

223

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU ÖRNEKLERİNDE BAZI ANYON DÜZEYLERİNİN İYON
SEÇİCİ ELEKTROTLAR VE İYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
TAYİNLERİ

F.Zehra KÜÇÜKBAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

1990


İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANESİ

"Oğlum Serkan'a"


"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimüz tarafından KİMYA
Anabilim dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak
kabul edilmiştir.

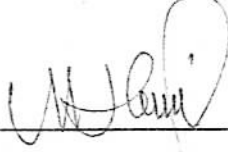
Başkan


Prof. Dr. Şeref GÜÇER

Üye


Prof. Dr. Şeref KUNÇ

Üye


Doç. Dr. Mustafa DEMİR

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım.

.../.../1990

İmza

A.Nihat BOZCUK Prof.Dr.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, içme suları ve doğal sularda bulunabilen muhtemel bazı anyonların; İyon Kromatografisi yardımıyla kantitatif olarak analizi yapılarak, standart yöntemlerle karşılaştırıldı.

İyon Kromatografisi ile; 40 µL gibi çok küçük örnek hacimleri kullanılarak, maksimum 15 dk. gibi kısa bir zaman zarfında, 8 anyon standartı aynı anda diğer standart tekniklere göre; çok daha seçici ve kesin olarak analizlendi.

Su örnekleri ile yapılan çalışmada, Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} anyonlarının kantitatif tayinleri yapıldı. F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} ve I^- anyonları ise suda çok küçük miktarlarda olduğundan görülmediler.

Sonuç olarak; İyon Kromatografisinin diğer klasik metodlara üstünlüğü ve güvenilirliği görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: İyon Kromatografisi, Anyon analizleri, İyon-seçici elektrodlar, Doğal sular, İçme suları.

DETERMINATION OF THE LEVEL SOME ANIONS IN WATER SAMPLES BY
ION-SELECTIVE ELECTRODE AND ION CHROMATOGRAPHY

ABSTRAC:

In this study, some anions which might be found in the drinking and natural waters were quantitatively analyzed by ion chromatography and which were compared with other standard methods.

Eight standard anions were analyzed more selectively and precisely by ion chromatography by using highly small sample volumes of 40 μL within very short time, max. 15 mins.

In this study conducted with water, the qualitative analysis of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were done. However since the amount of F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} and I^- were so small that they were not found in the samples.

In conclusion, Ion Chromatography is superior and more reliable than the other standard methods.

KEYWORDS: Ion Chromatography, Anion Analysis, Ion-selective Electrodes, Natural Waters and Drinking Waters.

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan Sayın Hocam Prof.Dr. Şeref GÜÇER'e sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Doç. Dr. Mustafa DEMİR'e ve Arş.Grv.Yüksel ÖZ-DEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi desteğini gördüğüm eşim Arş.Grv.Hasan KÜÇÜKBAY'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
I. GİRİŞ	1
II. TEORİK KISIM	3
2.1. Su örnekleri ile ilgili Tanımlar	3
2.2. Suların Anorganik İçeriklerinin Halk Sağ- lığı Açısından Önemi	4
2.3. Analitik Terimlerin Tanımı	11
2.3.1. Ortalama ve Ortanca	11
2.3.2. Kesinlik	12
2.3.3. Bağlı Kesinlik	13
2.3.4. Doğruluk	13
2.4. Su örneklerinde Standart Metotlarla Anyon Analiz Yöntemleri	14
2.4.1. Sularda İyodür Tayin Yöntemleri	14
2.4.1.1. Kolorimetrik Yöntemler	14
2.4.1.2. Nişasta-İyod Yöntemleri	16
2.4.1.3. Ekstraksiyon Yöntemleri	17
2.4.1.4. Potansiyometrik Yöntemler	17
2.4.1.5. Titrimetrik Yöntem	18
2.4.2. Sularda Klorür Tayin Yöntemleri	19
2.4.2.1. Arjantimetri Yöntemi	20
2.4.2.2. Merkür Nitrat Yöntemi	21
2.4.2.3. Potansiyometrik Metot	22
2.4.3. Sularda Florür Tayin Yöntemleri	23
2.4.3.1. İyon Seçimli Elektrot ile Potansiyometrik Florür Tayini	26

2.4.3.2. Alizarin Yöntemi	28
2.4.4. Sularda Sülfat Analiz Yöntemleri	29
2.4.4.1. Kalıntının Yakılmasıyla Gravimetrik Yöntem	30
2.4.4.2. Kalıntının Kurutulmasıyla Gravimetrik Yöntem	32
2.2.4.3. Türbidimetrik Yöntem	32
2.4.5. Sularda Bromür Tayin Yöntemleri	32
2.4.6. Sularda Azot (Nitrat) Tayin Yöntemleri	33
2.4.6.1. Spektrofotometrik Yöntem	36
2.4.6.2. Nitrat Elektrot Yöntemi	37
2.4.6.3. Kadmiyum Redüksiyon Yöntemi	38
2.4.6.4. Brucin Yöntemi	38
2.4.6.5. Kromotropik Asit Yöntemi	40
2.4.6.6. Devard Alaşım Redüksiyon Yöntemi	41
2.5. İyon Kromatografisi İle Sularda Anyon Analizleri	42
2.5.1. İyon Kromatografisinin İlkesi	44
2.5.2. İyon Kromatografisinde Kullanılan Dedektörler	48
2.5.3. İyon Kromatografisinde Eluent Seçimi	52
2.5.4. Kondüktometrik IC'de Konsantrasyon Etkisi	56
2.5.6. IC'nin Su Kirliliği Analizlerindeki Uygulamaları	57
2.5.7. IC'nin Endüstriyel Alandaki Uygulamaları	58
2.5.8. IC'nin Kliniksel Alandaki Uygulamaları	59

3.	DENEYSSEL BÖLÜM	60
3.1.	Materyal ve Metot	60
3.1.1.	Stok Anyon çözeltilerinin Hazırlanması	61
3.1.1.1.	Standart çözeltilerin Hazırlanması	62
3.1.4.	Örnek Hazırlama İşlemleri	64
3.2.	Deneysel İşlemler	64
3.2.1.	Nitrat İyon Seçici Elektrodla Yapılan Çalışmalar	64
3.2.2.	İyon Kromatografisi ile Yapılan Çalışmalar	66
3.2.1.1.	Standartlarla Yapılan Çalışmalar	66
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	71
	EK-1	82
	EK-2	84
	EK-3	85
	EK-4	86
5.	KAYNAKLAR	87
	ÖZGEÇMİŞ	90

- Tablo.3.6. Malatya Yağmur suyundaki Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} Miktarlarının İyon Kromatografisi İle Tayini 80
- Tablo.3.7. Karakaya Baraj Gölü suyundaki Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} Miktarlarının İyon Kromatografisi İle Tayini 81

KROMATOGRAMLAR

Kromatogram.3.1. Standart Anyon Karışımlarının Kromatogramı	68
Kromatogram 3.2.a.Çeşme Suyu Kromatogramı	71
Kromatogram.3.2.b.Yağmur Suyu Kromatogramı	72
Kromatogram 3.2.c.Karakaya Baraj Gölü Kromatogramı	73

KISALTMALAR

APHA	American Public Health Association
DCIC	Double Column Ion Chromatography
HPIC	High Performance Ion Chromatography
HPICE	High Performance Ion Chromatography Exclusion
IC	Ion Chromatography
MPIC	Mobile Phase Ion Chromatography
SCIC	Single Column Ion Chromatography

1.GİRİŞ

Su; gerek toplumsal yaşantımızda, gerekse endüstri alanında önemli bir yer tutmaktadır. İnsan ve diğer tüm canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için, havadan sonra gelen en önemli öge sudur. Canlı organizmaların yaşamları için vazgeçilmez bir ihtiyaç olan su, hava ve toprak gibi diğer ekolojik sistemlerle iç içedir.

İçme sularının kimyasal bileşimi; insan sağlığı açısından, yüzey ve yağmur suları ise; toprak, bitki ve diğer canlı organizmalar için önem taşımaktadır.

İçme sularında, temel anorganik bileşenlerin yanında eser düzeyde bileşenlerde bulunmaktadır. Bu bileşenlerin bir çoğu canlı organizmalar için lüzumlu iken, bir çoğuda toksik etki göstermektedir.

Hava kirliliğini oluşturan ve çeşitli kaynaklardan atmosfere ulaşan başta kükürt dioksit olmak üzere azot oksitlerin belli koşullar altında oluşturdukları "asit yağmuru" denilen yağışlardan dolayı bir çok bitki ve canlı organizmalar olumsuz olarak etkilenmektedir. Hava kirliliğinin esasını oluşturan "oksidifikasyon olayı" veya "çevrenin asitleşmesi", bugün Avrupa'nın üzerinde durduğu ve ülke olarak bizide ilgilendiren bir olaydır. Aynı zamanda asit yağmurları, yüzey sularında da asitliği artırarak bu sularda mevcut canlıların tür ve miktarının azalmasında etkili olmaktadır.

İçme, yüzey ve yağmur sularında anorganik parametreler arasında yer alan F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve I^- gibi iyonların konsantrasyonu; kolorimetrik, potansiyometrik, titrimetrik gibi klasik yöntemler kullanılarak tayinleri yapılmaktadır.

Ancak, "iyon kromatografisinin su kimyasındaki uygulamaları incelendiğinde metodun bazı karakteristik özelliklerini analitik kimyacıları cezbediği görülmektedir. Değınilen bu özellikler olarak, enjekte edilen örneğın çok kısa zamanda iyon propilleri hakkında bilgi sunabilmesi, analitik bölgenin geniş bir konsantrasyon aralığında (0,05-200 mg/L) doğrusal olması, eser analizlere imkan tanınması, benzer yapı gösteren NO_2^- , NO_3^- gibi anyonların kolaylıkla farkedirılabilmesi sıralanabilir" (1).

Iyon kromatografik metotla analizler standart metotlarla doğruluklarının karşılaştırılmaları halinde değınilen üstünlükleri kullanılmasını mümkün kılmaktadır.(1)

Çalışmamızda; Malatya ilinin içme, yağmur ve yüzey sularında bulunan; F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve I^- gibi anorganik anyonların, iyon kromatografisiyle tayini için optimum koşullar belirlenmiş olup; 43 içme suyu, 10 yağmur suyu 5 yüzey suyu olmak üzere 58 su örneğinde anyon analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. Su Örnekleri İle İlgili Tanımlar

Kimyasal yönden saf bir suya doğada raslanmaz. Suların içerisinde daima çözünmüş veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar anorganik organik katı sıvı maddeler veya çözünmüş gazlar olabilir. Bu maddelerin cins ve miktarı, suyun kullanma yer ve amacının belirlenmesinde önemli rol oynar.

Sular orijinlerine göre 4 kısma ayrılır:

1. Meteor suları (yağmur ve kar suları)
2. Yeraltı ve kaynak suları
3. Yüzey suları (nehir, göl, baraj ve deniz suları)
4. Maden (mineral) suları

Meteor suları, mevcut sular içinde en saf olanıdır, bununla beraber havada bulunan bütün gazları içerdiği gibi yapısında bazı anorganik ve organik maddeleride bulundurabilir.

Yeraltı suları, bulunduğu veya geçtiği toprak tabakalarını çözmesi sonucunda çok çeşitli çözünmüş maddeleri içerir. Yüzey suları adındanda anlaşılacağı gibi, yüzeylerinin açık olması nedeniyle, özellikle organik yapıda olan kökenli maddeleri almaya yatkındırlar. Buna karşılık, hava ile temas halinde olduklarından karbonat sertlikleri düşüktür.

Maden suları doğal sulara oranla çözünmüş madde miktarı belirli bir sınırı aşmış veya sıcaklık ve radyoaktivitesi doğal sınırı geçmiş olan sulardır.

2.2.Suların Anorganik İçeriklerinin Halk Sağlığı Açısından Önemi

Flor yaşam için en önemli iz elementler arasında sayılmakta olup, Basedew threotoxicose (tireatoksikoz, tiroid hormonunun normalin çok üstünde bulunması, bunun sonucu basedov hastalığı) ve boğaz uru gibi belirli hastalık nedenlerinin besinlerin flor içeriği ile ilgili olduğu bilinmektedir. Fakat bunlardan en önemlisi florun diş hastalıklarında oynadığı roldür. İnsanda flor miktarı çok az olmakla beraber bu florun çoğu kemik dokularında ve dişlerde bulunur. Florun dişin gelişmesinde koruyucu etkisi, bebeklik çağı sırasında ve çocukluk çağının başlangıcı sırasında önemlidir. Çünkü bunlar diş gelişmesi ile aynı zamana raslayan periyodlardır; bununla beraber florun diş çürüklerini koruyucu etkisi yetişkinlik çağında devam eder.

İleri yaşlarda (özellikle, menapozdan sonra kadınlarda) kemik yapısının bir bozukluğu olan osteoporozun meydana gelişine karşı korunmanın yeterli miktarda flor alınmasına bağlı bulunduğu bildirilmiştir.

İçme suyu insanlar için florun başlıca kaynağıdır. 1 mg/L (TS 266) florür içeren sulardan besinsel bakımdan

yeterli florür miktarı sağlanabilir. Belli bir bölgede içme suyunun içinde bu miktardan daha az miktar florür bulunduğu zaman, florürün derişimini uygun bir düzeye çıkarmak amacı ile su sistemine florür(flouridat) katmanın halk sağlığı açısından uygun olduğu kabul edilmektedir. Gerçekten içme sularının litresinde, 1 mg dan az florür bulunan bölgelerdeki insanların dişlerinin çabuk çürüdüğü, litresinde 1 mg ile 1,5 mg arasında florürlü sular bölgesindeki insanların dişlerinin ise daha az çürüdüğü saptanmıştır. İçme suyu litresinde 1,5 mg' dan fazla florür içeren bölge insanların dişleri çabuk çürümezse de dental fluorosis denilen bir hastalık görülmektedir. Bu olgu birçok yerlerde ülkemizde de Isparta' da saptanmıştır. İçme suyu litresindeki florürün 1,5 mg' dan fazlalık derecesine göre, dişler kirlili beyaz, benekli veya lekeli olmaktadır. Fakat bu hastalığın estetik sakıncasından başka bir zararı yoktur. Diş çürümesi ve fluorosis göz önünde tutularak litrede 1.0 ile 1,5 mg arası florür içeren sular fizyolojik olarak uygun sayılmaktadır.

Kemik ve dişlerde flor, flor apatit $3Ca(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ şeklinde bulunur. Günde 4-5 mg' a kadar içme suyu ile alınan florürün sağlığa bir zararı yoktur. Çünkü bu florürün vücut tarafından kullanılmayan bölümü, idrar, ter, solunum ile ve bağırsaklar tarafından dışarı atılır. Ancak günde alınan 6mg' dan fazla florür tehlikeli olmaya başlar. Fazla florür zehir etkisi kalsiyumu çöktürmesinden ileri gelir(2a,2b).

Günde normal olarak yaklaşık 0,5 ile 1,5 mg arası flor alınır ve bunun 0,3-0,4 mg' ı besinlerden, kalanı sudan gelir. Kültür bitkilerin çoğunda kuru madde ilkesine göre 2-20 mg/kg flor bulunur. Yiyeceklerin çoğunun yenen şekilleri ise 0,2-0,3 mg/kg yada daha az florür içerir. Buna karşılık çay ve deniz ürünlerinde çok daha fazla florür bulunur(3).

Yerkabuğunu kaplayan yüzey toprakları iyod düzeyi bakımından farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar kayaların mineral bileşiminden, yağmur ve sellerden, toprakların ekilebilirliğinden ve dünyamızın yaşadığı son buzul döneminden kaynaklanmaktadır.

Dünyamızı kaplayan iyodca zengin yüzey toprakları, yaşanan son buzul çağının ardından daha alçak bölgelere ve denizlere sürüklenmiş, yerkabuğunun özellikle yüksek bölgeleri iyodca daha fakir kristal kayalarla kaplanmıştır. Denize yakın bölgelerde deniz sularının yağmur şeklinde yeryüzüne dönmesiyle bu bölgelerdeki yüzey toprakları iyodca zenginleşebilmiş ancak, denizden uzak ve yüksek bölgelerdeki yüzey toprakları iyod fakirliğinden kurtulamamıştır.

Buzul döneminin global etkisi yanında iyod düzeyindeki diğer bir farklılık nedeni de buzul döneminden önceki orjinal kayaların mineral bileşimleridir. Ayrıca yoğun yağmurlara ve sellere hedef olan bölgelerde yüzey topraklarındaki iyod, bölgesel nehirlerle bu bölgelerden uzaklaşmaktadır. Bunun dışında ekilen alanlarda da iyod tüketil-

mektedir. Bir ürün döneminde bir hektar topraktan 7,5g kadar iyod kaybolabilmektedir.

Yüzey topraklarındaki iyod miktarı, bu topraklardan süzülerek toplanan ve içme suyu olarak kullanılan sulara yansımaktadır.

Ülkemizde de Doğu Anadolu' nun, batı Karadenizin ve Güney Ege'nin bazı kesimlerinde basit endemik guatır hastalığı yaygındır. Malatya ili sınırları içinde Doğanşehir ilçesine bağlı Polat nahiyesinde ve Yeşilyurt ilçesinde endemik guatır tespit edilmiştir.

