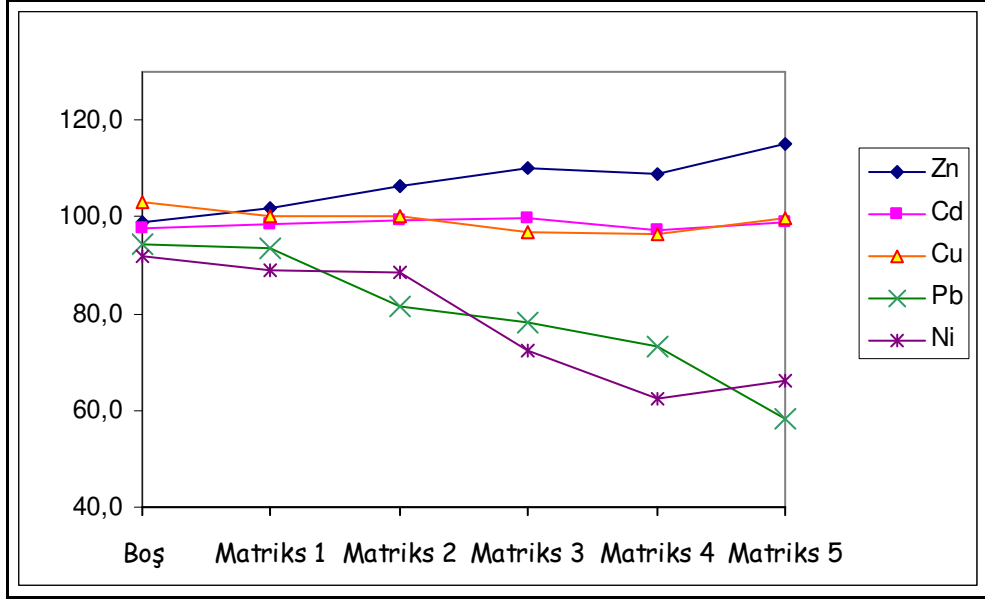
Şekil 5.10. Eser Element Analizine Sülfat İyonu Etkisi

5.3.3.5.Eser Element tayinine Ortak Matriks Etkisi

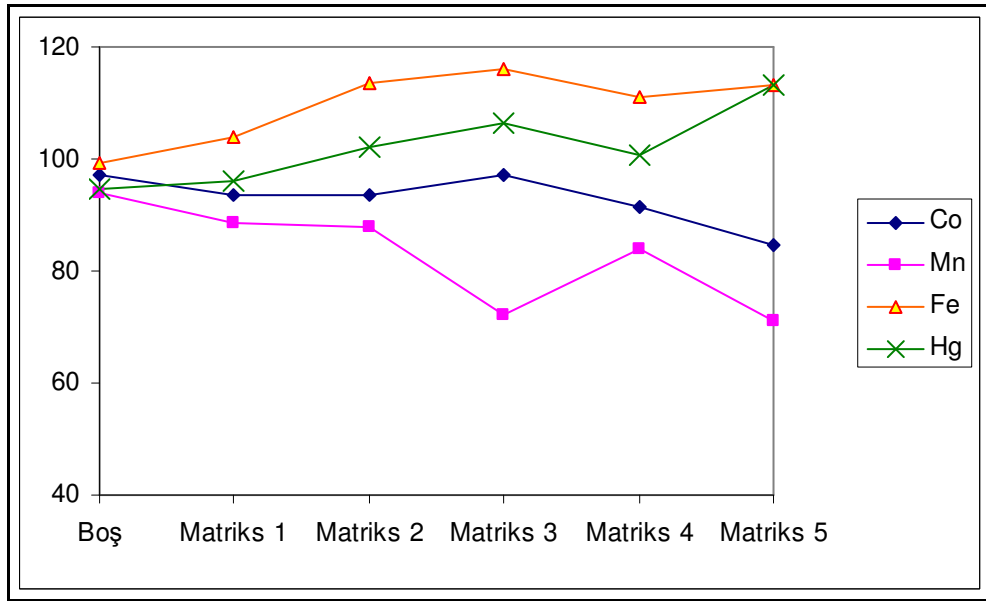
Eser element analizine Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} iyonlarının tek başlarına etkileri incelendikten sonra bunların birlikte oldukları farklı matriks ortamları hazırlandı ve bunların analize etkileri çalışıldı. Hazırlanan 5 farklı matriks ortamının bileşimi aşağıdaki gibidir.

- Matriks 1 : 50 mg/L SO_4^{2-} , 50 mg/L Ca^{2+} , 20 mg/L Mg^{2+} ve 100 mg/L Na^+
- Matriks 2 : 100 mg/L SO_4^{2-} , 100 mg/L Ca^{2+} , 40 mg/L Mg^{2+} ve 200 mg/L Na^+
- Matriks 3 : 150 mg/L SO_4^{2-} , 150 mg/L Ca^{2+} , 60 mg/L Mg^{2+} ve 300 mg/L Na^+
- Matriks 4 : 200 mg/L SO_4^{2-} , 200 mg/L Ca^{2+} , 80 mg/L Mg^{2+} ve 400 mg/L Na^+
- Matriks 5 : 250 mg/L SO_4^{2-} , 250 mg/L Ca^{2+} , 100 mg/L Mg^{2+} ve 500 mg/L Na^+

Yukarıdaki bileşime sahip matriks ortamları, ilgili iyonların katıları tartılarak model çözelti ile 250'şer mL ye tamamlanarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin zenginleştirme ve FAAS ile analizi işlemlerinden sonra elde edilen bulgular Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'deki gibidir.



Şekil 5.10. Eser Element Analizine Ortak Matriks Etkisi-1



Şekil 5.10. Eser Element Analizine Ortak Matriks Etkisi-2

Analizi yapılan elementlerden cıva, soğuk buhar yöntemi ile tayin edilmiştir.