Guatırın genetik, metabolik ve hormonal etkilerinin yanısıra diyete bağlı iyod eksikliğinden kaynaklanabileceği kabul edildiğinden, bu bölgelerde yaşayan kişilerin iyod girdilerinin saptanması yerinde olacaktır. Et, süt ve deniz ürünleri gibi iyodca zengin diyetlerin eksikliği görülen bu bölgelerde başlıca iyod kaynağının içme suları olduğunu kabul etmek hatalı bir kabul olmayacaktır.

Bu nedenle bu bölgelerin içme sularındaki iyodür miktarlarının duyarlı bir şekilde tayini önem kazanmaktadır. içme sularındaki iyodür miktarının 0,01-20 µg/L düzeyinde bulunduğu öne sürüldüğünden (4) kullanılan yöntemlerin duyarlılıklarının oldukça yüksek olması gerekmektedir.

Klor iyonunun çözünürlüğü fazla olduğundan normal ve atık sularda en fazla bulunan iyonlardan biridir. Kaynak sularıda genellikle klorludur. Normal sularda 1 mg/L' den birkaç 1000 mg/L'ye kadar bu iyona raslamak mümkündür(5). Hücre mekanizmasındaki asit-baz dengesinde, osmatik basınç

lik nitrat değişimi önemli olmamakla beraber, sonbahar mevsiminde ise azaldığı görülmektedir.

İçme sularında nitritin varlığı nitratın varlığından daha tehlikelidir. Nitrit, mide pH'sında kanserojen olarak bilinen nitrozaminleri oluşturduğundan içme sularında kesinlikle istenmeyen bir maddedir (8-9). İçme ve yeraltı sularında; toprak katmanlarının yapısına bağlı olarak $\text{mg/LNO}_2^- \text{-N}$ bulunabilir. Bu değeri NO_2^- biriminden ifade edersek, içme sularındaki miktarın kesinlikle 0,32 mg/L'yi geçmemesi gerekir. Mevsimlere göre NO_2^- değişimleri incelendiğinde, önemli derecede bir fark görülmemesine rağmen yaz ve sonbahar mevsiminde kısmen arttığı, ilkbahar mevsiminde ise azaldığı söylenebilir.

Yağmur sularının kimyasal bileşenlerinin saptanması yönelik, çalışmalar, asit yağmurlarının orman ölümlerine neden olduğunu ifade eden çalışmalar sebebiyle yaygınlaşmış, yüzey sularına antropogen maddeleri taşımasındaki rolünün belirlenmesi ve yeraltı sularındaki düzeylerindeki rolümlerindeki rolleri gibi diğer bakış açıları ile değerlendirilmesi hızlı ve çoklu bileşen analizi yapan metotların geliştirilmesine ihtiyaç göstermişlerdir(10).

Yeryüzünden atmosfere karışan ve geri dönen küllü yıllık miktarının yaklaşık 1200 milyon ton olduğu ve yarısının sülfatlar halinde ekosistemler üzerine düşmesi ve yaklaşık % 7,5 'unun bitki örtüsü tarafından emilimi bilinmektedir(11). Kükürt dioksidin havada kalış süresi 2-5 gün olduğu sülfatların aerosolde 5-8 gün kalab

gözlenmiştir. Gerek gaz fazındaki SO_2 'nin gerekse aerosol-deki sülfatlarının çok uzaklara taşınabilmesi ve yağmurlarla birlikte yeryüzüne inmesi gerçekleşmektedir. Atmosferdeki azot oksitlerinin, klorun ve karbondioksitlerin yağmur suyundaki çözeltileri de asitik karakterdedir ve "asit yağmuru" deyimi, asit oksitlerin ve halojenlerin çözüldüğü pH değeri 5,6'dan daha küçük olan yağmur suları için kullanılmaktadır.(12).

Kirlenmemiş havada oluşan yağmurların pH' ı 5,4-7,05 arasındadır. Yağmur suları havadaki CO_2 ile doymuş iseler, pH ancak o zaman 5,4 olmaktadır (12). Asit yağmurlarının toprak üzerine çok olumsuz etkileri vardır. Faydalı katyonların drenaj suları ile uzaklaşmasına yardımcı olacakları gibi, fitotoksik etki yapan Mn^{2+} , Al^{3+} gibi katyonların serbest kalmasına yol açarak, ürün üzerine kötü etki yapabilirler. Bu durum özellikle asitik topraklarda çok belirgindir. Bazı topraklar, asit yağmurlarına oldukça direnç gösterirler. Bununla birlikte, asit yağmurlarının uzun sürmesi, bu toprakları da olumsuz yönde etkiler.

Hava kirliliği, devletlerin aralarındaki sınırları büyük hızla geçmektedir. Örneğin Doğu Avrupa'nın kirli havası kuzey rüzgarları ile Boğaz, İstanbul ve çevresine gelmektedir. İstanbul boğazı girişinde kış aylarında oluşan sis ve yağmurlar asit özelliği göstermektedir (pH 4,2-4,5) (13). Asit yağışları ve sis, yeşil bitkilerde klorofilin bozulmasına ve sararmalara ve giderek kurumalara sebep olmaktadır.

Asit yağmurların 30 yıllık zaman dilimi zarfında 2000 yılına kadar orman büyümesini %10 azaltacağı ve balıkçılığa da zarar vereceğinden endişe edilmektedir(14).Asit yağmurların insanda kronik bronşit, amfizem ve astıma yol açtığı da belirlenmiştir (15).

2.3.Analitik Terimlerin Tanımı

Kimyacılar genellikle verilen bir örneğin analizini iki ile beş kez arasında tekrarlar.Böylece bir seride tekrarlanan ölçümlerden elde edilen sonuçların tam olarak aynı olmasına ender raslanır; seride bir merkezi " en iyi " değerin seçilmesi zorunludur. Tekrarlama için harcanan ek çaba iki yolla değerlendirilebilir.Birincisi, serinin merkezi değerinin diğer sonuçların herhangi birisinden daha güvenilir olması; ikincisi, sonuçlar arasındaki değişimler seçilen " en iyi " değere bir ölçüde güvenilirlik sağlamasıdır.

Her iki nicelik, ortalama ve ortanca, bir ölçüm dizisi için merkezi değer olarak kullanılabilir.

2.3.1. Ortalama ve ortanca

Ortalama,aritmetik ortalama ve averaj, tekrarlanan ölçümlerden elde edilen sonuçların toplamının dizideki sonuç sayısına bölünmesine verilen eş anlamlı terimlerdir.

Ortanca, bir dizideki değerlerin, sayısal olarak ya-

rısı büyük, yarısı küçük eşit şekilde dağıtıldığında elde edilen orta değerdir. Dizideki ölçümlerin sayısı tek ise ortanca'nın seçimi doğrudan doğruya yapılabilir; ölçüm sayısı çift ise; ortadaki iki değer in ortalaması alınır. İdeal olarak ortalama ve ortanca'nın sayısal değerleri aynı olmalıdır; fakat özellikle dizideki ölçüm sayısının küçük olduğu durumlarda bu koşul sağlanamaz.

2.3.2. Kesinlik

Kesinlik terimi sonuçların tekrarlanabilirliğini tanımlamak için kullanılır. Tamamiyle aynı yolla yapılmış iki veya daha çok ölçümün sayısal değerlerinin uyumsuzlukta olmadığı şeklinde tanımlanabilir. Verilen kesinliğin belirtilmesi için birçok yöntem vardır.

Kesinliğin belirtilmesinde mutlak yöntemler;

Ortalamadan sapma ($X_j - \bar{X}$) kesinliğin açıklanmasında en yaygın yöntemdir ve basitçe, işaret göz önüne alınmadan deneysel değer ile dizinin ortalaması arasındaki sayısal farktır. Verilen virgülden sonra ikinci basamağa dek verilmemesine karşın ortalama sapmayı hesaplarken üçüncü basamağa dek işleme devam edilmesi oldukça önemlidir.

Kesinlik, ortancadan sapma şeklinde de tanımlanabilir.

Bir dizideki en büyük değer ile en küçük değer arasındaki sayısal farka YAYILIM veya ARALIK (RANGE) denir ve kesinliğin diğer bir ölçüsüdür.

Kesinliğin diğer iki ölçüsü standart sapma ve varyansdır.

2.3.3. Bağıl Kesinlik

Buraya kadar kesinliğin tanımında mutlak terimleri gözönüne aldık. Bazen kesinliği, yüzde veya binde kısımlar cinsinden ortalamaya (veya ortancaya) bağımlı almak daha uygun olur. Bu şekilde kesinliğin ifadesine " Bağıl Kesinlik " denir.

2.3.4. Doğruluk

Doğruluk terimi bir ölçümün kabul edilen değerine yakınlığını gösterir ve hata ile ifade edilir. Bu terim ile kesinlik arasındaki temel fark; doğruluk gerçek veya kabul edilen değerle bir karşılaştıırma içerirken, kesinlik tam tersine, bir sonucun aynı yolla elde edilen diğer ölçümlerle karşılaştıırmasını içerir.

Bir ölçümün doğruluğu genellikle mutlak hata ile açıklanır ve şöyle tanımlanır:

$$E = X_i - X_t$$

Mutlak hata E, gözlenen değer X_i ile kabul edilen değer X_t 'nin farkına eşittir. Kabul edilen değerin kendisinde önemli bir belirsizliğin kaynağı olabilir. Sonuç olarak, bir ölçümün hatası için gerçek tahminde bulunmak oldukça güçtür.

reaksiyonunun iyodür ile katalizlenmesine dayanmaktadır. Seryum(IV) iyonunun renginin kaybolduğu sürenin ölçülmesi veya reaksiyon başlangıcından belli bir süre sonundaki indirgenmeden kalan seryum(IV)'ün absorpsiyometrik ölçümü ile dolaylı olarak iyodür tayini yapılabilir.

Katalitik yöntemler değişik şekillerde uygulanabilmektedir. Bunlardan en dikkate değer olan American Public Health Association (APHA), American Water Works Association ve Water Pollution Control Federation tarafından hazırlanan "Standart Metodlar" içinde verilen tutuklanmış katalitik tekniktir. Bu teknikte yukarıda verilen reaksiyon aşırı demir(II) eklenmesiyle durdurulmakta, indirgenmeden kalan Seryum(IV) etkisi ile Demir(II), Demir(III) haline yükseltgenmekte ve tiyosiyanat ilavesiyle kırmızı renkli ferritiyosiyanat kompleksi oluşturulmaktadır. Kompleksin kırmızı renginin şiddeti ile iyodür konsantrasyonu arasında ters bir ilişki vardır. Yukarıdaki reaksiyonun durdurulması Demir(II)'nin yanısıra brucin ile de gerçekleştirilebilmekte ve oksitlenen portakal renkli brusin çözeltisinin absorpsiyometrik ölçümü yapılabilir.

Katalitik yöntemler arasında iyodür yanında katalizlenen arsenöz asit-permanganat reaksiyonu sırasında permanganat çözeltisinin renginin izlenmesi ve iyodür ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonla meydana gelen iyodatın ortama eklenen p-aminofenolü yükseltgemesi sonucu oluşan indamin boyasının şiddetinin ölçülmesi de sayılabilir.

Katalitik-kolorimetrik yöntemlerin doğruluğu, reaksiyon ortamı sıcaklığının ve reaksiyon süresinin kontrolündeki duyarlılık ile doğru orantılıdır. Amonyum sersülfat çözeltisinin renginin tamamen kaybolduğu süresinin tespitinde belirsizlikler ortaya çıkabilmektedir. Rengin belli bir süre sonunda ölçülmesi benimsenirse, reaksiyon hala devam etmekte olduğu için absopsiyometrik ölçümlerdeki duyarlılık oldukça az olacaktır. Bu nedenle tutuklanmış teknikler tercih edilmektedir. APHA tarafından benimsenen standart metod ile 0-14 µg I/L aralığında $\pm 0,3$ µg/L doğrulukla tayinler yapılabildiği belirtilmektedir (17).

2.4.1.2. Nişasta-iyod yöntemleri

Bu yöntemlerde iyodür hafif bazik ortamda permanganat ile iyoda yükseltgenmekte ve aşırı iyodür varlığında oluşan triiyodür-nişasta kompleksinin mavi rengi kolorimetrik olarak ölçülmektedir. Yöntemin duyarlılığı katlama reaksiyonu ile altı kat artırılabilir. İyodür, bromlu su etkisi ile iyoda yükseltgenmekte ve asitik ortamda ilave edilen aşırı iyodür yanında oluşan iyod nişasta ile mavi renkli kompleks vermektedir.

Nişasta-iyod yönteminin duyarlık alt limiti katlama reaksiyonu için 1,17ppb olduğu halde, ortama ilave edilen aşırı iyodürün hava oksijeni veya çözünmüş oksijen ile yükseltgenmesi sonucu, iyodür konsantrasyonu-nişasta kompleksi renginin şiddeti arasındaki lineer ilişki bozul-

makta ve sonuçları şüpheli kılmaktadır.

Dikkatli bir çalışma ile aşırı bromun ve oksijenin etkisi giderilse dahi, kompleks renginin şiddeti zamana bağlı olarak hızla değişmekte olduğu için absopsiyometrik ölçümü zorlaştırmaktadır.

2.4.1.3. Ekstraksiyon yöntemleri

Bu yöntemlerdeki esas, sudaki iyodürü uygun bir yükseltgen ile yükseltgeyerek iyodu, toluen, ksilen, kloroform veya karbontetraklorür gibi bir organik faza ekstrakte etmektir. Organik fazda oluşan menekşe renk, iyodür varlığına işaret etmekte ve kolorimetrik ölçümler mümkün olmaktadır.

Organik faza ekstraksiyon yöntemlerinin duyarlılıkları, nişasta-triiyodür yöntemlerinin duyarlılığından çok daha azdır. Ancak yöntemlerin duyarlılığı ortama alkollü potasyum hidroksit eklenmesi veya katılma reaksiyonu ile artırılabilir.

2.4.1.4. Potansiyometrik yöntemler

Iyodür iyon selektif elektrodu kullanarak yapılan analizlerle sulardaki iyodür miktarı, çalışma eğrisi veya standart katma teknikleri ile belirlenmektedir (18).

Bir başka teknik ise aseton, iyod ve potasyum hidroksit arasındaki reaksiyonda zamana bağlı olarak oluşan

iyodür-selektif elektrod ile izlenmesine dayanır (19).

Iyodür iyon-selektif elektrodlarla gerçekleştirilen analiz yöntemlerinin ölçüm sınırı 7ppb olarak verilmektedir(20). Ancak, bu düzeydeki tayinler için çalışma eğrisinin lineer bölgesi dışına taşıldığından, eğim değişmesi nedeni ile basit standart katma tekniğinin uygulanması hatalı sonuçlara neden olacaktır.

Diğer taraftan düşük konsantrasyon düzeylerinde örnek ve standart çözeltilerin iyonik ve pH tamponlaması çok önem kazanmaktadır. Elektrod yüzeyinin temizliği ve parlaklığında sonuçlar üzerine çok etkili olmaktadır.

Elektrodun kararlı yanıtı ulaşması bir saat kadar bir süre alabilmektedir. Ayrıca, bütün konsantrasyonlarda yapılan ölçümlerin standart sapma değerleri büyüktür.

2.4.1.5. Titrimetrik yöntem

Kalevilendirilmiş 2-10L su örneği ısıtılarak 100ml'ye deriştirilmekte ve potasyum karbonat ilavesi ile kuruluğa kadar buharlaştırılan örnekteki katı madde bu kez su ile çözülmekte ve ortama bromlu su, potasyum iyodür, formik asit ilavelerinden sonra seyreltik tiyo-sülfat çözeltisi ile titre edilmektedir (21).

Titrimetrik yöntemin başlıca dezavantajı büyük örnek hacimlerine büyük ölçüde deriştirmelere ve çok sayıda işleme gereksinim duyulmasıdır. Ancak yöntemin tayin sınırı oldukça yüksektir. Titrimetrik yöntem, Avrupa birli-

ğince kabul edilen yöntemdir.

Yukarıda sayılan yöntemlere girebilecek veya bu yöntemler dışında kalan yöntem ve tekniklere çok sayıda örnek vermek mümkünse de bunların içme sularına doğrudan uygulaması pek söz konusu olmamaktadır.

2.4.2. Sularda klorür tayin yöntemleri(22)

Cl^- iyonu formundaki, klorür su ve atık sudaki en önemli anorganik anyonlardan birisidir. İçilebilir sularda, suyun kimyasal bileşimine bağlı ve değişebilir konsantrasyondaki klorür, tuzluluk testi yapılarak anlaşılır. Bazı sulardaki 250 mg/L klorür içeriği, katyon sodyum olduğundan tuzluluk testleriyle tayin edilebilmektedir. Diğer taraftan, kalsiyum ve magnezyum gibi çok bulunan katyonların varlığında, 1,000 mg/L klorür olduğunda tuzluluk testi yapılamamaktadır.

Atık sulardaki klorür, konsantrasyonu dietlerle alınan sodyum klorürün, sindirim sisteminden değişmeden geçmesi nedeniyle kullanılmamış sulardan daha yüksektir.

Deniz sahili boyunca, kanalizasyon sistemindeki tuzlu suyun bolluğu nedeniyle, klorür yüksek konsantrasyonda olabilmektedir. Yüksek klorür içeriği, bitkiler kadar metalik boru ve yapılarada zarar vermektedir.

Klorür tayini için; standart dört metot vardır. İlk iki metot çoğu yönden benzerdir, seçimdeki tercih maddenin büyüklüğüne bağlıdır.