5.4. ATIK SU ÖRNEKLERİNDE GERİ KAZANIM

NaDDTC / MIBK zenginleştirme sisteminin doğrudan atık su örneklerine uygulanabilirliğini araştırmak için atık su arıtma tesisinden alınan örneklere sırasıyla şu işlemler uygulandı. Tesisin giriş ve çıkış yapısından alınan örnekler önce derişik HNO₃ ile asitlendirildikten sonra 0,45 µm lik membran filtrelerden süzöldü. 200 mL su örneği alınarak 5 mL tampon ilavesi ile pH'ı 6 ya ayarlandı. Çalışılan eser elementlerin 100

ppm'lik çözeltilerinden bilinen miktarlarda eklendi. % 1 'lik NaDDTC çözeltilisinden 5 mL ilave edildikten sonra 15 mL MIBK ile 20 dk süreyle ekstraksiyon yapıldı. Fazların ayrılması için 10-15 dk beklendikten sonra % 20'lik HNO₃ çözeltilisinden 6+4 mL hacimlerde eklenerek 2 basamaklı geri ekstraksiyon yapıldı. Asit fazına alınan metal iyonları FAAS ile tayin edildi. Geri kazanım verimi için hesaplama işlemi, aynı örneğin standart çözeltilisi ilavesi yapılmamış sonuçları dikkate alınarak yapıldı.

Tayini yapılan elementlerin geri kazanım verimleri Çizelge 5.5'de görülmektedir.

Çizelge 5.5. Elementlerin Geri Kazanım Verimleri

Element	Örnekte bulunan (mg/L)	Eklene(mg/L)	Ölçülen(mg/L)	% Geri Kazanım
Zn	2,204	1,000	3,034	94,7
Cd	0,098	0,800	0,855	95,2
Cu	0,101	1,000	1,084	98,5
Pb	0,010	1,000	1,044	103,4
Ni	0,105	1,000	1,017	92,0

5.5. ÖRNEK ANALİZLERİ

Atık su örnekleri için optimizasyon çalışmaları ve girişim etkisi çalışmaları tamamlandıktan sonra atık su arıtma tesisinde farklı zamanlarda alınan numunelerin zenginleştirme işleminden sonra FAAS ile analizleri yapılmış Çizelge 5.6'daki sonuçlar elde edilmiştir.

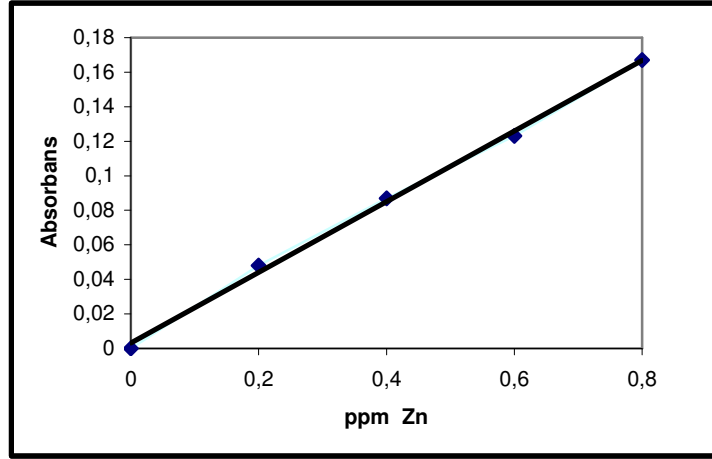
Çizelge 5.6 Örnek Analizi Sonuçları

ELEMENT (µg/ L)	Örnek Alınan Tarihler											
	13.10.2006		16.10.2006		19.10.2006		26.10.2006		30.10.2006		03.11.2006	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Zn	376,3	312,3	188,8	127,5	133,1	160,5	138,9	139,6	141,7	225,5	184,2	144,1
Cd	1,2	1,8	***	***	2,5	1,2	***	0,9	1,5	1,1	2,1	1,7
Cu	17,2	13,3	13,6	10,6	5,6	2,3	7,5	4,2	6,7	13,5	12,4	7,8
Ni	3,9	2,9	1,5	2,8	2,7	1,0	3,5	***	2,0	***	2,4	1,4
Pb	13,2	***	***	16,2	***	***	15,8	16,2	***	***	14,2	12,4
Hg	30,0	6,9	14,3	8,3	26,7	7,9	***	7,5	***	21,8	16,4	7,8
Fe	204,7	43,1	171,8	69,1	54,7	204,4	106,7	146,9	41,9	21,8	85,7	46,5
Co	***	0,7	0,8	1,6	***	***	***	***	***	***	1,8	0,9
Mn	10,1	1,5	7,2	3,5	***	3,8	6,0	14,2	***	14,3	12,1	4,5

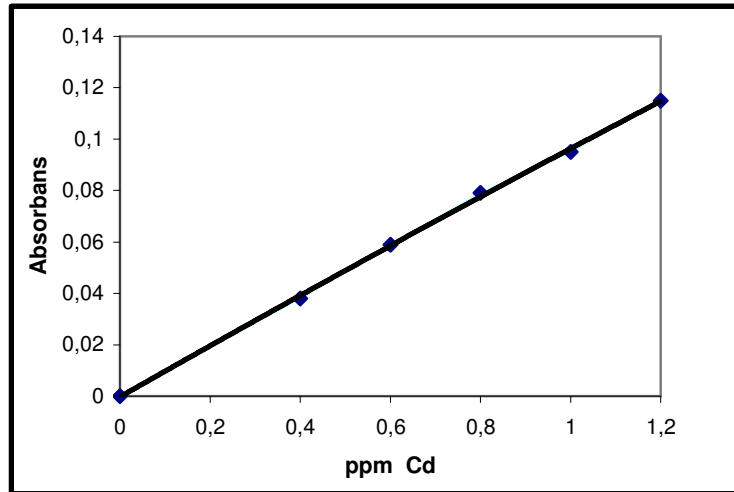
***Belirlenemedi

5.6. ANALİZİ YAPILAN ELEMENTLERE AİT KALİBRASYON DOĞRULARI

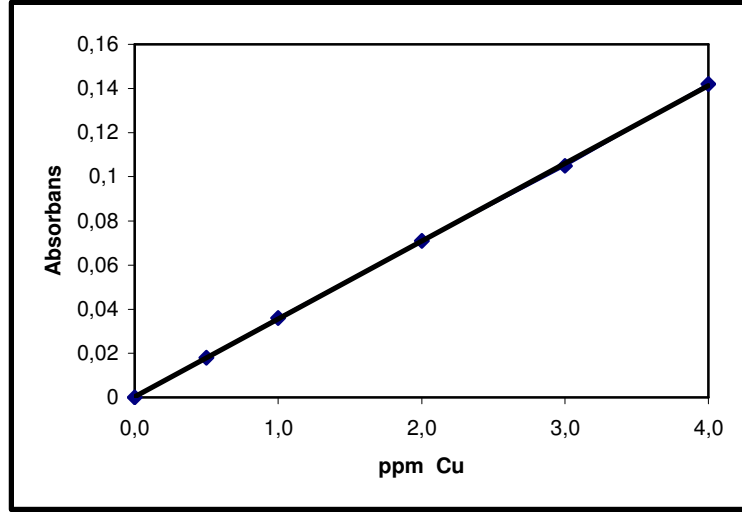
Analizi yapılan eser elementlere ait kalibrasyon doğruları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



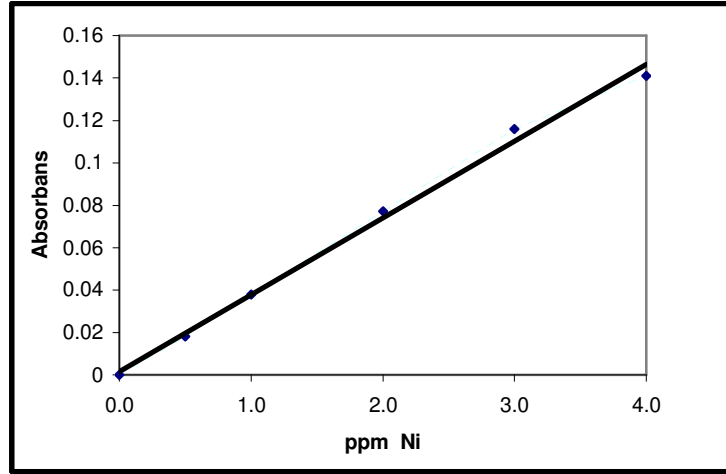
Şekil 5.13 Çinko için Kalibrasyon Grafiği



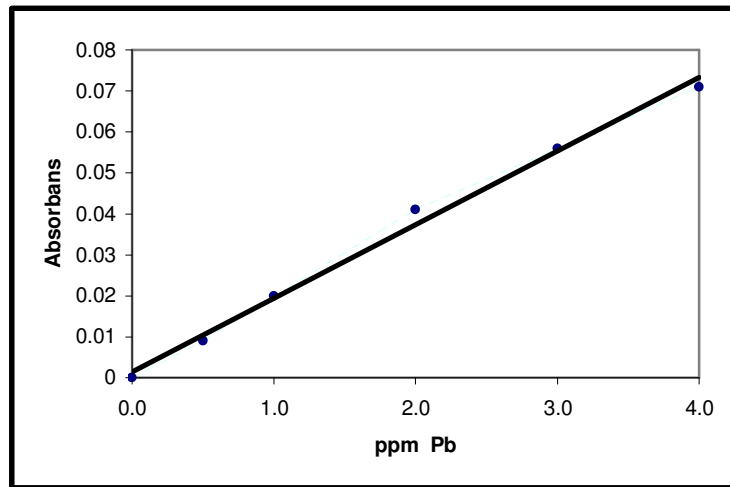
Şekil 5.14 Kadmiyum için Kalibrasyon Grafiği



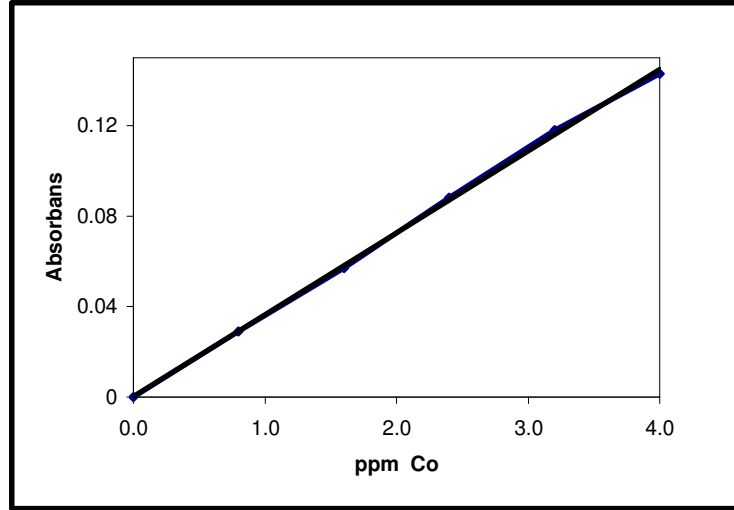
Şekil 5.15 Bakır için Kalibrasyon Grafiği



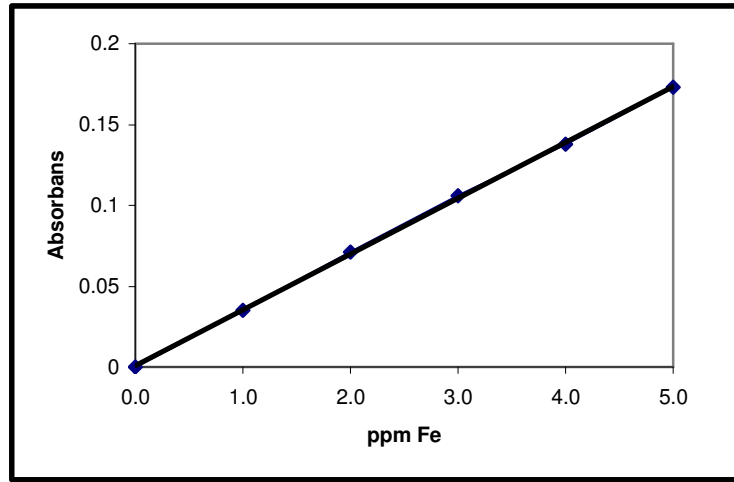
Şekil 5.16 Nikel için Kalibrasyon Grafiği