Arjantimetri metodu, titre edilecek örnekteki 0,15 den 10mg'a kadar klor içeren temiz sulardaki tayinler için uygundur. Civa nitrat metoduyla klorür kolaylıkla tayin edilebilir. Potansiyometrik metot ise, dönüm noktası açıkça görülemeyen bulanık ve renkli örnekler için uygundur. Potansiyometrik metot, Fe^{3+} (klorür konsantrasyonu daha büyük değilse), kromik, fosfat, Fe^{2+} ve diğer ağır metal iyonları içeren örneklerde ön işlemsiz tayinlerde kullanılabilir. Dördüncü metot ise, ferrisiyanür metodu ki rutin analizleri için otomatik şekilde modifiye edilmiş bir tayin yöntemidir.

2.4.2.1. Arjantimetri metodu

Doğal yada zayıf alkali çözeltilerdeki klorürün, kromat indikatörü yanında gümüş klorür ile titrasyonuna dayanır. Gümüş klorür kırmızı renkli gümüş kromat oluşumundan önce kantitatif olarak çöker.

İçilebilir sularda, normal miktarda bulunan maddeler girişim yapmamaktadır. Bromür, iyodür ve siyanür (eşdeğer klorür konsantrasyonu gibi) girişim yapar. Sülfür, tiyosülfat ve sülfid iyonları girişim yapmakla beraber, hidrojen peroksitle etkileştiğinde uzaklaştırılabilmektedir. 25 mg/L den fazla ortofosfat gümüş fosfat şeklinde çökerek girişim yapar. 10 mg/l'den fazla demir dönüm noktasını maskeleyerek girişim yapar.

Distile suda; 241 mg/l klorür, 108 mg/l Ca, 82 mg/l

Mg, 3,1 mg/l K, 19,9 mg/l Na, 1,1 mg/l nitrat N, 0,25 mg/l nitrit N, 259 mg/l sülfat ve 42,5 mg/l toplam alkalilik (NaHCO_3 katılımıyla) içeren sentetik bilinmeyen bir örnek arjantimetrik metotla 41 laboratuvarında analizlenerek bağıl standart sapması % 4,2 ve bağıl hatası %1,7 olarak bulunmuştur.

2.4.2.2. Merkür nitrat metodu

Klorür, çözüner oluşumun zayıfca civa klorüre ayarlanmasından dolayı civa nitratla titre edilebilir. pH 2,3-2,8 aralığında difenilkarbazon indikatörü ile civa iyonlarının aşırısıyla oluşan mor renkli kompleks, titrasyonun dönüm noktasını gösterir. Titrasyondaki hata, pH 2,1-2,8 aralığında da 0,1 pH birimindeki her değişim için kullanılan titrant hacminin % 1'i kadardır. Bir pH metre kullanıldığında, tam pH ayarı mümkün değildir. Çoğu su analizlerinde $\pm 0,1$ pH birimi aralığında tutmak gerekir. Bu nedenle, bu metotta nitrik asit ve difenilkarbazonun spesifik bir karışımı su örneğine eklenerek, çoğu içilebilir sularda olduğu gibi pH $2,5 \pm 0,1$ 'e ayarlanır.

Ksilen siyanol FF alkolik karışımı bir pH indikatörü olarak kullanılarak dönüm noktasının tespitini bir background rengi gibi kolaylaştırır. 10 mg sodyumbikarbonat katılımı, hem kör hem de standartın titrasyonunda 1ml asitik indikatör reaktifi eklendiğinde pH'ın $2,5 \pm 0,1$ olarak kalmasını sağlar. Titrantın gücünün artırılması ve indikatör

karışımının modifiye edilmesiyle genel atık sulardaki yüksek klorür konsantrasyonlarının tayinine olanak sağlanır.

Bromür ve iyodür civa nitratla klorür gibi titre edilir. Kromat, Fe^{3+} ve sülfid iyonları 10mg/l'nin aşırısında olduklarında girişim yaparlar.

241 mg/l klorür, 108 mg/l Ca, 82 mg/l Nitrit N, 259 mg/l sülfat ve 42,5 mg/l toplam alkalilik ($NaHCO_3$ katılımıyla sağlanmış) içeren sentetik bir bilinmeyen örnek civa nitrat metoduyla 10 laboratuvarında analizlenmiş ve bağıl standart sapması %3,3, bağıl hatası % 2,9 olarak bulunmuştur.

2.4.2.3. Potansiyometrik metot

Klorür, bir cam ve gümüş-gümüş klorür elektrod sistemli gümüş nitrat çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonla tayin edilir. Bir elektronik voltmetre, titrasyon süresince iki elektrod arasındaki potansiyeldeki değişmeyi belirlemede kullanılır. Titrasyonun dönüm noktası gümüş nitratın basamak basamak sabit ilavesinde küçük bir oluşumunda voltajdaki en büyük değişmedeki alet okumasıdır.

Iyodür ve bromürde klorür gibi titre edilirler. Ferrisiyanür yüksek sonuca neden olur, bu nedenle uzaklaştırılmalıdır. Kromat ve dikromat girişimi kromik hale indirgenmeli yada uzaklaştırılmalıdır. Eğer Fe^{3+} miktarı klorür miktarından önemli derecede büyükse girişim yapamaz. Kaba örnek kirliliği genellikle ön işlemi gerektirir. Kirlilik

azsa, bu kirlilikler nitrik asit katılmasıyla basitce yok edilebilir.

Girişim yapan maddelerin yokluğunda, kesinlik ve doğruluk 5 mg klorür için 0,12 mg kadar tahmin edilebilir yada varolan metodun % 2,5'i kadar girişim yapan maddelerin uzaklaştırılması için ön işlemler yapılır.

2.4.2.4.Ferrisiyanür metodu

Tiyosiyanat iyonu, çözünür merkürü klorür oluşumuyla merkürü tiyosiyanattan serbest bırakılır. Ferrik iyonunun varlığında, klorür konsantrasyonu ile orantılı olarak, oldukça renkli ferrik tiyosiyanat iyonu şeklinde serbest hale geçer.

Bu yöntemde, girişimlerin anlamı yoktur. Bununla beraber bulanıklık içeren örneklerde sürekli süzme yapılır.

2.4.3. Sularda florür tayin yöntemleri(22)

Yaklaşık olarak 1,0 mg/L florür konsantrasyonu sağlığını oldukça etkileyip, dişlerin etkinliğini sağlar. Florür suda, doğal olarak veya kontrollü miktarda eklenerek oluşabilir. Florür seviyesi önerilen limitleri aştığında, bazı florasizler oluşabilir. Florürün doğal konsantrasyonu, nadir olarak 10 mg/L'ye yaklaşabilir, bu gibi sular deflorize edilmelidir.

Florür tayininin doğruluğu, bir halk sağlığı ölçümü gibi, pratik floridasyon gelişmesiyle önem kazanmaktadır.

Optimum florür konsantrasyon tayini, floridasyon işleminin güvenliği ve etkinliğine bağlıdır.

Sudaki florür iyonu tayini için önerilen birçok metot arasında, hali hazırda en güvenlisi elektrod ve kolorimetrik metotlardır. Kolorimetrik metot, bir zirkonyum boya lakı ve florür arasındaki tepkimeye dayanır. Boya lakıyla tepkimeye giren florür, (ZrF_6^{2-}) şeklinde bir renksiz kompleks ve boyaya ayrışır. Florür miktarının artması, kullanılan reaktife bağlı olarak renk tonundaki fark yada ilerlemeyle oluşan parlaklıkla anlaşılır. Kolorimetrik metotların tümü girişim yapan iyonlar yoluyla hataya sebep olur.

Girişim yapıcı iyonlar bulunduğunda direkt distilasyonsuz yapılan florür tayini, metodun toleransını azaltmaktadır. Analizler iki kolorimetrik metotlardan birinin kullanılmasıyla tamamlanır.

Alüminyum, hegzametafosfat, demir ve ortafosfat gibi genel iyonların sebep olduğu interferensler, kolorimetrik metotlar ve gerekli ön distilasyonla belirli tampon katı olarak elektrot metodundan ayrılırlar. Bununla beraber, floraborat iyonu içeren örnekler, kolorimetrik metotlar veya elektrotla ölçülmeden önce floraborat serbest florüre ön distilasyon basamağıyla çevrilmelidir. Floraborat iyonu için, distilasyondan sonra serbest hale geçen florürün tayininde özel seçici bir elektrot ticari olarak bulunmaktadır.

Her iki kolorimetrik metot, 0,05 - 1,4 mg/L aralığındaki florür örneklerine direkt olarak uygulanırken, elektrot metodunda, 0,1 - 5 mg/L aralığındaki florür derişimlerine uygulanabilir. Elektrot metodunda, reaktif eklenmesinden sonra her zaman ölçüm yapılabilir.

Görsel bir metot olan alizarin metodunda da zaman kontrolü gerekmemektedir, çünkü örnek ve standartlar aynı şartlarda, renk gelişmesini sağlamak için yeterli reaktif katılımından 1 saat sonraki periyotta özdeş işlemlerin yapılmasıyla sağlanır.

Görsel metot olan kolorimetrik metotta; laboratuvar cam malzemeleri kullanıldığından ucuzdur. Sürekli renkli standartlar, hazır olarak satıldığı gibi hazırlanabilmektedir.

Genel olarak kolorimetrik metotlar; bazı girişim yapıcı maddelerden etkilenmektedir. Bu girişimlerin etkileri, ne lineer ne de alogaritmiktir, matematiksel karşılığı tam belli değildir. Girişim yapıcı, madde 0,1 mg/L'lik hata oluşturacak miktarda varsa veya toplam girişim yapıcı etki çiftse örnek (renkli ve bulanık örneklerde) distillenir. Bazı örneklerde, girişim etkisini yoketmek amacıyla kullanılan standartlarda girişim etkisi yapılabilir. Girişim yapan sadece alkalilikse, hidroklorik asit yada nitrik asitle nötralleştirilebilir.

Bütün kolorimetrik metotlardaki klorür girişimleri uzaklaştırılır. Su örneğinin hacim ölçümü ve özellikle reaktif hacminin ölçümü doğru tayin yapmada oldukça önemli-

dir. Örnekler ve standartlar renk gelişimi sağlanmadan en az 2^o C arasında aynı sıcaklıkta tutulmalıdır.

Florür analizi için, örnek toplama ve depolama amacıyla polietilen şişeler önerilmektedir. Cam şişeler, yüksek florür çözeltilerinin içerilmediği durumlarda kullanılabilir. Daima örneğin bir kısmı ile şişe çalkalanmalıdır.

Florür, yüksek kaynama noktalı bir asitteki örneğin çözeltilisinden, fluosilisik asitin distilasyonu ile sudaki içeriklerinden ayrılabilir. Kantitatif florür geri kazanma verimine, büyük örnek hacmi kullanılmasıyla ulaşılabilir ve sülfat taşınımı geniş bir sıcaklık aralığında distilasyonla minimuma indirilir.

Florür, geri kazanma verimi ölçümler için kullanılan metotların doğruluğu halinde kantitatifdir.

2.4.3.1. İyon seçimli elektrot ile potansiyometrik F⁻ tayini

Florür elektrodunun duyar elementi iç bir referans çözelti ile temas eden lantanyum florürdür (tek kristal membran tipi). Kristal, sadece dengede serbest haldeki florür iyonlarına karşı iyonik iletken bir maddedir. Referans çözeltisi florür ve klorür iyonlarının sabit miktarlarını içerir, bu nedenle katı haldeki iç referans elektrotla iç çözelti arasında ve membranla iç çözelti arasında oluşan potansiyeller sabittir.

Elektrot, florür içeren çözeltiye konduğunda yalnızca örnek çözeltisi florür derişimine bağımlı bir potansiyel okunur. Potansiyel serbest florür iyonu derişimine bağılıdır.

Elektrot yanıtına etki eden faktörler ise ;

- a) Örneğin iyon şiddetinin etkisi,
- b) Sıcaklık etkisi,
- c) Komplekşemenin etkisi, olarak sıralanabilir.

Lantanyum florürün çok düşük fakat sınırlı çözünürlüğü, duyarlık sınırını belirler. Nötral çözeltilerde bu sınır 10^{-6} M (0,02 mg/L)' nin altındadır.

Standartlar ve örnekler, plastik kaplarda saklanmalıdır. 10^{-4} M' in altındaki florür çözeltilerindeki tayinler, adsorpsiyonu önlemek için plastik kaplarda yapılmalıdır.

Örneğin karıştırılması yanıt zamanını hızlandırır. Tipik yanıt süresi 0,1 M florür çözeltileri için, birkaç saniye olup, belirtme sınırı düzeyinde ise bu süre birkaç dakikaya çıkar. Lantanyumu bağlayan sitrat, fosfat, bikarbonat gibi iyonların varlığında elektrodun yanıtı daha yavaş olabilir.

Lantanyum florür kristali üzerinde biriken tortular yanıt zamanını geciktirebilir ve yanıtı engelleyebilir.

Elektrot, florür iyonunun çok düşük düzeylerini belirtebilir. Buna rağmen, alet logaritmik olduğundan yüksek florür düzeylerinde çalışırken florür iyonu aktivitesindeki küçük değişimleri belirlemede kullanılmalıdır.

Elektrot sıcaklığındaki değişimler, yanıt lama kayması ve gürültü gibi faktörler tekrarlanabilirliği azaltır.

Sık sık yapılacak ayarlamalar ile ölçümlerin tekrarlanabilirliği % \pm 1 olmalıdır.

2.4.3.2. Alizarin metodu

Bu deney, sularda mevcut florür miktarının tayini içindir. Scott Sanchis metodu ile Zirkonyum Alizarin çözeltisi kullanılarak florür kolorimetrik olarak tayin edilir.

Zirkonyum - Alizarin Çözeltisi

0,3 gr zirkonyum-oksiklorür-ortohidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) veya 0,25gr zirkonyum oksit nitrat [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$] 50 ml damıtık suda çözülür. Bir litrelik cam kapaklı balon jöjeye konur. 0,07 gr alizarin sodyum- mono sülfonat 50 ml damıtık suda çözülür ve yavaşca zirkonyum-oksi-klorür çözeltisine karıştırılarak ilave edilir.

830 $\mu g/L$ F içeren sentetik bir örnek, girişim olmayan distile suda görsel alizarin metoduyla 20 laboratuvar- da % 4,9 bağıl standart sapma ve % 3,6 bağıl hata ile analizlenmiştir. Örneğin; direkt distilasyondan sonraki analizinde % 6,4 bağıl standart sapma ve % 2,4 bağıl hata bulunmuştur. 570 $\mu g/L$ F, 10mg/L Al, 200mg/L sülfat ve 300mg/L toplam alkali içeren sentetik bir örnek distilasyonsuz görsel alizarin metodu ile 20 laboratuvar- da % 51,8'lik bağıl standart sapma ve % 29,8'lik bağıl bir hatayla

analizlenmiştir. Örneğin; direkt distilasyondan sonraki analizinde % 11,1 bağıl standart sapma ve % 0 bağıl hata bulunmuştur.

680 µg/L F, 2 mg/L Al, 2,5 mg/L sodyum hegzametafosfat, 200 mg/L sülfat ve 300 mg/L toplam alkali içeren sentetik bir örnek direkt distilasyon ve görsel alizarin metodu ile 20 laboratuvarında, % 10,6 lık bir bağıl standart sapma ve % 1,5'lik bir bağıl hata ile analizlenmiştir.

2.4.4.Sularda sülfat analiz yöntemleri (22)

Sülfat, doğada yaygın olarak ve doğal sularda litrede birkaç mg'dan 1000 mg'a kadarlık bir konsantrasyon aralığında olabilmektedir.

Maden atıklarının, özellikle piritin oksidasyonunun yüksek sülfat konsantrasyonuna katkısı vardır. Sodyum ve magnezyum sülfatın müşil etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle içme sularında yüksek konsantrasyonlarda olmamalıdır.

Metot seçimi, sülfat konsantrasyon aralığına ve gereken doğruluk derecesine bağlı olmaktadır. Örneğin, deriştirme ve seyreltilmeyle her metot arzu edilen aralığa getirilebilir.

Standart metot olarak önerilen kalıntının yakılmasıyla yapılan gravimetrik metodu, 10mg/L üstündeki sülfat konsantrasyonları için uygulanan, doğruluk değeri çok yüksek bir metottür. Kalıntının kurutulması ile yapılan gravimet-

rik metot, kalıntının yakılmasıyla yapılan gravimetrik metoda benzerdir, fakat kalıntı ve filitrenin 800°C de çok etkin bir ısıl işlemle tutuşması için kurutulmasıyla sübtütüye edilmiştir. Türbidimetrik metodu, absorbe edilmiş suların uzaklaştırılmasında gerekir. Bu metot, büyük doğruluk gerektirmeyen rutin çalışmalarda kullanılır. Türbidimetrik yöntem çok hızlıdır ve analizcinin hünerini kapsayan bir seri faktöre bağlı olarak, 10mg/L den daha az konsantrasyonlardaki sülfat için kalıntının yakılması ve kalıntının kurutulması ile yapılan gravimetrik metodundan hem daha az hem de daha çok doğru olabilmektedir. Türbidimetrik metodu 60 mg/L sülfat konsantrasyonuna kadar uygulanabilir.

Sülfat, bakteri gibi organik maddelerin varlığında sülfite indirgenebilir. Bu durumu önlemek için çok kirli örnekler, düşük sıcaklıkta tutulmalı yada formaldehitte etkileştirilmelidir. pH 8.0'ın üzerinde sülfid, çözülmüş oksijen tarafından sülfata yükseltgenir. Örnekler sülfid içeriyorsa pH bu seviyenin altına ayarlanmalıdır.

2.4.4.1. Kalıntının yakılmasıyla gravimetrik metot

Sülfat, hidroklorik asitli ortamda baryum klorür katılmasıyla baryum sülfat şeklinde çöktürülür. Çökeltme kaynama noktasına yakın sıcaklıkta başlar, periyotlar halinde çöken çökelek süzülür, klorürler serbest kalıncaya kadar suyla yıkanır, yakılır yada kurutulur ve BaSO₄ olarak tartılır.

Gravimetrik sülfat tayininde, hem pozitif hemde negatif olmak üzere birçok hata vardır. Meşrubat sularındaki mineral konsantrasyonu düşüktür, bunun önemi az olmaktadır.

1-) Sonucu Yükselten Girişimler: Süspanse maddeler silika, baryum klorür çökeleği, nitrat, sülfid ve su pozitif hatadaki temel faktörlerdir. Süspanse maddeler, hem örnekte hemde çöktürücü çözeltide olabilir, çözünür silikat çözülmez olarak sunulabilir ve örnek prosesi süresince sülfid sülfata yükseltgenebilir.

Baryum nitrat, baryum klorür ve su baryum sülfatta absorblanırlar. Buna rağmen yeterince yüksek sıcaklıkta suyun girişim yapması durur.

2-) Sonuçların düşmesine neden olan girişimler

Alkali metal sülfatları, sık sık sonucu azaltır. Bunlar özellikle alkali hidrojen sülfatlardır. Baryum sülfatla alkali sülfatların absorpsiyonu çökelekteki baryumdan daha düşük atom ağırlıklı bir elementin sübsütüsyonuna neden olur.

Alkali metallerin hidrojen sülfatlarında benzer etki gösterir, buna ilaveten ısıtmayla parçalanma olabilmektedir. Krom, demir gibi ağır metaller sülfat ve ağır metal sülfatlarının oluşmasıyla çökeleğin tamalanmasında düşük sonuca neden olurlar. Baryum sülfatın çözünürlüğü anlamlı değerdedir, fakat asitik ortamda azalmaktadır. Gerçi asitik bir ortamda baryum karbonat ve baryum fosfat çökmesini önlemek gerekeceğinden çözelti etkisini minimize edecek

sınır derişimi bulmak önemli olacaktır.

259 mg/L sülfat, 108 mg/L Ca, 82 mg/L Mg, 3,1mg/L K, 19,9 mg/L Na, 241 mg/L klorür, 0,250 mg/L nitrit-N, 1,1mg/L nitrat-N ve 42,5 mg/L toplam alkali (NaHCO_3) içeren sentetik bir bilinmeyen bir örnek 32 laboratuvarında % 4,7 bağıl standart sapma ve % 1,9'luk bir bağıl hatayla gravimetrik metotla analizlenmiştir.

2.4.4.2. Kalıntının kurutulması ile gravimetrik metot

İşlemler, bir önceki metotdaki (kalıntının yakılmasıyla gravimetrik metot) gibidir.

2.4.4.3. Türbidimetrik yöntem

259 mg/L sülfat, 108 mg/L Ca, 82 mg/L Mg, 3,1 mg/L K, 19,9 mg/L Na, 241 mg/L Cl, 0,250 mg/L nitrit-N, 1,1 mg/L nitrat-N ve 42,5 mg/L toplam baziklik (NaCO_3 katılarak) içeren sentetik bir bilinmeyen örnek 19 laboratuvarında türbidimetrik metotla, % 9,1 bağıl standart sapma ve % 1,2 bağıl bir hatayla analizlenmiştir.

2.4.5. Sularda bromür tayin yöntemleri (22)

Bromür, deniz suyunun çarpmasının sonucu olarak sahil bölgelerinde çeşitli miktarlarda oluşur. Bazı yeraltı sularının bromür içeriği ihmal edilebilmektedir. Bazı kaynak su

buharlarında bulunan bromür, endüstriyel atıklardan dolayı olmaktadır. Normal şartlar altında, çoğu içme sularının bromür içeriği, önemsenmeyecek değerdedir ve nadiren 1 mg/L ye yaklaşır.

Fenol kırmızısı pH 3,4'den 8,0 aralığında sarıdan kırmızıya doğru renk değişimi verir. Seyreltik hipobromit ile fenol kırmızısı bromfenol mavisi tipinde bir indikatör gibi pH 3,2'den 4,6 aralığında sarıdan mavi mora doğru renk değişimi oluşur. Bromürün yükseltgenmesi ve fenol kırmızısının bromlanması kloramin - T (sodyum toluen-p-sülfonkloramit) varlığında kolaylıkla oluşur. pH 5,0'dan 5,4 aralığındaki renk değişimi karşılaştırılacak olursa; konsantrasyona bağlı olarak bromlaşmış bileşiğin rengi kırmızıdan mora doğru değişim gösterir. Bu, çeşitli bromür konsantrasyonları arasında yapılan keskin bir farklılıktır. Kloramin-T'nin derişimi ve reaksiyon zamanı dekloranmadan önce kritiktir.

Çeşme sularındaki metaryaller girişim yapmamaktadır.

NOT: Minimize tayin edilebilen derişimi; 100 µg/L Br.

2.4.6 Sularda azot (nitrat) tayin yöntemleri (22)

Çeşitli metotların limit konsantrasyon aralığı, mevcut bileşenlerin yüksekçe girişimi ve kompleks prosedür gerektirmesi nedeniyle nitrat tayini güçtür.

Örnekteki nitratın yaklaşık aralığının tayini için burada iki teknikten bahsedilecektir. Tekniklerin seçimi,

konsantrasyon aralığına ve girişimlerin var olan miktarına bağlıdır.

Bahsedilecek metotlar;

- (a) 220 nm' de nitratin ultraviyole absorbandsının ölçülmesidir ve bu teknik sular için uygundur.
- (b) İkincide hem atık sular için hemde temiz sular için kullanılabilen elektrot metodudur.

Uygun bir metot için ilk önce konsantrasyon aralığı seçilmelidir.

Konsantrasyon aralığı 0,1 mg NO₃-N /L'nin altındaysa, kadmiyum redüksiyon metodu kullanılır. Bu metodun otomize edilmiş bulgularıda mevcuttur. Konsantrasyon aralığı 0,1' den 2 mg NO₃-N/L için buricin metodu kullanılır.

Konsantrasyon aralığı, 0,1'den 5 mg NO₃-N/L için, kromotropik asit metodu kullanılır. Yüksek nitrat konsantrasyonları için kromotropik asit veya buricin metodu aralığı için seyreltme yapılır yada toplam oksitlenmiş azot için Devar-da'ın alaşım indirgenmesi metodu kullanılır.

Beş adet sentetik nitrat ve diğer bileşikler içeren bilinmeyen örnek, distile suda çözülmüş ve buricin metoduyla analizlenmiştir. Örneklerin üçü kadmiyum redüksiyon metodu ile de analizlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo (1) de görüldüğü gibi özetlenmiştir.

Tablo.1.

Metot	Nitrat-Azot Konsantrasyonu µg/L	Lab. Nosu	Bağıl Stan. sapma	Bağıl Hata
Kadınyum	50	11	96,4	47,3
redüksiyon	500	11	25,6	6,4
	5,000	10	9,2	1,0
Brucin	50	50	66,7	7,6
	500	50	14,4	0,6
	1000	17	5,5	6,0
	1000	17	7,9	0,0
	5000	50	15,4	4,5

Örnek 1 aşağıda belirtilen ilave maddeleri içermektedir:

400 mg/L klorür, 0,2 mg/L amonyak azotu, 0,23 mg/L adenilik asit formunda organik fosfor, 7.00mg/L ortofosfat fosforu ve 3,00 mg/L sodyumhegzametafosfat formunda polifosfat fosforu.

Örnek 2: 400 mg/L klorür, 1,50 mg/L amonyak azotu, 0,03 mg/L adenilik asit formunda organik fosfor, 0,10 mg/L ortofosfat fosforu ve 0,08 mg/L sodyumhegzametafosfat formunda polifosfat fosforu içermektedir.

Örnek 3: 400mg/L klorür, 0,8 mg/L amonyak azotu, 0,09 mg/L adenilik asit formunda organik fosfor, 0,6mg/L sodyum

hegzametafosfat formunda polifosfat fosforu içermektedir.

Örnek 4: 10 mg/L klorür, 0,02mg/L amonyak azotu, 1,5mg/L organik azot, 10,0 mg/L fosfat ve 5,0 mg/L silis içermektedir.

Örnek 5: 200 mg/L klorür, 0,8 mg/L amonyak azotu, 0,8 mg/L organik azot, 5,0 mg/L fosfat ve 15,0 mg/L silis içermektedir.

Örneklemeden sonra nitrat tayinine derhal başlanmalıdır. Eğer depolamak gerekirse donma noktasının hemen üzerindeki sıcaklıkta tutulmalı veya H_2SO_4 (0,8 ml derişik H_2SO_4/L) ile örnekler korunmalıdır.

2.4.6.1. Spektrofotometrik yöntem

Bu teknik düşük organik madde içeren, temiz doğal sular ve içilebilir sular için kullanılır. Nitratın hızlı tayini 220 nm' de UV absorpsiyon ölçümü ile yapılır. Nitrat için kalibrasyon eğrisi 11 mg/L N'a kadar Lambert-Beer yasasına uyar. Çünkü 220 nm'de çözünmüş organik maddelerde absorpsiyon yapabilir ve 275 nm'de nitrat absorpsiyon yapmadığından 275 nm'de ikinci bir ölçüm alınarak nitrat değeri düzeltilir. Bu empirik düzeltmenin kapsamı, bir sudan diğerine, var olan organik maddelerin tabiatı ve derişimine bağlı olarak değişir. Süspanse partiküllerin muhtemel girişimini engellemek için örnek süzülür. 1,000 mg/L $CaCO_3$ 'a ulaşan karbonat ve hidrokisit konsantrasyonlarından gelecek girişimleri engellemek için 1N hidroklorik asitle

örnek asitlendirilir.

Çözülmüş organik maddeler, nitrit, hegzavalent krom ve sürfaktanlar girişim yaparlar.

Son üç maddenin girişimi, bireysel kalibrasyon eğrileri hazırlanmasıyla giderilir. Organik maddelerin girişimi, organik maddelerin tabiatı ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen değerlerde pozitif girişimler şeklindedir.

Bütün cam kaplar temiz olmalı, partikül, sürfaktanlar yada dikromat çözeltileri kalmamalıdır. Renkli örneklerin, alimünyum hidrosit süspansiyonu ile muamelesiyle yada seyreltilmesiyle renk girişimi minimize edilir. Minimum tayin edilebilen nitrat konsantrasyonu; 40 µg/L Nitrat-N'dir.

2.4.6.2 Nitrat elektrot yöntemi

Nitrat iyonu elektrodu, suyla karışmayan bir sıvı iyon değiştirici yüzeyinde tutulmuş ince, poröz bir membrana karşı değişen bir potansiyel farkı ölçen seçici bir elektrotdur.

Elektrot yanıtı yalnızca 10^{-1} - 10^{-5} M (1,400 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ 'den 0,2'ye kadar) aralığındaki iyonlaşmış nitrat iyonu aktivitesidir. Dedeksiyon alt sınırı, küçük miktarlara kadar iner ancak sıvı iyon değiştiricinin çözünürlüğü sınırlıdır.

Klorür iyonu ve bikarbonat iyonunun nitrata oranı, sırasıyla ≥ 10 yada ≥ 5 olduğunda girişim yapmaktadır. Bu iyonlar uzaklaştırılmalıdır.

Bu iyonlar içme sularında anlamlı miktarda bulunmakla beraber, NO_2^- , S^{2-} , Br^- , ClO_3^- , I^- ve ClO_4^- potansiyel girişimlerdir.

Klorür girişimi, Ag_2SO_4 katılımıyla uzaklaştırılırken aynı zamanda CN^- , S^{2-} , Br^- ve I^- iyonları da uzaklaşır.

2.4.6.3. Kadmiyum redüksiyon yöntemi

Nitrat, kadmiyum amalgamıyla doldurulmuş bir kolon içinden geçerken daima kantitatif olarak nitrite indirgenir.

Nitrit, sülfonamid ve N - (1-naftil)-etilendiamin ile diazolanmasıyla yüksekçe renkli azo boyası oluşturularak kolorimetrik olarak ölçülerek tayin edilir. Örnekte başlangıçta bulunan nitrit için düzeltme yapılmalıdır.

Metot, 0,1 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ 'nin aşağısındaki konsantrasyon aralıkları için önerilmektedir.

2.4.6.4. Brucin yöntemi

Nitrat ve brucin arasındaki reaksiyonla oluşan sarı bir renk kullanılarak nitratın, kolorimetrik olarak tayinine dayanır. Renk şiddeti 410 nm'de ölçülür. Nitrat iyonu ve brucin arasındaki reaksiyon hızı test süresindeki sıcaklıktan oldukça etkilenmektedir. Prosedürdeki ısı kontrolü reaktif eklenme sıklığı ve bilinen bir sıcaklıktaki zaman aralığında reaksiyon karışımı tutularak yapılır.

Asit konsantrasyonu ve reaksiyon zamanı seçilerek renk kararlılığı ve optimum verim sağlanır.

Metot, deniz suyu, kaynak suyu ve çeşitli sular için uygundur. Metot sadece 0,1-2 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ aralığındaki konsantrasyonlar için önerilmektedir, çünkü metodun hassaslık aralığı bu bölgededir. Metot için ideal aralıksa, 0,1-1 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ 'dir.

Bütün güçlü yükseltgeyici ve indirgeyiciler girişim yaparlar. Oksitleyicilerin varlığında, kalıntı klorürün ölçülmesindeki gibi, ortotoludin reaktifi katılarak tayin edilebilir. Sodyum arsenit katılarak, kalıntı klorür girişimi yok edilebilir, fakat kalıntı klorür 5 mg/L'den fazla olmamalıdır. Sodyum arsenitin az miktarda aşırılığı, tayini etkilememektedir. Demir (II), Demir (III) ve Mn(IV) zayıfca pozitif girişim yapmaktadırlar, fakat 1 mg/L'den az konsantrasyonları ihmal edilebilir. 0,5mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ 'ye kadar olan nitrit girişimi sülfanilik asit katılmasıyla yok edilebilir. Klorür girişimi, sülfanilik asit katılmasıyla maskelenir.

Derişik, işlenmemiş atık sulardaki organik maddelerin yüksek konsantrasyonları genellikle girişim yapacaktır.

Beş adet sentetik nitrat ve diğer bileşikler içeren bilinmeyen örnek, distile suda çözülmüş ve buricin metoduyla analizlenmiştir. Örneklerin üçü kadmiyum redüksiyon metodu ile de analizlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo(1) de görüldüğü gibi özetlenmiştir.

2.4.6.5. Kromotropik asit yöntemi

2 mol nitrat ile 1mol kromotropik asitin reaksiyonuyla 410 nm'de maksimum absorbands veren sarı renkli bir ürünün izlenmesine dayanır. Maksimum renk gelişimi 10 dk. da oluşup 24 saat kararlı kalır. Çözeltinin kaynamasını engellemek için ortam 10-20° C aralığında tutulur. Klorür artığı, kesin yükseltgeyicilerin girişimlerini yok ederken, üreylede nitrit azot gazına çevrilir. Antimon 2,000 mg/L klorürü etkin olarak maskeler, özel antimon reaktifiyle tolerans sınırı 4,000 mg/L'ye çıkabilir.

Metot, 0,1'den 5 mg NO₃-N/L konsantrasyon aralığı için önerilmektedir.

40 mg/L Fe (III) iyonu miktarına kadar kloroferrat (III) kompleksinin sarı rengi antimon katılmasıyla tamamen giderilir. Baryum, kurşun, stransiyum, iyodür, iyodat, selenit ve selenat iyonları birbirine zıt sistemle çökelek şeklindedir. Ancak anlamlı miktarlarda oluşumları çoğu örneklerde farklıdır. 20 mg/L'nin aşırısındaki kromik iyonu konsantrasyonları renk girişimine katkı yapmaktadır.

Minimum tayin edilebilir konsantrasyon, 50 µg/L NO₃

Beş adet sentetik nitrat ve diğer bileşikler içeren bilinmeyen örnek, distile suda çözülmüş ve buricin metoduyla analizlenmiştir. Örneklerin üçü kadmiyum redüksiyon metodu ile de analizlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo (1)'de görüldüğü gibi özetlenmiştir.

2.4.6.6. Devord alaşım redüksiyon yöntemi

Bu metot, Nitrat-Azot konsantrasyonu 2 mg/L'den büyük örnekler için önerilmektedir. Bu teknikte, nitrat ve nitrit Devord alaşımı (% 50 Cu, % 45 Al ve % 5 Zn) gibi indirgeyici varlığında alkali şartlarda amonyağa indirgenir. İndirgenme Kjeldal distilasyon düzeneği ile yapılır. Sıcak alkali şartlarda amonyak distilasyonu olur ve asit içinde toplama balonunda tutulur. Oluşan amonyak hem neslerasyonla hemde asitimetrik olarak tayin edilebilir.