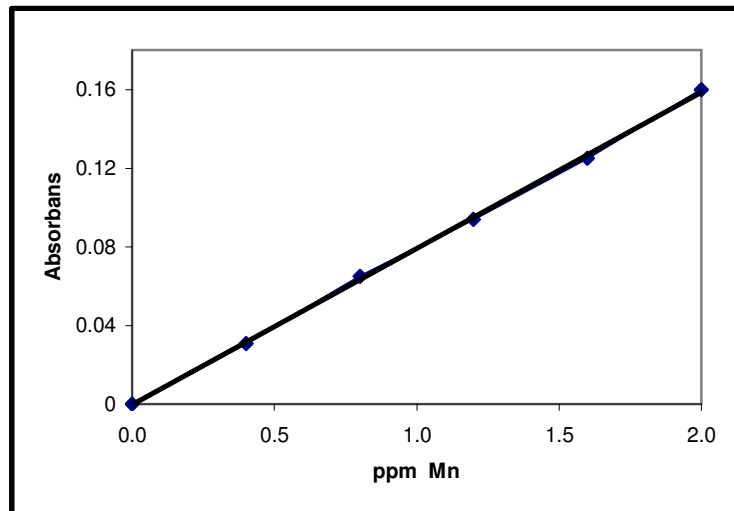
Şekil 5.17 Kurşun için Kalibrasyon Grafiği



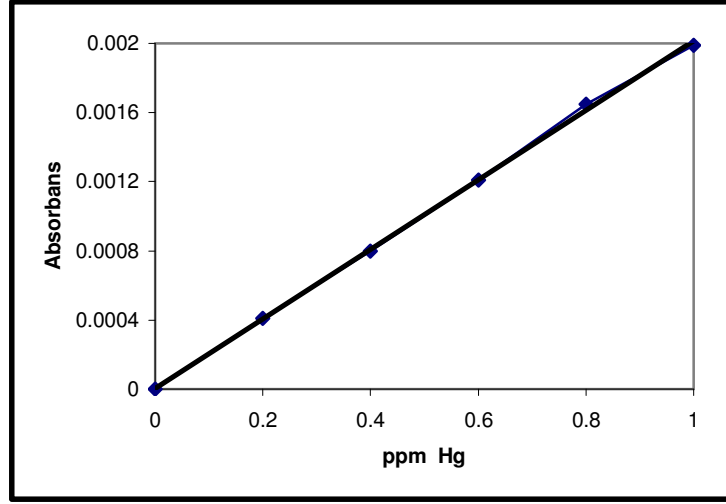
Şekil 5.18 Kobalt için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 5.19 Demir için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 5.20. Manganez için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 5.21. Civa için Kalibrasyon Grafiği

Tayin edilen eser elementlere ait yukarıdaki kalibrasyon grafiklerinden elde edilen regresyon analizi sonuçları (a, b, r ve r^2 istatistiksel parametreleri) aşağıda Çizelge 5.7' de görülmektedir.

Çizelge 5.7 . Kalibrasyon Doğruları için a, b, r ve r^2 Değerleri ($y = bx + a$)

Değişkenler	ELEMENTLER								
	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Co	Fe	Mn	Hg
a	0,0032	0,0000	0,0003	0,0016	0,0013	0,0011	0,0080	0,0002	4×10^{-6}
b	0,2045	0,0959	0,0353	0,0363	0,0180	0,0362	0,0350	0,7940	0,0020
r	0,9988	0,9995	0,9999	0,9975	0,9969	0,9996	0,9998	0,9996	0,9996
r^2	0,9977	0,9991	0,9999	0,9951	0,9940	0,9993	0,9997	0,9995	0,9993

5.7. MIBK / NaDDTC Yönteminin İstatiksel Değerlendirmesi

Eser elementlerin zenginleştirilip analizinde kullanılan MIBK / NaDDTC yöntemi için yapılan istatiksel hesaplamalar bu bölümde ele alınacaktır. Analizi yapılan örneklerin her biri için 5 okuma yapılmış ve aykırı bazı değerlere atılabilirlik testi uygulandıktan sonra kesinliğin bir ölçüsü olarak bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır.

$$\% \text{ BSS} = \frac{s}{X_{\text{ort}}} \cdot 100$$

Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8 'de görülmektedir.

Çizelge 5.8 Elementler için Bağıl Standart Sapma Değerleri

Eser Element	% Bağıl Standart Sapma (N = 5 için)
Zn	2,9
Cd	4,5
Cu	2,3
Ni	3,0
Pb	3,1
Mn	1,2
Co	3,8
Fe	0,8
Hg	1,5

Yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için 20 paralel kör çalışma ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar hesaplanmış ve Çizelge 5.9'daki değerler bulunmuştur.

$$(S_{\text{analit}})_{\text{gözlenebilme sınırı}} = S_{\text{boş}} + 3 S_{\text{boş}}$$

$$C_{\text{gözlenebilen derişim}} = (S_{\text{analit}})_{\text{gözlenebilme sınırı}} / k \text{ (kalibrasyon doğrusunun eğimi)}$$

Çizelge 5.9 Elementler için Gözlenebilme Sınırları

Eser Element	Gözlenebilme Sınırı (µg/mL) (N = 20 için)
Zn	0,040
Cd	0,021
Cu	0,032
Ni	0,045
Pb	0,246

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar toplu olarak aşağıda Çizelge 6.1’de görülmektedir.