İndirgenme şartlarında nitrit amonyağa indirgenmektedir. Bu nedenle, nitrit tayin edilerek çıkarılmalıdır. Eğer bu yapılmazsa toplam oksitlenmiş azot olarak sonuç verilir. Tayinden önce, örneğin amonyağı uzaklaştırılmalıdır. Metot, 2 mg/L'nin altındaki seviyelerdeki nitrat için önerilmektedir. Hesaplama yaparken; hem nitrit hemde nitrat azotu (toplam yükseltgenmiş azot)'nun indirgenmesinden ele geçen amonyak tayini yapılır. Oluşan nitrat azotundan ayrılarak tayin edilen nitrit azotu çıkarılır.

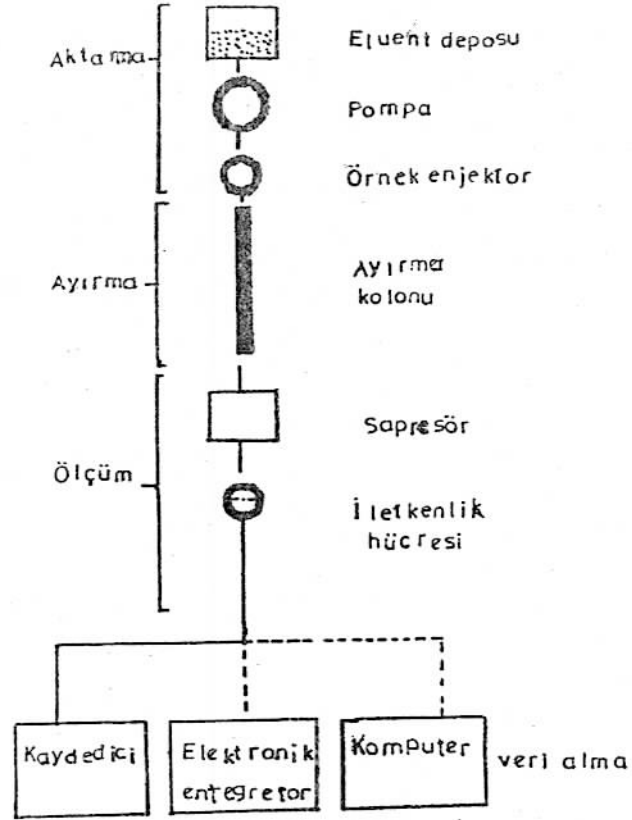
Bir borat, NaOH tampon sistemi kullanılarak işlenmiş atık sudan pH 9,7-10,2 aralığında % 7,7 varyasyon katsayılı % 96 ortalamaıyla, 200-400 µg nitrat azotu geri kazanma verimi elde edilmiştir.

2.5. İyon Kromatografisi ile Sularda Anyon Analizleri

Kromatografi, bir karışımın poröz (gözenekli) bir ortamda hareketli bir çözücünün etkisiyle, karışımı oluşturan bileşiklerin farklı hareketleri sonucu bileşenlerine ayrılmasında kullanılan oldukça yeni bir tekniktir. Kromatografi 1906 yılında Tswett adlı bir botanikçi tarafından tesadüfen keşfedilmiştir. Bu teknik, adsorbsiyon, dağılma ve çözünme adlarıyla bilinen üç ayrı fizikokimyasal olaya dayanır. Katı bir faz tarafından adsorbe edilen (veya bir sıvı fazda çözülmüş halde bulunan) karışım üzerinden, hareketli bir faz (gaz veya sıvı) geçirilir. Sabit fazla, hareketli faz arasında, karışımdaki maddelerden her biri için, söz konusu denge, küçük bir alanda pek çok kere tekrarlanır ve iki faz arasında dağılmış olan maddeler, sabit faz arasında sürekli olarak yer değiştirirler. Her maddenin, adı geçen iki faz arasında dağılma farklılığı sebebiyle, sabit faz üzerindeki hareket hızı değişiktir. Onun için, belirli bir zaman sonra, karışımdaki maddelerin her biri, sabit faz üzerinde ayrı ayrı bölgelerde yer alır. Ayrırmanın esası budur.

İyon kromatografisi terimi, (23) düşük kapasiteli iyon değiştirici kolonda iyonların ayrılması ve onu izleyen iletkenlik dedektörüyle iyonların sıvı kromatografisiyle (IC) tayini 1975'de Small, Stevens ve Baumann tarafından getirildi. Small, Stevens ve Baumann tarafından (24) ilk

defa teklif edilen yöntem, Dionez Corp. tarafından şekil 1 de gösterilen blok diyagram şeması ile ticari alet halinde geliştirilmiştir.



şekil.1 İyon kromatografisinin blok diyagramı

Injeksiyon ventilinden kromatografa verilen örnek, eluent haznesinden gelen çözücülerle birlikte bir pompa vasıtasıyla ayırma kolonuna gönderilmekte, ayrılan bileşenler " sapresör kolonu" olarak adlandırılan sistemde anali-

zi istenen bileşenlerin dışındaki iyonların elektrolitik iletkenlikler düşürülmekte ve sonuçta da iletkenlik hücre- sinde sadece örnekteki ayrılan iyonların iletkenlikleri ölçülebilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen iyon kroma- tografi türüne "düşürülmüş iletkenlik " metodu adı verilir

Iyon kromatografisi literatüründe ayırma mekanizması- na göre üç değişik türe rastlanmaktadır;

HPIC (High Performance Ion Chromatography)'de iyonla- rın ayırması düşük kapasiteli bir iyon değiştirici ile ya- pılır.

İkinci bir tür olarak verilen HPICE (High Performance Ion Chromatography Exclusion)'da Donnan-ayırma dengeleri esastır.

Son olarak MPIC(Mobile Phase Ion Chromatography)'de ise ayırma mekanizması absorpsiyondur.

Her üç türde kullanılan ayırma kolonları, birbirinden iyon değiştirme kapasitelerinde göstermiş olduğu farklı değerlerle ayrılmaktadır.

2.5.1. İyon kromatografisinin ilkesi

HPIC'deki A ve B gibi anyonlar ile HCO_3^- ayırmasını örnek olarak inceleyelim. Ayırma kolonunda bulunan reçine- NR_3^+ katyonik fonksiyonlar içermektedir. Bu madde bikarbo- nat iyonları ile teması halinde karbonat formları aşağıda- ki dengelere göre oluşmaktadır.



Anyonların kolonda ayrılmaları sabit fazdaki farklı afinitelere bağlı olup K "selektif katsayı" ile tanımlanmaktadır.

$$K = \frac{[\text{X}^-]_s [\text{HCO}_3^-]_m}{[\text{HCO}_3^-]_s [\text{X}^-]_m}$$

$[\text{X}^-]_{s,m}$ = Örnek iyonlarının sabit ve hareketli fazdaki konsantrasyonları

$[\text{HCO}_3^-]_{s,m}$ = Karbonat iyonlarının stasyoner ve mobil fazdaki konsantrasyonları

K selektiflik katsayısı deneysel olarak belirli miktarda reçine X^- ve HCO_3^- kullanılarak saptanabilir. Değiştirilen X^- iyonunun denge dağılım katsayısı $D, D = [\text{X}^-]_s / [\text{X}^-]_m$ ile tanımlanırsa, bu değer k' kapasite faktöründe kullanılır.

$$k = D \frac{\text{gr reçine}}{\text{ml çözelti}} \quad (5)$$

kapasite faktörü k' kromatografik verilerde aşağıdaki gibi belirlenebilir.

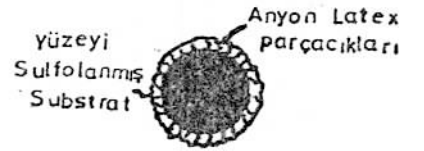
$$k' = \frac{t_{ms} - t_0}{t_0} \quad (6)$$

t_{ms} = Sürüklenen iyonların toplama alıkonma zamanı

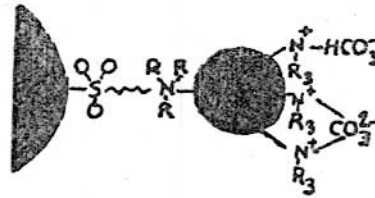
t_0 = Ayırma kolonundaki ölü zaman

ölü zaman t_0 , bir maddenin alıkonma zamanını ölçerken saptanabilir ki, bu maddenin sabit fazda hiç tutulmaması halinde geçen zaman olarak verilir.

Anyon-kromatografisinde sabit faz yüzeyi sülfolanmış inert polisitiren-/divinil benzen kürecikleri(çekirdek) içermekte olup çapları 15 ila 25 μ m arasında değişmektedir. Değiştirici grup $-NR_3^+$ içeren Lateks-kürecikleri ise 0,1 ila 0,5 μ m arasında olup yapıları şekil 2'de gösterilmiştir.



Latex- anyon değiştirici partikül



Şekil.2 Anyon değiştiricinin yapısı

iyon kromatografisi terimi, 1975'den beri, ayırma teknolojisinde yeni gelişmeleri ve kolon eluentinin diğer dedektörlerin kullanımından ziyade iletkenlik dedektörüyle izlenmesini yansıtarak değişmiştir. İyon kromatografisi, HPLC kullanılmasıyla iyonların ayrılma basitleşmiştir. Polimerik iyon-değiştirici ve iyon exclusion kolonların son gelişmeleri genişçe çeşitli iyonik türlerin modern sıvı kromatografisiyle tayinine izin verir. Modern iyon kromatografisi, iyonların tayini için çeşitli polimerik kolonlarla alışılmış LC kullanımını içerir. Gerçi ilk çalışmalarda silika kolonlar kullanılmışsa da, silika materyaller sulu çözeltilerin varlığında parçalanmalar nedeniyle uygun değildir ve iyonik türler için seçiciliği azdır.

İyonların dedeksiyonu, genellikle iletkenlik izlenimiyle başarılmaktadır. Çoğu iyonik türler için bu yöntem, hala iyi bir dedeksiyon olarak kalmaktadır. Ancak 1978 'de Lauret ve Baurdon UV dedektörleri kullanarak yeni tayin metodu tanımlamışlardır. Metotta bir iyon-değiştirici kolon UV'de absorban yapan bir hareketli faz ile kullanılmıştır. Dedektör sürekli olarak yaklaşık bir dalga boyunu izlemekte ve UV-absorban yapmayan iyonlar kolondan çıkmaktadır.

Yaygın olanı, vakum UV kromatografik metodudur, çünkü UV dedektörler genellikle sıvı kromatografisi için uygundur. Böylece çoğu iyonların tanımlanması bir modern LC ile uygun bir polimerik kolon katılımıyla sağlanır.

2.5.2. İyon kromatografisinde kullanılan dedektörler(25)

İyon değiştirici ayırmalarda, örnek iyonların otomatik dedeksiyonu, dedektörlerin; örnek iyon ve eluentlere uygun olması gerektiğinden itina ile seçilmelidir.

Kondüktometrik dedektörler, çözeltilerin elektriksel iletkenliklerini ölçer. İletkenlik birimi ohm olup, çözeltilerdeki iyonların sayısı ve mobilitesi ile orantılıdır.

UV dedektörler, seçicidirler. Bunların seçiciliği, seçilen farklı dalga boylarıyla kolayca değişmektedir. Örnek iyonlar, ışığı absorbe edebilir yada renk oluşturan reaktiflerle etkileşerek, ışığı absorbe eden kompleksler oluşturabilirler. Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- ve diğer iyonlar 190-210nm arasında absorpsiyon gösterirler.

Amperometrik dedektörler, elektrokimyasal dedektörlerin en popüler tipidir. Bunun yanında, kulometrik dedektörler oldukça kullanışlıdır. Elektrokimyasal dedektörler, ürün içindeki elektroaktif türlerin elektrolizinde oldukça etkilidir. Elektroliz, pil tipi ve uygulanan potansiyelin büyüklüğü ile kontrol edilebilir. İyonlar, ya doğrudan yada ön kolon türevleştiriciden sonra dedekte edilebilirler.

Çoğu dedektörler sabit potansiyelde uygulanırlar. Bu konuda dedektör pillerinin yapısından bahsedilir. Kondüktometrik tayin, iyon değişim ayırmaları gözlemek için çok geneldir.

Dedektörler, ya direk gözlem yada ön kolon türevleştiriciden sonraki gözlemlerde uygulanır.

İletkenlik Dedektörleri

İletkenlik dedektörleri, çok çeşitli iyonların dedeksiyonu için kullanışlıdır. Dedektörler, dissosiyasyon olmayan zayıf asit molekülleri yada su, etanol gibi moleküler tür- lere yanıt vermezler. Buda, kondüktometrik iyon kromatog- fik sistemlerinin duyarlılığında göz önüne alınması gereken önemli bir noktadır. İyon kromatografisinde kullanılan de- dektörler; örnek iyonlara, eluent iyonlarından farklı ya- nıt vermelidir.

Kondüktometrik tayinde, kolonu terk eden maddeler,ör- nek iletkenliğini artıran, eluent iletkenliğini gideren i- kinci kolondan etkilenir.

Tanımlar ve Eşitlikler

Elektriksel iletkenlik, iki elektrot arasında hareket eden elektrolitik çözeltinin, elektrik alan etkisiyle uy- gulanan, elektrik akımını iletme yeteneğidir. Meta- ilk iletkenlerde; iletkenliği sağlayan, iletkenlik elekt- ronları iken, çözeltilerde; iyonların göçü, elektrik akı- mını iletir. Ohm kanunu ($V=IR$); elektrolitler içinde ge- çerlidir.

İletkenlik (G), elektriksel direncin tersidir. Birimi mho veya Siemens'dir.

$$G = \frac{1}{R}$$

Belirli bir sıcaklıkta 1cm^3 çözeltinin iletkenliği Spesifik İletkenlik olarak bilinir.

$$k = G \frac{L}{A}$$

k = Spesifik iletkenlik

G = İletkenlik

L = Elektrodlar arası uzaklık

A = Elektrodların yüzey alanı(cm²)

Çözelti hacmi 1cm³ ise; iletkenlik, spesifik iletkenliğe eşittir.

$$k = G \frac{L}{A}$$

formülünde sözü edilen 1cm³ çözeltideki iyonların konsantrasyonları azaldıkça, çözeltinin spesifik iletkenliğide azalacaktır. Bu nedenle, hem konsantrasyonun iletkenliğe olan etkisini, hemde birbirinden farklı iyonların ayrı ayrı iletkenliklerini ifade edebilmek için, eşdeğer iletkenlik kavramına ihtiyaç duyulmuştur. Eşdeğer iletkenlik (Λ), 1cm uzaklıkta bulunan elektrodlar arasında 1 eşdeğer gr madde içeren çözeltinin iletkenliğidir.

$$\Lambda = k \frac{1000}{C}$$

$$k = K.G$$

olduğundan;

$$\Lambda = G.K \frac{1000}{C} \quad \text{ise, } G = \frac{\Lambda C}{1000 K} \quad \text{olur.}$$

İletkenlik dedektörü, bir pil, okuyucu ve elektronik

devreden meydana gelmiştir. Birimler, mho S (ohm S⁻¹) veya oldukça seyreltik çözeltiler için $\mu\text{mho S}$ 'dir.

İyonların eşdeğer iletkenliği, inter-iyonik etkilerden dolayı, konsantrasyonun artması ile azalmaktadır.

Sonsuz seyrelmede, iyonlar teorik olarak birbirinden bağımsızdır ve iyonların sonsuz seyreltmedeki eşdeğer iletkenlikleri toplamı, çözeltinin sonsuz seyreltmedeki eşdeğer iletkenliğini verir.

$$\Lambda = \Sigma (\Lambda_+) + \Sigma (\Lambda_-)$$

Sıcaklığın yükselmesi ile bir çok çözeltinin vizkozitesi düşer. İyon hareketi artar, dolayısıyla eşdeğer iletkenlik büyür. Bazı anorganik anyonların değişik sıcaklıklarda gösterdikleri eşdeğer iletkenlikleri Tablo.2.de gösterilmiştir(26).

Tablo.2. Bazı Anorganik Anyonların Değişik Sıcaklıklarda Eşdeğer İletkenlikleri

İyon	0°	18°	25°	50°	75°	100°	12
Cl	41.1	65.5	75.5	116	160	207	26
NO ₃	40.4	61.7	70.6	104	140	178	22
$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	41	68	79	125	177	234	30

2.5.3. İyon kromatografisinde eluent seçimi(27)

İyon kromatografisinde, anyon değiştirici kolon, doğrudan iletkenlik dedektörüne bağlanmışsa, eluent seçiminde oldukça dikkatli davranılmalıdır. Genelde anyon değiştirici reğineler için, iyi bir eluent, yüksek seçicilik katsayısına sahip, aromatik organik anyonlardır. Katyonlar ise; sodyum, potasyum, amonyum veya hidrojen olabilir. Bununla birlikte, kısmi iyonlaşan benzoik asit gibi asitler, eluent olarak kullanılabilir. Düşük eluent konsantrasyonları, düşük zemin iletkenliğinden dolayı tercih edilirler. Anyon değiştirici reçinenin, anyon ilgisi nedeniyle eluent konsantrasyonu limit bir değere sahiptir. Eğer anyon affinitesi (ilgisi) büyük ise, örnek anyonlarının reğineye sorbsiyonu meydana gelecektir.