Çizelge 6.1 Analiz Sonuçlarının Birlikte Gösterimi

Kirlilik Parametresi	Ortalama Aralık		Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Üst Limit Değeri [4]
	Giriş suyu	Çıkış Suyu	
Sıcaklık (°C)	12–18	16–21	35
pH	7,5–8,1	7,8– 8,2	6,0–9,0
İletkenlik (µS)	650–800	600–770	2000
Askıda Katı Madde (mg/L)	110–200	6–16	30
Kimyasal Oksijen İstemi(mg/L)	150–300	12–28	110
Biyolojik Oksijen İstemi (mg/L)	70–140	5–15	40
Toplam Azot (mg/L)	17–30	4–8	15
Toplam Fosfor (mg/L)	7–13	4–8	4
Bakır (Cu) (µg /L)	7–17	2–8	1000
Çinko (Zn) (µg /L)	150–300	100–250	2000
Kadmiyum (Cd) (µg /L)	1–3	0,9–2,0	100
Kurşun (Pb) (µg /L)	14–16	14–15	500
Nikel (Ni) (µg /L)	2–5	1–3	2000
Demir (Fe) (µg /L)	80–220	40–150	5000
Kobalt (Co) (µg /L)	0–2	0–2	300
Mangan (Mn) (µg /L)	7–15	2–8	500
Civa (Hg) (µg /L)	15–30	5–15	50
Sülfat (mg/L)	60–80	50–80	1500
Sodyum (mg/L)	40–60	30–50	250

6.1 DEĞERLENDİRME ve YORUM

Dünyadaki su kaynaklarının çok az bir miktarının tatlı su olarak kullanılabilirdiği düşünülürse, var olan kaynakları korumanın ne kadar önemli olduğu ortaya çıkar. Su kirliliği en önemli çevre sorunlarından biridir. Özellikle de açık havzaya sahip su kaynaklarının kirlenmesi, oldukça geniş alanları etkileyebilmektedir.

Atık su analizlerinde sürekli izlenen parametrelerin en önemlilerinden biri suyun çözünmeyen partikül yükünü gösteren askıda katı madde(AKM) deneyidir. Atık sulardaki katı partiküller suya hem katı atık girişi ile hem de yağmur sularının yol açtığı yüzey erozyonu ile girerler. Rutin olarak yapılan AKM deneyinin verileri çizelge 3.1’de, bu verilerin yıllık dağılımını gösteren grafik ise şekil 3.5’de görülmektedir. Deneylerin yapıldığı yılda Malatya şehrinin kanalizasyon sistemi ile yağmur suyu tasfiye sistemi ortak olduğu için, yağmurların fazla olduğu bahar aylarında suyla taşınan katı madde miktarı arttığı için AKM değerlerinin de arttığı grafikten açıkça görülmektedir. Ayrıca AKM’deki bu artış rutin yapılan diğer deneylerin sonuçlarına da yansımaktadır.

Atık suların, doğal ortama verilmeden önce mutlaka bir arıtma işleminden geçirilerek çevreye zararsız hale getirilmesi gerekir. Atık suların içerdiği organik kirlilikler suyun bataklaşma (ötrifikasyon) sürecini hızlandırır. Atık sular önemli ölçüde azot ve fosfor içerirler. Biyolojik yaşamın gelişmesi için ihtiyaç duyulan temel elementler karbon, azot ve fosfordur. Bu üç elementten miktarı en az olan ve dolayısıyla doğal yaşamı sınırlayan element fosfordur. Bu yüzden sulara fosfor ne kadar az olursa, o suda mikroorganizmalar gelişmeyeceğinden, su o ölçüde temizdir denilebilir. Atık suların doğal ortama verilmeden önce içerdikleri fosfor miktarının minimuma düşürülmesi gerekir. Aynı şekilde azotta sucul ortamdaki bakteriyel gelişimin önemli besin kaynağıdır. Her iki elemente atık suların doğal ortama verilmeden önce mutlaka giderilmelidir. Bu işlem biyolojik veya kimyasal arıtımla sağlanabilir.

Atık suların niteliğini belirten en önemli organik parametreler; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) , biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) , toplam azot ve toplam fosfordur. Uluslararası çevre mevzuatları, atık sulara özellikle bu parametrelerin belirlenmesini ve düzenli olarak izlenmesini gerektirir. Atık sular; doğal ortama verilmeden önce yukarıdaki parametrelerin sınır değerlerin altında olması gerekir.

Yapılan çalışmada; Malatya evsel atık suyunun, arıtma tesisine giriş ve doğal ortama verildiği noktalardan alınan örnekler bir yıl boyunca analizlenerek, KOİ, BOİ,

toplam azot ve toplam fosfor parametrelerinin aylık ortalamaları hesaplanmış ve yıllık dağılımları çıkarılmıştır. Ayrıca yapılan bu rutin deneyler sırasında pH, sıcaklık ve iletkenlik gibi bazı parametrelerde düzenli olarak izlenmiştir. Sıcaklık ve iletkenlik grafiklerine bakıldığında (Şekil 3.2 ve Şekil 3.4), yaz aylarında sıcaklığın artmasıyla tesise gelen ve tesiste döngü halindeki atık suda buharlaşma nedeniyle tuzluluğun artışı ve bu artışın iletkenliğe yansımaları açıkça görülmektedir.

Elde edilen verilere topluca bakıldığında; bu parametrelerin mevsimsel değişikliği açıkça görülebilir. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı değerlerinin yağışlı aylarda arttığı şekil 3.9 ve şekil 3.10 ' da görülmektedir. Yağışlı günlerde, yağmur suyunun kanalizasyon suyuna karışması ve bu nedenle atık suyun katı madde yükünün artması nedeniyle bu iki parametrede de artış görülmüştür. Ayrıca arıtma tesisinin giriş ve çıkış noktalarından alınan örneklerin BOİ ve KOİ değerleri karşılaştırıldığında, yapılan biyolojik arıtımın oldukça başarılı olduğu söylenebilir. Tesiste kimyasal oksijen ihtiyacı yönünden % 91'lik, biyolojik oksijen ihtiyacı yönünden ise % 93'lük bir giderimin gerçekleştirildiği görülmektedir. Çizelge 6.1 'de arıtma tesisi verileri ile su kirliliği kontrol yönetmeliği limit değerleri arasındaki kıyaslamaya bakıldığında arıtma tesisi çıkış suyunun kirlilik parametreleri yönünden oldukça temiz olduğu görülür.

Toplam azot ve fosfor değerlerinin yıllık değişimlerini gösteren Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' e bakıldığında ise, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde atık suyun azot ve fosfor bakımından zenginleştiği söylenebilir. Bu mevsimlerde tarımsal alanlarda suni gübrelemenin fazla yapıldığı göz önüne alınırsa, atık sudaki azot ve fosfor miktarının artması normal karşılanır. Arıtma tesisi giriş suyunun yıllık ortalama azot değerinin 24.8 mg.L⁻¹, fosfor değerinin 10.1 mg.L⁻¹ ve çıkış suyunda azot değerinin 7.3 mg.L⁻¹, fosfor değerinin 4.2 mg.L⁻¹ olduğu bulunmuştur. Bu verilere göre azot için % 70 'lik, fosfor için ise % 58'lik bir arıtım sağlandığı görülür. Bu değerler sadece biyolojik arıtma yapılan bir tesis için normaldir. Özellikle de fosfor giderimi için gerek duyulduğunda kimyasal arıtım yapılarak arıtma verimi % 90' lara çıkarılabilir. Ancak, çıkış suyunun aranan ölçütleri bu haliyle sağlaması nedeniyle, bu aşamada buna gerek yoktur.

Eser element analizinde; Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, Hg, Mn ve Co gibi çevre kirliliği açısından önemli metallerin analizi yapılmıştır. Bu metallerden Hg haricindekiler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile doğrudan analizlenmiştir. Cıva analizi ise ayrıntıları Şekil 4.6'da görülen soğuk buhar yöntemi AAS ile gerçekleştirilmiştir. Bu metaller atık suda doğrudan analizlenecek düzeyde olmadığından analize geçmeden

önce zenginleştirme işlemine tabii tutulmuştur. Uygulanan zenginleştirme yönteminde, eser elementler önce NaDDTC gibi bir şelatlandırıcı ile bağlanarak daha sonra sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile organik faza alınmıştır. Bu yolla, 200 mL' lik sulu fazdaki eser elementler 10 mL'lik organik faza alınmış ve böylece 20 kat zenginleştirilmiştir.

Atık su örneklerinde eser element analizine geçmeden önce, yapılan zenginleştirme işlemi için bazı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle çalışma pH'sını belirlemek üzere; farklı pH'larda bir seri tampon çözelti yardımıyla zenginleştirme işlemi tekrarlanmış ve zenginleştirme verimlerinin değişimini gösteren Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 elde edilmiştir.

Şekillerde de görüldüğü gibi zenginleştirme işlemi için geri kazanım veriminin en iyi pH: 6'da olduğu görülmektedir. Ortamın asit derişiminin; kompleksleşme tepkimeleri ve dağılma katsayısı üzerine etkileri Bölüm 2'de detaylı olarak anlatılmıştır. Şekil 5.5 ve 5.6'dan da açıkça görüldüğü gibi elementlerden çoğunun geri kazanım verimi pH'dan önemli ölçüde etkilenmektedir. En iyi verimin elde edildiği pH 6 daha sonraki tüm analizlerde çalışma pH'ı olarak alınmıştır.

Zenginleştirme işlemi için yapılan bir diğer önemli optimizasyon çalışması da, zenginleştirme veriminin matriksinden etkisinden nasıl etkilendiğinin belirlenmesidir. Bu amaçla çalışılan türler, atık sularda matriksin ana bileşenleri olan sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sülfat iyonlarıdır. Laboratuarda hazırlanan ve eser elementleri belli miktarlarda içeren bir model çözelti yardımıyla, matriks elementlerinin farklı derişimlerinin zenginleştirme verimi üzerine etkisi çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7, 5.8, 5.9 ve 5.10 ' da görülmektedir. Bu şekillerde sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sülfat iyonlarının zenginleştirme verime üzerine tek tek etkileri görülmektedir. Şekillere bakıldığında Cu ve Cd verimlerinin matriks bileşiminden pek etkilenmediğini ancak, diğer elementlerin pozitif veya negatif yönde etkilendiği görülmüştür. Matriks elementlerinin bireysel etkileri incelendikten sonra, bunların bir arada buldukları durumda analize nasıl etkiyeceklerini görmek üzere beş farklı bileşimde matriks ortamı hazırlandı. Matriks ortamlar hazırlanırken, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sülfat iyonlarının atık sularda bulunabilecekleri derişim aralıkları dikkate alındı. Yapılan çalışma sonucu elde edilen geri kazanım verimleri şekil 5.11 ve 5.12'de görülmektedir. Burada dikkati çeken en önemi olay, matriks bileşenlerinin sahip oldukları pozitif veya negatif etkilerin, bir araya gelerek ortak matriks olarak yansıdığına sonuçları daha olumlu olarak etkiledikleri açıkça görülmektedir.

Eser element analizinde kullanılan MIBK/ NaDDTC yöntemi için optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, zenginleştirme yöntemi atık su örneklerine uygulanarak ağır metal analizleri gerçekleştirildi. . Zenginleştirme işlemi ve eser element analizine geçilmeden önce atık su matrisinin üzerine etkili olan sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sülfat gibi iyonların miktarları ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 de görülmektedir. Bu sonuçlara göre; atık sudaki kalsiyum miktarı 45-75 mg.L⁻¹, sodyum miktarı 55-85 mg.L⁻¹, magnezyum miktarı 10-15 mg/L ve sülfat miktarı ise 40-60 mg/L arasında olduğu görülür.