Benzoat, ftalat, sülfobenzoat gibi anyonlar çoğu anyonlardan daha az hareketli olmaları nedeniyle düşük eşdeğer iletkenlik gösterirler. Bu yüzden oldukça kullanılırdırlar. Benzoat anyonu, $32 \text{ mho cm}^2/\text{eq}$ eşdeğer iletkenliğe sahipken klorür, sülfat ve diğer tipik anyonlar yüksek eşdeğer iletkenliğe sahiptirler(= $70 \text{ mho cm}^2/\text{eq}$). Dionex sisteminde, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat-bikarbonat gibi eluentler kullanıldığında sapresör kolonu bu anyonları moleküler asit formuna çevirir ve dedekte edilememesini sağlarlar.

SCIC'de kullanılan genel eluentler yada hareketli fazlar, kısmen iyonlaşmış organik asitlerdir. Bunlar elüs-

yon için güçlü karşı iyon sağlarlar ve bu iyonların iletkenliğini düşürürler. Böylece iletkenlik dedeksiyonu kullanılabilir. Ayrıca ftalat, benzoat, gibi eluentler kullanılmasıyla indirekt UV(vakum)dedeksiyonuda kullanılabilir.

Hareketli faz seçiminde izlenecek yollar:

- a-)Elue edilecek anyonumuz; F^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ve NO_2^- ise en iyi ayırıcı eluent sodyum benzoattır.
- b-)Kuvvetli tutulan anyonlar; I^- , SCN^- , SO_4^{2-} ve ClO_4^- gibi olanlar güçlü bir eluent olan potasyum hidrojen ftalata ihtiyaç duyarlar.
- c-)Sonuç olarakta zayıf asit anyonları (CN^- , borat, silikat) varlığında en iyi ayıraç olan eluent potasyum hidroksittir.

SCIC (katyonikte)' de eluent seçimi: Alkali metal iyonları ve amonyum katyonu karışımının etkin ayrılmasında hidrojen iyonu içeren nitrik asit veya perklorik asitin seyreltik çözeltileri şeklindeki eluentler etkindir. Asit eluentler saf olmalıdır ve divalent metal iyonları içermemelidir, aksi halde reçinede toplanarak kolon ölümüne neden olurlar.

Magnezyum ve toprak alkali gibi divalent metal iyonları karışımlarının ayrılmasında bu eluent etkisizdir. Toprak alkalileri ayırmak için m-fenilendiamin (M-PDA)tuzu eluent olarak kullanılır. M-PDA eluenti ile iyi ayırmalar elde edilir. Fakat kolon üstünde adsorplanan yükseltgen

türlerin uzaklaştırılması zordur. Etilendiamin tuzu içeren eluentler daha iyi ayırmalar sağlarlar ve kolonun rengini gidermezler. Etilendiamonyum tuzları içeren eluentler seyreltildiğinde alkali metal iyonlarının ayrılmasını zayıflatırlar.

Divalent metal iyonları karışımlarının ayrılması için etilendiamonyum nitrat tuzu çözeltileri yeterince uygundur ve monovalent metal iyonlarının ayrılması için seyreltik nitrik asit çözeltileri ile çalışılmaktadır.

DCIC' de eluent seçimi:

Anyonik türler için; kullanılan eluentler iki ihtiyacı karşılarlar.

1-) Eluentler ayırma kolonundan anyonik türlerin yerini değiştirmelidir.

2-) Eluentler daha düşük iletkenliğe sahip su veya diğer zayıf iyonlaşan türler şeklinde sapsör kolon içinde bir değişme reaksiyonuna uğramalıdır.

İdealde eluent anyon Y, örnek anyon X'den daha güçlü tutulurlar. Ayırma reçinesi için marjinal daha yüksek bir affinite gösterir. Bununla beraber eluentin bir tipinin kullanımı Cl^- , F^- , NO_2^- gibi zayıfça tutulmuş anyonların kompleks bir karışımının analizinde müsaade edilmez. Diğer taraftan güçlü tutulmuş türler için iyi ayırmalar, bazı eluentlerle yapılmaktadır (SO_4^{2-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ gibi tutulmuş türler).

$Na_2B_4O_7$ ihtiva eden eluentler çok düşük yerdeğiştirme

potansiyeline sahiptir ve nadiren kullanılır. Ac^- , format, F^- gibi elue edilecek türler kullanılacaksa bu ayırma sağlanır.

NaOH eluenti, sapresör yönünden idealdir. Çünkü suya dönüşebilmektedir. Dezavantajı; ayırma reçinesi için düşük affiniteli oluşudur. Bunun sonucu sadece az tutulmuş anyonları değiştirirler. NaOH'de Na_2CO_3 ve CO_3^{2-} çözeltileri ilave edilmersi PO_4^{3-} tayininde avantaj sağlar. Trivalent PO_4^{3-} anyonu reçine tarafından divalent anyondan daha güçlü tutulurlar. Fenoksitin fenole dönüşmesi sonucu, sapresör kolon içinde etkili olarak iletkenliğini azaltmaktadır. CO_3^{2-} çok iyi elue edici özelliğe sahiptir. (-2) değerliği ve nisbeten düşük derişimleri kullanılır. Tamponlanmış çözeltiler CO_3^{2-} ve HCO_3^- karışım ile hazırlanır ve çoğunlukla kullanılan eluenttir.

Katyonik türler için:

Monovalent katyon ayırmaları için kullanılan eluentler ultrapür asitlerden hazırlanır. Bu tür kimyasallar çok küçük düzeylerde kirlilikleri içermektedir. Eluent içindeki kirlilikler ayırma reçinesi üzerinde birikmektedir. Böylelikle reçinenin iyon değiştirme kapasitesi azalmaktadır.

Eluent olarak gerekli daha uzun rejenerasyon süresi için, HCl'den ziyade HNO_3 kullanılır. Bununla beraber, sistem korozyonu, HCl eluentlerine göre çok daha azdır.

Divalent katyonların ayrılmaları için eluent olarak, HNO_3 veya M-PDA kullanılırsada rejenerasyon süresi 0,5 M NaOH ile daha uzundur.

Geçiş metallерinin ayrılmalarında kullanılan eluentler, genellikle etilendiamin ve sitrik asit karışımıdır.

Bütün bunlardan sonra eluent seçiminin çok önemli olduğunu bilmek gerekir, çünkü hareketli fazdaki basit bir değişiklik kolonun seçiciliğini değiştirmektedir.

2.5.4.Kondüktometrik IC de konsantrasyon etkisi(27)

Bir çözeltinin iletkenliği çözeltide bulunan bütün iyonların cinsine ve konsantrasyonlarına bağlıdır.Elektrik akımı çözeltide bulunan katyon ve anyonların her ikisi tarafından taşınır.İdeal olarak,iletkenlik toplam iyonik konsantrasyonunun artmasıyla lineer olarak artar. Lineerlik, dissosiasyon derecesine, çözeltideki iyonların hareketliliğine bağlı olarak ve çözeltide iyon çifti oluşumuna göre değişir.

Zayıf elektrolitlerde dissosiasyon veya iyonlaşma derecesi lineerliği bozar.Konsantrasyon artırıldığında iyonlaşmamış türlerin iyonlaşmış türlere oranı artar. Bundan dolayı yüksek konsantrasyonlarda dedektörlerde lineerlikten sapma gözlenir.

Çoğu iyonlar için lineerlik düşük konsantrasyonlarda gözlenir (ppm).

2.5.6.IC'nin su kirliliği analizlerindeki uygulamaları

IC, su analizleri çalışmaları için idealdir. Çeşitli sulu çözeltilerdeki büyük ve iz miktardaki anyonların tayinindeki uygulamaları bulunmaktadır. Bu teknik; yeraltı suları, bira ve kağıt endüstrilerinin akıntılarında ki anyonların tayinine uygulanmıştır.

Yağmur sularındaki ve yüzey sularındaki florür, klorür, nitrit, fosfat, bromür, nitrat, ve sülfat tayinleri IC ile yapılabilmektedir. Florür için minimum dedeksiyon limiti 0,01 ppm, klorür ve sülfat gibi iyonlar için 0,20 ppm aralığındadır. Nitrit için bağıl standart sapma % 9'dan daha azdır. Araştırılan anyonların bilinen miktarlarının katılmasıyla tekniğin doğruluğu kontrol edilebilir. Çalışmada geri kazanma verimleri % 96'dan % 103 aralığında ele geçmiştir. IC 'de anyonların tayin teknikleri diğer tekniklerden çok daha sentetif, doğru ve kesindir. Ayrıca diğer tekniklerden daha hızlıdır.

Yağmur sularındaki alkali ve toprak alkali iyonlar ön deriştirmesiz olarak iyon kromatografisi ile tayin edilebilirler. Alkali iyonlar için dedeksiyon limitleri 0,05 ve 0,15 $\mu\text{mol/L}$ arasındadır. Toprak alkaliler için ise 0,2 ve 0,6 $\mu\text{mol/L}$ arasındadır.

İyon kromatografisininin başlıca avantajı; çok küçük örnek hacimlerinin yeterli olmasıdır. Alkali ve toprak alkali iyonların 30 dk. dan daha az zamanlarda birlikte analizi mümkündür, NH_4^+ iyonları bile tayin edilebilir.

IC besleme sularındaki analizler içinde pratiktir. Böylece korrozif iyonların ayrılması için önlemler alınmasını sağlar.

IC ile deniz ve göl sularındaki anyonların tayini ve fotografik jellerdeki tiyosülfatın tayininde yapılabilir. Su kalitesi ve su kirliliği analizlerinde, içme sularındaki anyon içeriklerinin tayininde ve doğal su kaynaklarındaki anyonların analizinde IC kullanılır.

IC'nin en önemli kullanımlarının biriside; yüzey sularındaki mikroorganizmaların büyümesi için gerekli nitröentlerin analizinde kullanılmasıdır.

IC ile kalite kontrol parametrelerin testide yapılabilir. Su sertliğinin (Ca^{2+} ve Mg^{2+}) içeriğinin tayininde kullanılır. Ham ve biyolojik işlemlerle atık sulardaki sodyum-meta-arsenat tayininde kullanılır. Okyanus suları, jeotermal sular ve kuyu sularının karakterizasyonunda oldukça önemli kullanıma sahiptir. Nehir, göl ve okyanuslardaki, doğal içerikli sulardaki katı materyallerin tayininde kullanılır. IC nin su kirliliği analizlerindeki en önemli kullanımlarından biride sonuç efluent sularındaki iyon içeriğinin belirlenmesidir. (Bira ve kağıt endüstrileri)

2.5.7. IC'nin endüstriyel alandaki uygulamaları(27)

Sık sık bacadaki gaz temizleyici işlemlerinde magnezyum ve kalsiyumun saptanması gereklidir. Temizleme etkisi, magnezyum konsantrasyonuna bağlıdır. Aynı zamanda, çift al-

kali temizleme sistemlerinde, temizliyecileri ölçen, CaSO_4 de artan kalsiyum konsantrasyonlarında meydana gelir. Monovalent katyonlar, magnezyum ve kalsiyum sırasıyla nitrik asit ve fenilen diamonyum klorür elusyonuyla bu sistemlerde saptanabileceği gösterilmektedir.

Diğer uygulamalar ise, sütteki kalsiyum seviyelerinin analizini ve meyve sularındaki sodyum, amonyum ve potasyumun saptanmasını kapsar. Hububatlar, tutkallar, meyve suarı, soda ve diğer yiyecek maddeleri, vitaminler ve korozyon ürünleri gibi farklı büyüklükteki örneklerin analizi katyon kromatografisi ile yapılabilmektedir.

2.5.8. IC'nin kliniksel alandaki uygulamaları(27)

Katyon-iyon kromatografisinin klinik alandaki ilk uygulamaları köpek kan serumundaki sodyum ve potasyum ile insan idrarındaki, sodyum, amonyum ve potasyumun tespitini içeren çalışmalar şeklindedir.

3.DENEYSSEL KISIM

3.1.Materyal ve Metot

Çalışmamızda;(QIC Analyzer) DIONEX ION CHROMATOGRAPHY kullanılmaktadır.Ayrıca analiz işlemlerinde iyon kromatografisine bağlı olarak; HPIC AG-4A Guard (Koruyucu) kolonu, HPIC-AS4A Separator (Ayırıcı) kolonu, AMMS (Anyon Mikro Membran) Sapsör kolonu gibi yardımcı aletler kullanılmıştır.

Kromatogramların kantitatif tayinlerinde;Spectra Physics-SP4290 integratöründen yararlanılmaktadır.

Bütün kromatografik ayırmalarda; eluent olarak 200mM Na_2CO_3 -150mM NaHCO_3 karışımı kullanılmış olup eluent akış hızı dakikada 2.0 ml olarak ayarlanmıştır. Rejenerant olarak, 25 mN H_2SO_4 kullanılarak ve rejenerant akış hızı dakikada 3 ml düzeyinde tutulmuştur.

Örnekler kromatografa; Luer-1L 009 şırıngası ve 0,2 μm gözenekli tek kullanımlı filitre (Ref.No.462810) sistemin-den geçirildikten sonra verilmiştir.

Nitrat seçici elektrot; Corning 00315013 kodlu iyon değiştirme membranlıdır.

Referans elektrot olarak, Orion 90-92 model çift temaslı Ag/AgCl kullanılmıştır. İyonmetre düzeneği, Orion 601 A model İyon analizörüdür.

Nitrat seçici elektrodun iç çözeltisi, Corning 477 58 9000 ile doldurulmuştur.

Referans elektrodun iç çözeltisi, 1M'lık KCl olup referans elektrodun dış ceket çözeltisi, 0,1 M'lık NaF'dür.

Hazırlanan bütün çözeltilerde; Millipore Water Purification system'inden sağlanan 0,005 μ S iletkenliğe sahip ve 0,22 μ m filitreden süzölmüş deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.1. Stok anyon çözeltilerin hazırlanması

1000 ppm Florür: 0,22 gr NaF (Merck 6450) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Klorür: 0,17 gr NaCl (Merck 6400) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Bromür: 0,13 gr NaBr (Merck 6360) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Nitrat: 0,14 gr NaNO₃ (Merck 6535) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Sülfat: 0,15gr Na₂SO₄ (Merck6643) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm İyodür: 0,13 gr KI (Merck 5040) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Fosfat: 0,13 gr NaH₂PO₄ (Merck 6576) balonjojede deiyonize suda çözölerek 100 ml'ye tamamlanmıştır.

Borik Asit çözeltisi(1M)

Nitrat elektrodun kullanımı sırasında;koruyucu çözelti olarak, borik asit kullanılmış olup 6,2 gr borik asitin 100 ml sıcak suda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

1M NaF

Iyon şiddetini ayarlamak amacıyla, 4,2 gr NaF (Merck 6450) 100 ml'ya tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.1.1.1.Standart çözeltilerin hazırlanması

Tayini yapılan anyonların bütün standart çözeltileri 1000 ppm'lik stok çözeltilerden hazırlanmıştır.

Standart florür çözeltileri: 0.5 1 1.5 2 2.75 (ppm)

Standart klorür çözeltileri: 0.05 1 1.5 2 2.5 3
3.5 (ppm) *

Standart bromür çözeltileri: 1 1.5 2 3 3.5 4 5 6
7 8 9 10 (ppm)

Standart nitrat çözeltileri: 0.5 1 2 3 4 5 6 7 8
9 (ppm)

Standart sülfat çözeltileri: 0.5 1 2 3 4 5 6 7 8
9 10 11 12 (ppm)

Standart iyodür çözeltileri: 1 2 4 6 8 10 12 14
16 18 20 (ppm)

Standart fosfat çözeltileri: 0.5 1 2 3 4 5 6 7
8 9 10 11 12 (ppm)

*(ppm= mg/L)

3.1.3. Kullanılan diğer çözeltiler

a-)Stok eluent: 200mM Na₂CO₃ (Merck 6398)
150mM NaHCO₃ (Merck 6325)

21,2 gr sodyum karbonat ve 1,26 gr sodyumbikarbonat balonjojede deiyonize suda çözülerek 1000ml' ye tamamlanmıştır.

Çalışmada kullanılan eluent konsantrasyonları için (2.00mM Na₂CO₃, 0.150mM NaHCO₃) her 1000 ml suya, hazırlanan stok çözeltiden 10 ml ilave edilerek 4L' lik eluent çözeltisi hazırlanmıştır.

b-)Rejenerant: 25mN H₂SO₄

3L deiyonize suya 3 ml derişik sülfirik asit eklenip 4L'ye tamamlanarak 25mN H₂SO₄ hazırlanmıştır.

Ayrıca, tüm eluent ve rejenerantların hazırlanmasında vakum pompası kullanılarak çözünmüş gazların uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.