Atık suda eser element analizine matris etkisi çalışmalarına bakıldığında ; (Şekil 5.6 , Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) atık suda bulunan matris bileşenlerinin miktarlarının geri kazanım verimi üzerine fazla etki göstermeyecek düzeyde olduğu görülür. Matris bileşenlerinin sudaki miktarları, analizi bozacak ölçüde fazla değildir.

Zenginleştirme yönteminin optimizasyonu yapıldıktan sonra, örneklerin ölçülmesine geçilmiş ve Çizelge 5.6'da görülen sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında ölçülen değerlerin çoğunda çıkış suyundaki değer giriş suyundaki değerden daha küçük olduğu görülür. Ancak, atık su tesise girdikten sonra, biyolojik arıtım sürecinde yaklaşık olarak iki gün kaldığı için, giriş ve çıkış suyu örnekleri birebir aynı zamanı temsil etmemektedir. Ama giriş ve çıkış suyunun genel kirlilik yükünün bir göstergesi olarak sonuçlar kıyaslanabilir. Arıtma tesisinde sadece biyolojik arıtım yapılmasına rağmen, hiçbir kimyasal işlem görmeden kısmen ağır metal gideriminin de sağlanmakta olduğu görülmektedir. Bu giderim, hem bakterilerin eser düzeydeki metalleri bir kısmını tüketerek bünyesine alması ve ölen bakteriyle birlikte atık çamur olarak atılmasıyla, hem de yine bakteri bünyesine biyosorpsiyon yoluyla tutunan eser metallerin bakterilerle birlikte tesisten uzaklaştırılmasıyla sağlanmaktadır.

Tayini yapılan elementlere ait kalibrasyon doğruları şekil 5.11-şekil 5.19 arasında görülmektedir. Bu doğrulara ait istatistiksel değişkenler de Çizelge 5.7 de verilmiştir. Bu şekiller ve çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen kalibrasyon doğruları gayet iyi b ve r² değerlerine sahiptir. Bu da ölçümlerdeki tekrarlanırlık ve duyarlılığın iyi olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.8 ve 5.9' da optimize edilen NaDDTC/MIBK yöntemi için kesinlik ve gözlenebilirlik sınırı çalışmaları görülmektedir. Çizelge 5.5 de tayin edilen elementlere ait geri kazanım verimleri görülmektedir. Tüm geri kazanım verimlerinin kantitatif aralıkta olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan, eser elementleri NaDDTC / MIBK yöntemi ile zenginleştirme yöntemi; basit, her laboratuarda uygulanabilecek bir yöntemdir. Ancak

organik çözücü tüketimi biraz fazla olduğu için maliyeti yüksektir. Yine, organik çözücünün ekstraksiyon işlemlerinden sonra atmosfere karışması analizcinin sağlığı açısından, süreklilik gerektiren çalışmalarda dikkat edilmesi gereken bir durumdur.

Yapılan çalışmadaki rutin analizlerin tamamı bir yıl boyunca arıtma tesisi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışılan eser elementlerden Zn , Cd , Pb, Cu ve Ni Cumhuriyet Üniversitesi kimya bölümünde bulunan Unicam marka FAAS cihazı ile , Mn, Co, Hg ve Fe ise İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında ücreti projeden ödenerek yapılmıştır. Mn , Co, Hg ve Fe analizleri ücret karşılığı dışarıda yaptırıldığı için optimizasyon çalışmaları ve istatistiki çalışmaların tamamı bu elementlere uygulanamamış ve sadece önemli olanları yapılmıştır. Diğer elementler ise tüm çalışmalarda kullanılmıştır.

Çizelge 6.1’de Malatya atık suyunda analizi tamamlanan kirlilik parametrelerinin tamamı görülmektedir. Bu çizelgede ayrıca elde edilen analiz sonuçları ile su kirliliği kontrol yönetmeliğinde bulunan limit değerlerin karşılaştırılması mümkündür. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinin kanalizasyon sularının alıcı ortamlara deşarjından önce taşınması gereken niteliklerle ilgili bölümüne bakıldığında tesisten doğal ortama verilen suyun oldukça iyi şartlarda olduğu görülür. Giriş ve çıkış suyu verileri kıyaslandığında oldukça etkin bir arıtmanın sağlandığı açıktır. Tesise gelen atık su evsel kaynaklı olduğu için metal kirlilik düzeyi de oldukça düşüktür. Ayrıca Malatya atık suyunun fazla kirli olmamasının en önemli etkenlerinden biri de, atık suyun tesise gelene kadar çeşitli noktalardan yeraltı suyu ve dere suları ile karışarak seyrelmesidir. Malatya atık suyunun sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sülfat düzeyine bakıldığında; (atık sudaki kalsiyum miktarı 45-75 mg.L⁻¹ , sodyum miktarı 55-85 mg.L⁻¹ , magnezyum miktarı 10-15 mg.L⁻¹ ve sülfat miktarı ise 40-60 mg.L⁻¹) bu parametrelerin düzeyinin genel atık sulara oldukça düşük olduğu görülür. Bunun nedeni de atık suya karışarak seyrelmesine neden olan kaynak ve dere sularının tatlı su kökenli olmasındandır. Bu seyrelme nedeniyle atık suyun kirlilik düzeyi oldukça azalmaktadır.

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilerin gösterdiğine göre, Malatya atık suyunun kirlilik düzeyi genellikle organik kirleticilerden kaynaklanmaktadır. Eser element analizi sonuçlarına göre, metal kirliliği oldukça az düzeyde ve sınır değerlerin çok altındadır. Ayrıca arıtma tesisine gelen atık suyun yapılan biyolojik arıtım sonunda ortalama olarak % 80-90 düzeyinde temizlendiği ve alıcı ortama zararsız olarak verildiği görülmüştür.

KAYNAKLAR :

- [1] N Özdemir, “ Atık Su Örneklerinde Bazı Elementlerin AAS ile Tayini “ Y.Lisans tezi , İnönü Üniversitesi , Malatya , Şubat 1989
- [2] K Pankaj, K Ajai, Amberlite XAD-7 , impregnated with Xylenol Orange a Chelating Collector for Proconcentration of Cd(II), Co (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Fe (II) ions Prior to in their Determination by Flame AAS , March 2000
- [3] MM Figueira, B Volesky, Assessment of interference in Bisorption of a Heavy Metal, Biotechnology and bioengineering, 54 (4), 1997
- [4] Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Çevre Bakanlığı, Resmi Gazete 19919, Nisan 1995
- [5]. TS-1171 , Atık Sular Terim ve Sınıflandırmalar , TSE ,Ankara , Nisan 1995
- [6]. Malatya Atık Su Arıtma Tesisi Genel Bilgiler Kitapçığı , Malatya, 2004
- [7]. J.Minzewski, J chwastowski and R Dybozynski, Separation and Proconcentration Methods inorganic Trace Analysis , Ellis Horward Limited , Chichester , 1986
- [8] D.A.Skoog ,D.M West, F.J Holler, “Fundamentals of Analytical Chemistry”, 700-711 ,Phidelfia , 1992
- [9] A Maehly, L Strömberg , Chemical Criminalistics , Page 30-40 , Newyork , 1981
- [10] Uyan C , Ayırma ve Zenginleştirme , Bölüm 2 , Sivas , 2003
- [11] L.H.J Lojunen , Spectrochemical Analysis by Atomic Absorbtion and emission , 221-225 , Finland , 1991
- [12] A.Mizuike , Enricment TEchniques for inorganic Trace Analysis , Springer-velag , Newyork , 1983
- [13] TS-6291 , Su Kalitesi , Numune alma, Bölüm 14 , Çevresel sudan numune alma ve hazırlamada kalite güvenlik kılavuzu, TSE , Ankara , 1999
- [14] TS-EN 872 , Su Kalitesi , Askıda Katı Madde Tayini , TSE , Ankara , 2005
- [15] TS 2789 ISO 6060 , Su Kalitesi , Kimyasal Oksijen İhtiyacı , Nisan 2000
- [16] TS 4957-2 EN 1899-2 , Su Kalitesi , Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı , TSE , Ankara , 2002
- [17] Cesur H , Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Ders Notları , On Douz Mayıs Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü , Samsun , 200
- [18] Gündüz T, İnrümental Analiz , Gazi Kitabevi , Ankara , 2002
- [19] Enstrümental Analiz , Lisans Ders Notlarım
- [20] Alev Fotometresinin Temel Kısımları , www.reallabware.com/sherwood/flame

- [21] TS-6290 , Su Kalitesi , kobalt ,nikel ,bakır ,çinko , kadmiyum, kurşun Tayini , Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik Metotları , TSE , Ankara , 1989
- [22] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *American Public Health Association*, Newyork.,1995
- [23] Young C.A , Cashin FE, Separation Process Heavy Metals, Ions and Minerals , Misra , TMS ,1995
- [24] Türk Çevre Mevzuatı, Cilt I ve II, Türk Çevre Vakfı Yayını, Ankara 1999
- [25] M. L. Lozano Cerezo, M. L. Fernández Marcos, E. Álvarez Rodríguez, Heavy metals in mine soils amended with sewage sludge , *Land Degradation &Development*, 10(6), 1999
- [26] W. H. Blake, R. P. D. Walsh , M. J. Barnsley , G. Palmer, P. Dyrinda, J. G. James, Heavy metal concentrations during storm events in a rehabilitated industrialized catchment, *Hydrological Processes*, 17(10), 2003
- [27] Prasad S. Kodukula, James W. Patterson, Rao Y. Surampalli , Sorption and precipitation of metals in activated sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, 43(9), 1994.
- [28] Dalma Ö, Demiral A, Balcı A, Determination of Heavy Metals (Cd, Pb) and trace element (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern in Aegean Sea (Turkey) by Atomic Absorption Spectrometry , *Science Direct* , February 2005
- [29] Yangwen Liou, Yong Guo, Shuangming Meng, Feng F, Determination of Trace Heavy Metals in Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Proconcentration with 2,4-dinitrophenyldiazoaminoazobenzene on Amberlite XAD-2, Springer-Verlag, 2006
- [30] Mellah A, Benachour D, The Solvent Extraction of Zinc and Cadmium from phosphoric Acid Solution by di-2-ethyl hexyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluent , *Science Direct* , Algeria , 2006
- [31] Pilor B, Antonio M, Ricardo G, Multivariate Optimization of Solvent Extraction with 1,1,1-trifluoroacetates for the Determination of total and labile Cu and Fe in river Surface water by Flame Atomic Absorption Spectrometry , Spain , 2002
- [32] Maria das Grac,as A. Korn, Jailson B. de Andrade , Djane S. de Jesus Valfredo A. Fabio A.C. Amorim, Anderson S. Souza , Sergio L.C. Ferreira ,Separation and Proconcentration Procedures for the Determination of Lead using Spectrometric Techniques , A Review, *Science Direct* , 2006

ÖZGEÇMİŞ

Halil İbrahim ULUSOY, 15.07.1981 tarihinde Kayseri'nin Develi ilçesi Sarıca köyü'nde doğdu. İlk ve orta öğrenimine aynı köyde devam ettikten sonra, lise öğrenimini 1999'da Develi'de tamamladı. 2000 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak Malatya'ya geldi. 2004 yılında kimya lisans eğitimini tamamlayarak bölüm birinciliği ile mezun oldu. Mezun olduktan bir ay sonra Malatya Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi'nde kimyager olarak çalışmaya başladı. Arıtma Tesisi'nde çalışmaya devam ederken, 2004 Eylül ayında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 Aralık ayında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak işe başladı.

Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Analitik kimya anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.