3.1.4.Örnek hazırlama işlemleri

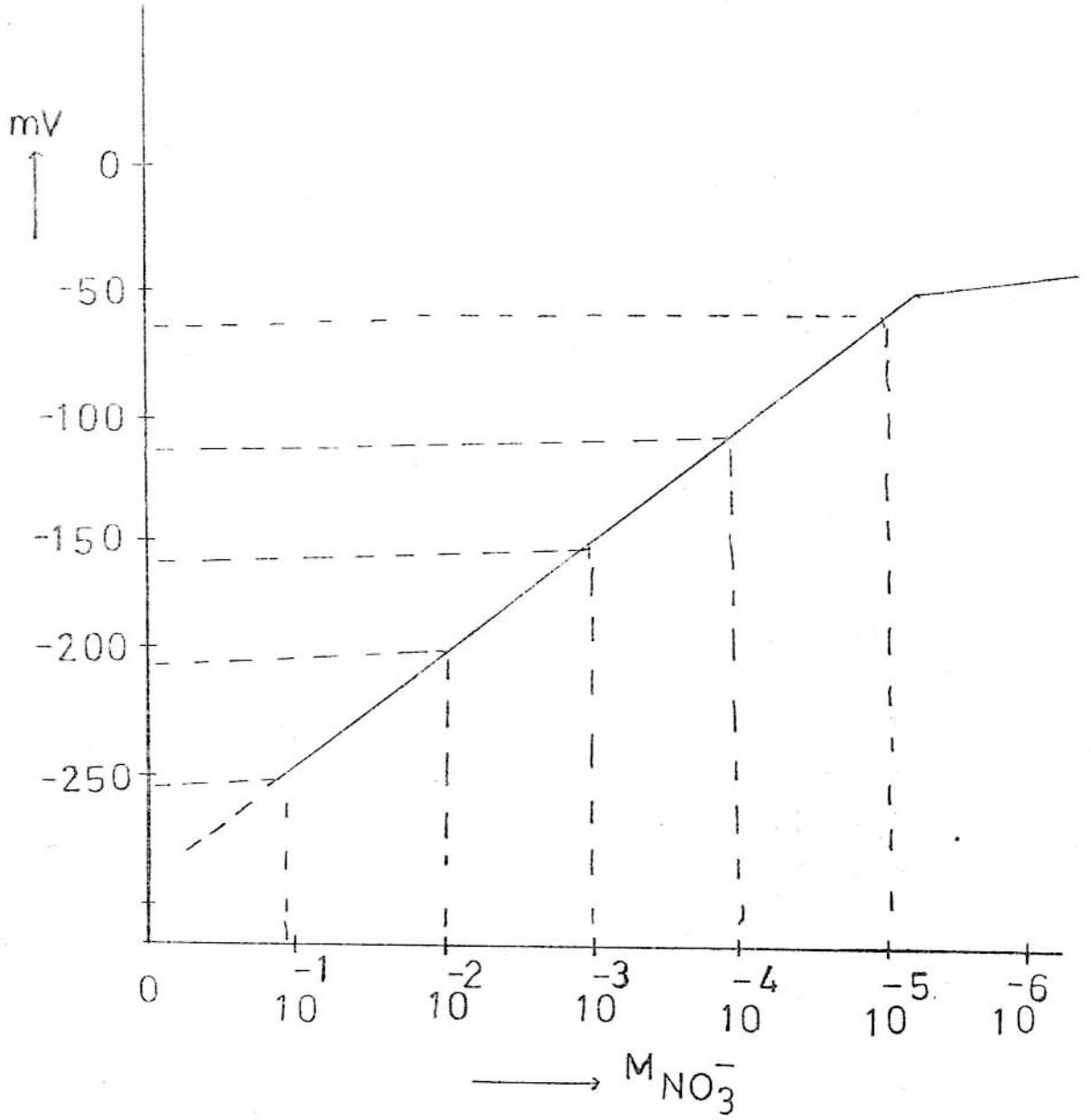
Malatya ili içerinin; içme suyu, yağmur suyu, kaynak suyu ve Karakaya baraj gölü olmak üzere değişik istasyonlardan; yaklaşık 500ml 'lik su örneklere polietilen kaplar içerisinde alınarak ; aynı gün içerisinde laboratuvarda analizlenmeye çalışılmıştır.

Nitrat tayininde; iyon-seçici elektrod yardımıyla yapılan potansiyometrik yöntemde ise, temin edilen her bir örnek, laboratuvara getirilir getirilmez 100 ml ' si polietilen kaplara alınıp üzerine 1 ml borik asit çözelti eklenmiştir.

3.2.Deneysel İşlemler

3.2.1.Nitrat iyon seçici elektrotla yapılan alışmalar

Nitrat tayininde; iyon kromatografisinin yanısıra iyon-seçici elektrod yardımıyla yapılan potansiyometrik yöntemde ise; örnek hazırlama basamağında anlatılan işlemler yapıldıktan sonra, buradan alınan örneklere aynı gün, aynı şekilde hazırlanmış standart çözeltiler yardımıyla çizilen kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak nitrat derişimi saptanmıştır. Şekil.3.de kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil.3. Standart Nitrat İyonu Kalibrasyon Eğrisi

3.2.2. İyon kromatografisi ile yapılan çalışmalar

İyon kromatografisinde; anyon analizi için 40 µl'lik su örneği, 0,2 µm'lik filtreden süzülerek enjekte edilmiş her bir anyona ait kromatogramlar ortalama 20 dk. içerisinde alınmıştır.

3.2.2.1. Standartlarla yapılan çalışmalar

Çalışmamızda tayini yapılacak anorganik anyonların; belirli derişimlerde hazırlanan standartlarla, iyon kromatografisine tek tek verilerek saptanan tutulma zamanları Tablo.3.1'de gösterilmektedir.

Tablo.3.1. Bazı Anyonların Tutunma Zamanları

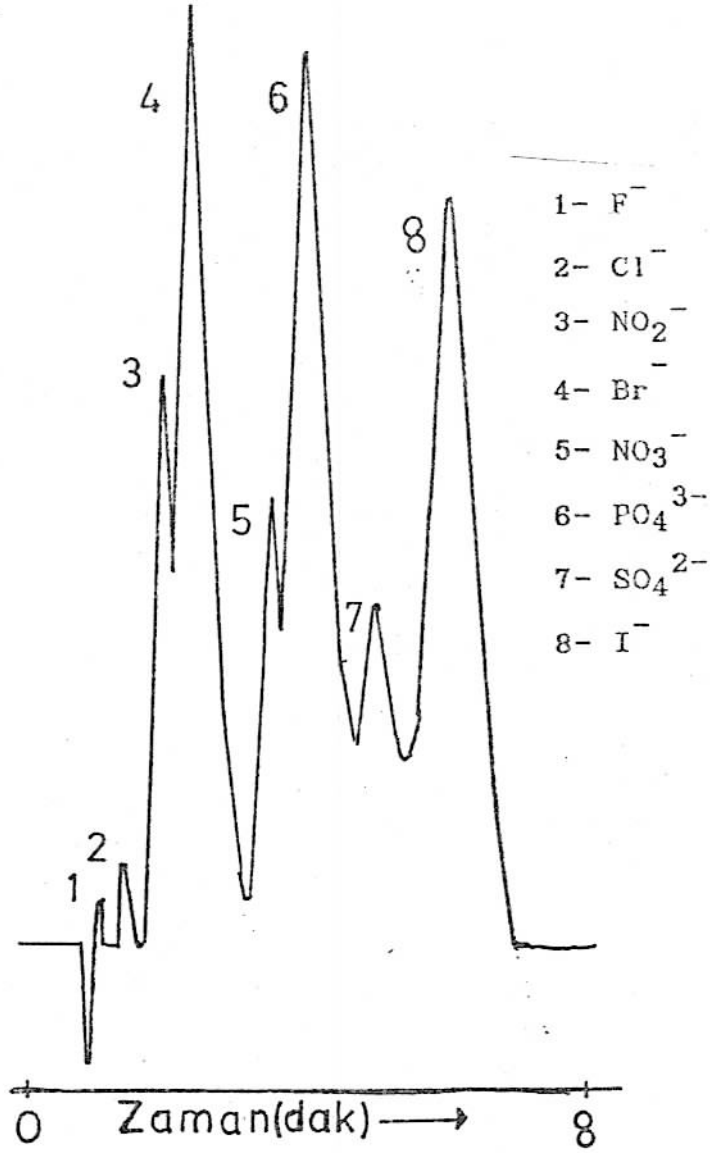
Anyonlar	Konsantrasyon (mg/L)	Tutulma zamanları (dak)
F ⁻	2.00	1.26
Cl ⁻	1.40	2.30
Br ⁻	1.00	2.70
NO ₃ ⁻	5.00	3.24
PO ₄ ³⁻	10.00	3.85
SO ₄ ²⁻	10.00	6.43
I ⁻	12.50	7.90

Elde edilen tutulma zamanlarına göre, deniz suyunda fazla miktarda olması beklenen Cl^- anyonunun diğer altta kalan anyonların görülmesine engel olacağını söyleyebiliriz. Ancak, birbirinden oldukça farklı zamanlarda pik veren Cl^- (2.30) ve SO_4^{2-} (6.43) anyonlarının aynı anda analizinin mümkün olacağı; Department of Chemistry College of William and Mary Williamsburg, Virginia'da yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmada 16000 mg/L Cl^- anyonu ihtiva eden deniz suyunda bile SO_4^{2-} anyonunun görülmesinin tutulma zamanlarının birbirinden oldukça farklı olmasının bir sonucu olduğu gösterilmiştir(28).

Her bir anyonun iyon kromatografisi ile analitik tutulma zamanının saptanmasından sonra, karışım halinde pik profillerinin optimum ayrılma şartları araştırıldı. Bu optimum şartlar ve pik profilleri aşağıda gösterildiği gibidir.

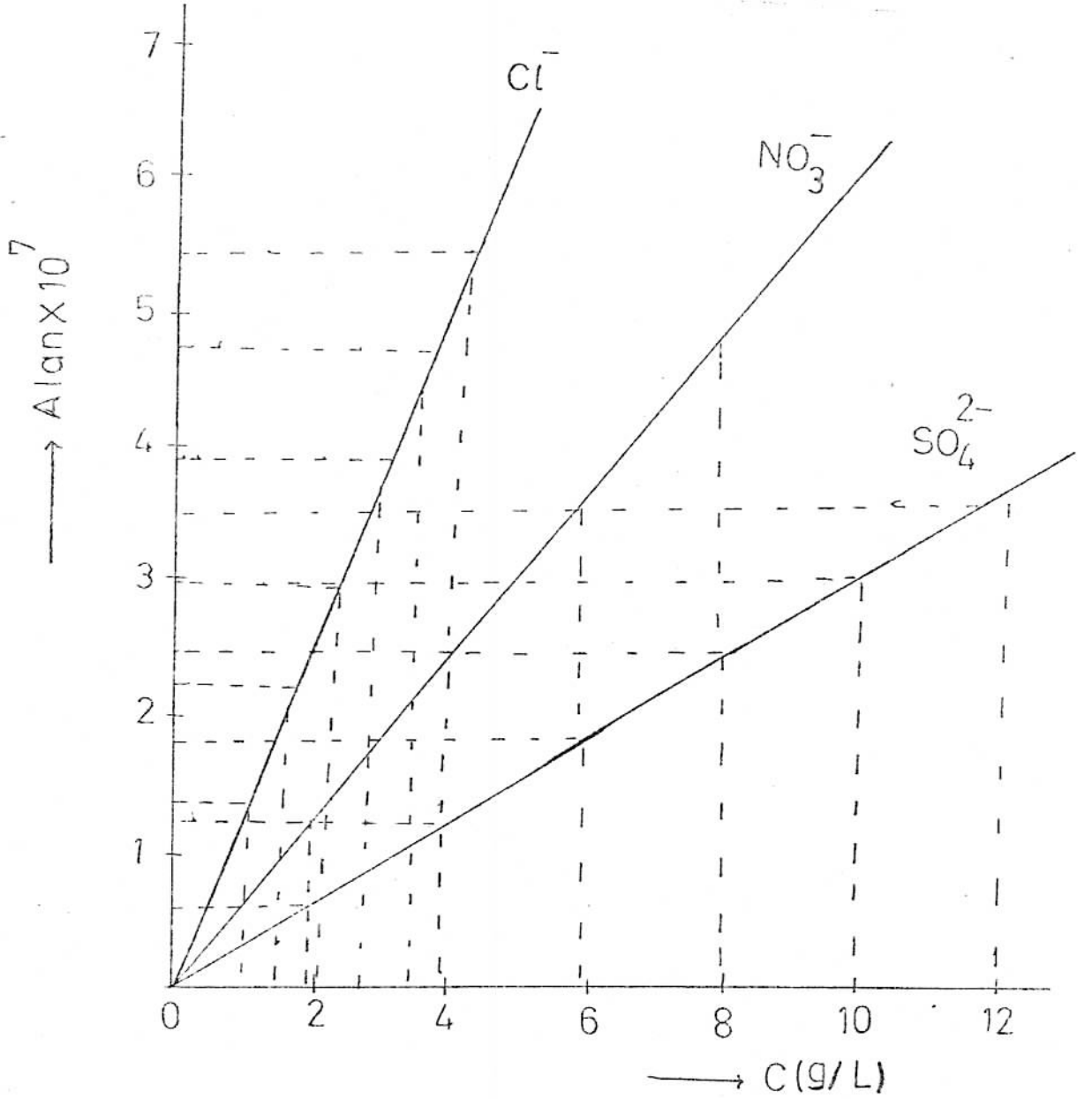
Optimum Şartlar

Ayırıcı Kolon	: HPIC - AS4A
Koruyucu(ön) Kolon	: HPIC - AG4A
Eluent	: 2.00 mM Na_2CO_3 0,150 mM NaHCO_3
Eluent akış hızı	: 2ml/dk
Supresör	: AMMS (Anion Micro Membrane)
Rejenerant	: 25 mN H_2SO_4
Rejenerant akış hızı	: 3ml/dk



Kromatogram.3.1.Standart Anyon Karışımlarının Kromatogramı

Iyon kromatografisi ile analizlenen Cl⁻, NO₃⁻ ve SO₄²⁻ anyonlarına ait kalibrasyon grafiği şekil.4.de gösterilmiştir(Standart kalibrasyon eğrisi).



Şekil.4.Cl⁻,NO₃⁻ ve SO₄²⁻ Anyonlarına ait Kalibrasyon Grafiği .

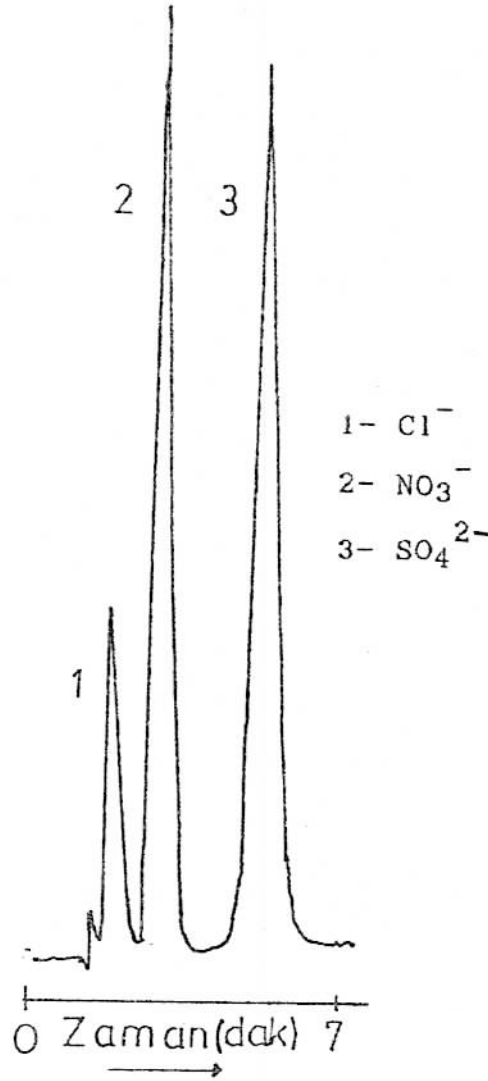
Standart anyon karışımlarının (F⁻,Cl⁻,Br⁻,NO₃⁻,PO₄³⁻, SO₄²⁻,I⁻) bağıl standart sapma değerleri Tablo.3.2.de gösterildiği gibidir.

Tablo.3.2.Standart Anyon Karışımlarının (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , I^-) Bağlı Standart Sapma Değerleri.

Standart Anyon	Derişim(mg/L)	Bağılı Standart Sapma (%)
F^-	2.00 ± 0.11	5.9
Cl^-	1.40 ± 0.07	5.8
NO_2^-	3.80 ± 0.11	3.0
Br^-	1.00 ± 0.09	10.3
NO_3^-	5.00 ± 0.05	0.1
PO_4^{3-}	10.00 ± 0.05	0.5
SO_4^{2-}	10.00 ± 0.02	0.2

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İyon kromatografisinde su örnekleri ile yapılan çalışmalarda; Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi anorganik anyonların pik profilleri 30 μS için, hemen hemen her örnekte görülmüştür. Çeşme suyu, yağmur suyu ve Karakaya baraj gölüne ait pik profilleri Kromatogram 3.2.de verilmiştir.

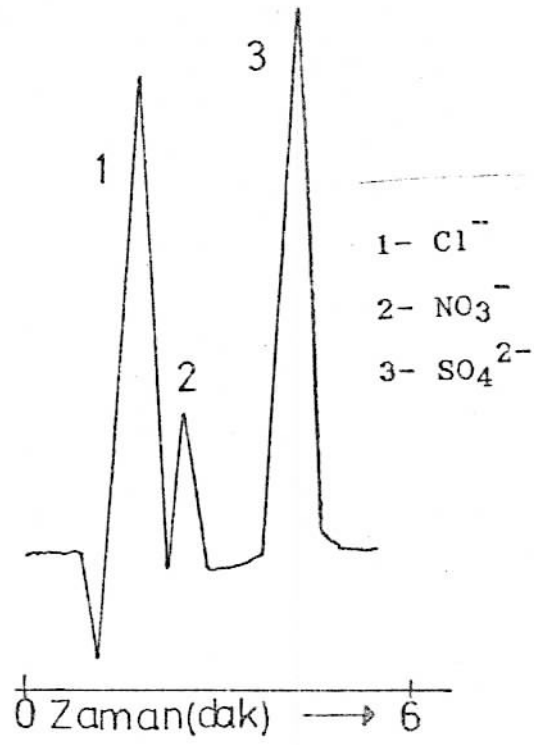


Kromatogram.3.2.a.Çeşme Suyu Kromatogramı

1: 0,53 mg/L

2: 4,03 mg/L

3: 4,52 mg/L

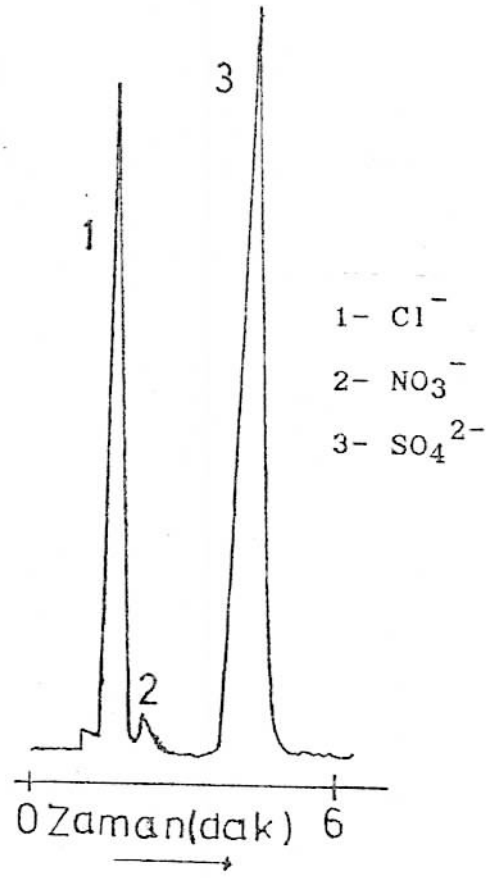


Kromatogram.3.2.b.Yağmur Suyu Kromatogramı

1: 1,48 mg/L

2: 2,12 mg/L

3: 10,60 mg/L



Kromatogram.3.2.c.Karakaya Baraj Gölü Kromatogramı

1: 1,57 mg/L

2: 2,18 mg/L

3: 5,57 mg/L

Ancak F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} ve I^- sularda çok düşük derişimlerde olduğundan (ppb seviyesinde) ölçüm sınırının altında bulundu(Bak EK-3). Bu nedenle gürültü şeklinde görülmüştür. Gürültüyü engellemek ve bahsedilen anorganik anyonlara ait pik profillerini görebilmek amacıyla örnekleri deriştirip iyon kromatografisine enjekte edildiğinde; Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} miktarıda arttığından diğer pikleri örterek görülmelerini engellemiştir.

Ancak , içme sularındaki anyonların tayinine dayanan ayrı bir çalışmada; Ion Pac AS9 kolonu ve iletkenlik dedektörü kullanılarak ppb seviyesindeki ; Florür, Klorür, Bromür, Nitrit, Klorat, Bromat, Nitrat, Sülfid, Sülfat anyonlarının tayini yapılabilmüştür(29). Bu derece çoklu analizin tayininin yapılabilmesi kullandıkları AS 9 olarak adlandırılan kolon sisteminin dolgu maddesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Yine bizim özellikle üzerinde durduğumuz fakat tayinini gerçekleştiremediğimiz I^- anyonunun tayini, değişik dedektör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Ultraviyole dedektörü kullanılarak ppb seviyesindeki I^- tayini gerçekleştirilmiştir(30).

Malatya ili ve Malatya çevresindeki illerden alınan içme suyu örnekleri ile yaptığımız çalışmalara ait kantitatif sonuçlar Tablo.3.3.ve Tablo.3.4 'de görülmektedir.

Tablo.3.3.Malatya Şehir Şebekesinden Su Alan Mahalle ve Kasabalarla, Malatya'nın Bazı Yörelerinden Alınan İçme Suyundaki Klorür, Nitrat ve Sülfat Miktarlarının İyon Kromatografisi İle Tespit edilmiş sonuçları.

Örneğin Alındığı Yer	Tarih	Cl ⁻ (ng/L)	NO ₃ ⁻ (ng/L)	SO ₄ ²⁻ (ng/L)
Hekimhan	11.05.90	0.53±0.01	4.03±0.01	4.52±0.03
Hekimhan	12.05.90	0.59±0.01	7.22±0.01	4.01±0.01
Hekimhan	14.05.90	0.52±0.02	5.60±0.01	4.22±0.03
Hekimhan	15.05.90	0.63±0.02	6.90±0.02	4.13±0.01
İstasyon	18.05.90	0.85±0.01	3.11±0.05	2.27±0.01
Kampüs	18.05.90	1.20±0.01	3.52±0.01	6.08±0.01
Şoföler Cemiyeti	18.05.90	0.74±0.03	3.49±0.01	2.41±0.03
Cezni Kartay Cad.	18.05.90	0.81±0.01	4.14±0.03	2.18±0.02
Fuzuli Cad.	18.05.90	0.89±0.01	4.10±0.01	3.92±0.01
Hidayet Mah.	18.05.90	0.81±0.01	3.90±0.04	2.87±0.02
İsmet Paşa Cad.	18.05.90	0.93±0.03	4.14±0.03	0.93±0.03
Orduzu	18.05.90	1.36±0.03	4.60±0.02	1.10±0.03
Orduzu Pınar Suyu	19.05.90	1.74±0.04	4.50±0.01	1.53±0.01
Orduzu Pınar Suyu	20.05.90	4.33±0.03	8.00±0.05	5.56±0.02
Sıtaapınarı	18.05.90	0.68±0.01	3.56±0.01	2.72±0.01
Sivas Cad.	18.05.90	0.78±0.01	4.20±0.03	1.68±0.02
Dört Yol	18.05.90	0.96±0.01	3.82±0.01	2.01±0.01

Yazlak	16.04.90	5.33±0.01	17.81±0.01	20.24±0.01
Yazlak Göl Suyu	16.04.90	5.36±0.01	14.27±0.02	15.54±0.02
Akçadağ	16.04.90	15.96±0.02	13.65±0.02	20.00±0.03
Suçatı	16.04.90	8.12±0.01	12.89±0.01	11.62±0.01
Doğanşehir	16.04.90	6.74±0.01	21.00±0.03	8.12±0.01
Kadılı	16.04.90	3.03±0.02	5.25±0.01	13.53±0.01
Kapıdere	16.04.90	2.42±0.01	9.09±0.05	8.36±0.04
Kumlu	16.04.90	3.03±0.03	11.63±0.01	20.30±0.01

Su örnekleri ile yaptığımız çalışmalar sonucu bulunan değerlerin grup standart sapmasına ilişkin notlar (Ör. Hekimhan yöresi içme suyu) EK-1'de verilmiştir.

Yine Hekimhan yöresinden alınan içme suyu örnekleri ile yapılan çalışmalar sonucu bulunan güven sınırı değerleri EK-2'de verilmiştir.

Bulunan sülfat derişimlerinin halk sağlığı ve çevre kimyası açısından yorumuna bakılırsa; Sülfat, tabiatta çok yaygın olup, doğal sularda birkaç mg/l'den 1000mg/L'ye kadar değişen konsantrasyonlarda bulunabilir. Fazla miktarda sülfat içeren, özellikle magnezyum sülfat ve alkali sülfatlarca zengin olan sular, bağırsaklar üzerinde müshil etki göstermekte, sülfat miktarının SO_4^{2-} -S olarak 166 mg/L'nin üzerine çıkması ile midede hazımsızlık ve sinir sisteminde bozukluklar oluşmaktadır. İçme suyu standartlarında müsaade edilebilen değer 200mg/L SO_4^{2-} , maksimum değer ise 400mg/L SO_4^{2-} olarak sınırlandırılmıştır. Bu değerleri SO_4^{2-} -S bi-

riminden ifade etmek istersek , müsaade edilebilen değer 66,6 mg/L, maksimum değerde 133 mg/L SO_4^{2-} -S olur. Yapılan analizler sonucunda hiçbir su örneğinin SO_4^{2-} -S konsantrasyonunun 66,6 mg/L'yi aşmadığı görülmüştür.

İçme suyu standartları TS.266'ya göre, hiç bulunmaması arzu edilen NO_3^- ve NO_2^- iyonlarından NO_3^- iyonu bütün örneklerde mevcuttur. Dünya sağlık teşkilatı (WHO)'nun NO_3^- -N için kabul ettiği üst sınır değer; 10mg/L NO_2^- -N veya 45 mg/L NO_3^- 'dır. İçme sularında NO_3^- konsantrasyonu bu sınırlar aştığında methemoglobinemia hastalığına neden olarak insan sağlığını tehdit etmektedir(21). Nitrat için elde edilen sonuçlara göre; içme suyu örneklerinin NO_3^- içeriği belirtilen sınıra ulaşmadığı görülmüştür.

İçme suyu kalitesi bakımından Cl^- miktarının 200 mg/l yi aşmaması arzu edilirken müsaade edilebilen en yüksek değer 1600mg/L'dir. Su örneklerinin Cl^- konsantrasyonu bahsedilen değerlerin altındadır.

Tablo.3.4.Malatya'ya Komşu İl ve İlçelerinden Alınan İçme Sularındaki Klorür, Nitrat ve Sülfat Miktarları

Örneğin Alındığı Yer	Tarih	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Gölbaşı	16.04.90	3.39±0.01	10.54±0.01	7.75±0.01
Çetinkaya	16.04.90	16.24±0.04	7.63±0.02	14.06±0.02
Avşar	16.04.90	4.24±0.03	4.96±0.01	17.81±0.01

Güneş	16.04.90	9.69±0.01	12.36±0.01	32.10±0.06
Göçentaşı	16.04.90	5.45±0.05	7.15±0.03	20.48±0.02
Cürek	16.04.90	9.57±0.04	9.21±0.02	38.45±0.01
Demirdağ	16.04.90	48.00±0.01	8.84±0.02	47.50±0.03
Divriği	16.04.90	5.33±0.05	17.85±0.01	20.24±0.04
İskenderun	17.04.90	11.20±0.04	9.29±0.02	10.34±0.02
Hersin	17.04.90	36.86±0.01	0.83±0.01	0.49±0.01
İsdenir	17.04.90	3.56±0.02	9.07±0.03	15.33±0.01
Yakacık	17.04.90	8.65±0.01	0.62±0.02	12.69±0.02
Erzin	17.04.90	31.29±0.03	14.37±0.01	15.12±0.02
Toprakkale	17.04.90	17.03±0.01	14.27±0.02	29.20±0.01
Osmaniye	17.04.90	11.19±0.04	9.08±0.06	28.33±0.03
Mamure	17.04.90	11.30±0.01	10.93±0.01	17.66±0.01
Taşoluk	17.04.90	11.51±0.04	12.25±0.02	25.33±0.03
Yarbaşı	17.04.90	14.38±0.03	15.65±0.05	20.95±0.05
Bahçe	17.04.90	7.23±0.01	8.01±0.01	8.43±0.01
Ayran	17.04.90	10.24±0.03	9.98±0.01	23.80±0.01
Fevzipaşa	17.04.90	8.43±0.01	7.49±0.01	11.93±0.01
Nurdağ	17.04.90	5.99±0.04	14.37±0.01	12.36±0.03

İyon kromatografisi ve iyon-seçici elektrodla bulunan nitrat derişimleri Tablo.3.5.' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo.3.5. İyon Kromatografisi ve İyon-Seçici Elektrodla Bulunan Nitrat Miktarları.

Örneğin Alın. Yer	Tarih	IC ile Bulunan Nitrat (ng/L)	İyon-Seçici Elektr. Bulunan Nitrat(ng/L)
Hekimhan	11.05.90	4.03±0.01	5.48±0.03
İstasyon	18.05.90	3.11±0.05	4.58±0.01
Kampüs	18.05.90	3.52±0.01	3.92±0.05
Şöförler Cemiyeti	18.05.90	3.49±0.01	3.80±0.01
Cezmi Kartay Cad.	18.05.90	4.14±0.03	5.02±0.01
Fuzuli Cad.	18.05.90	4.10±0.01	4.65±0.02
Hidayet Mah.	18.05.90	3.90±0.04	4.65±0.01
ismet Paşa Cad.	18.05.90	4.14±0.03	6.71±0.01
Orduzu	18.05.90	4.60±0.02	5.47±0.07
Sıtmapınarı	18.05.90	3.56±0.01	4.18±0.04
Sivas Cad.	18.05.90	4.20±0.03	4.83±0.01
Dört Yol	18.05.90	3.82±0.01	5.22±0.02

Tablo.3.5.de görüldüğü gibi iyon-seçici elektrotla yapılan analiz sonuçları daha büyük değerler vermekte olup kesinliği gösteren standart sapma değerleri aynı düzeydedir.

Ancak analiz süreleri açısından değerlendirirsek iyon kromatografisi ile 8 tane anyon 20dk.gibi süre zarfında analizlenirken, iyon-seçici elektrotla sadece bir örnekteki nitrat tayininin bu kadar zamanda yapıldığı görülmüştür.

Fakat kalibrasyon grafiğini çizebilmek için standartlarla yapılan çalışma süresi, her iki yöntemdede hemen hemen aynıdır. Bu da iyon kromatografisinin doğruluğu ve kesinliği yanında çoklu analizlerde hızlılığını göstermek açısından büyük önem taşımaktadır. Sonuçta iyon kromatografisinin çoklu analizler için ideal olduğunu söyleyebiliriz.

Iyon kromatografisi ile yapılan çalışmalarda; çok küçük örnek hacimleri (40 µL) yeterli olduğu halde, standart metotlarla yapılan çalışmalarda; örneğin, potansiyometrik veya titrimetrik metotta büyük örnek hacimlerine (en az 50 ml), büyük ölçüde deriştirmelere (özellikle titrimetrik metotta) ve çok sayıda işleme gereksinim duyulmaktadır.

Malatya'nın değişik bölgelerinden ve değişik günlerde alınan yağmur sularının analizleride Tablo.3.6.'da gösterildiği gibidir.

Tablo.3.6. Malatya Yağmur Suyundaki Klorür, Nitrat ve Sülfat Miktarının İyon Kromatografisi ile Tayini

Örneğin Alındığı Yeri	Tarih	Cl ⁻ (ng/L)	NO ₃ ⁻ (ng/L)	SO ₄ ²⁻ (ng/L)
Fuzuli Cad.	10.05.90	1.06±0.01	15.27±0.03	5.09±0.03
Fuzuli Cad.	11.05.90	5.33±0.03	14.21±0.04	4.45±0.03
Cezmi Kartay Cad.	10.05.90	1.48±0.01	2.12±0.01	10.60±0.01
Kampüs	16.04.90	5.72±0.01	3.81±0.02	7.21±0.01
Kampüs	18.05.90	1.21±0.04	5.67±0.04	0.68±0.05
Kampüs	19.05.90	0.68±0.02	5.95±0.02	1.45±0.02

Karakaya Baraj Gölünden alınan su örnekleri ile yaptığımız çalışmalara ait kantitatif sonuçlar Tablo.3.7.'de görülmektedir.

Tablo.3.7. Karakaya Brj. Gölüne ait Sonuçlar.

Örneğin Alındığı Yer	Tarih	Cl ⁻ (ng/L)	NO ₃ ⁻ (ng/L)	SO ₄ ²⁻ (ng/L)
Karakaya Brj.(1m)	04.07.90	1.57±0.01	2.18±0.01	5.57±0.01
Karakaya Brj.(3m)	04.07.90	1.92±0.06	2.08±0.04	6.01±0.03
Karakaya Brj.(5m)	04.07.90	1.83±0.03	2.42±0.03	6.31±0.04

EK-1

Hekimhan yöresinden alınan 4 su örneğindeki Klorür miktarı, iyon kromatografisiyle tayin edilmiştir. Sonuçlar aşağıda verilmiştir. Yöntem için seçimli kesinlik verilerine dayanan standart sapma değeri hesaplanmıştır. Diğer elde edilen standart sapma değerleri aynı şekilde bulunmuştur.

Örnek Sayısı	Deney Sayısı	Cl ⁻ Miktarı (mg/L)	Ortalama mg/L Cl ⁻	Ort. Sapmaların Karelerinin Top.
1	5	0.53,0.52,0.50 0.52, 0.53	0.52	6×10^{-4}
2	5	0.59,0.58,0.56 0.57,0.59	0.58	6×10^{-4}
3	4	0.52,0.50,0.49 0.48	0.50	9×10^{-4}
4	5	0.63,0.60,0.61 0.61, 0.62	0.61	1×10^{-3}
Deney Sayısı	28		Karelerin Toplamı	3.1×10^{-3}

Örnek 1 için işlemler aşağıdaki gibidir.

X_i
0.53
0.52
0.50
0.52
0.53

2.60

3

$$\bar{X}_1 = \frac{2.60}{3} = 0.52$$

$(X_i - \bar{X}_1)$	$(X_i - \bar{X}_1)^2$
0.01	1×10^{-4}
0.00	0.00
0.02	4×10^{-4}
0.00	0.00
0.01	1×10^{-4}

Kareler Toplamı	= 6×10^{-4}

Diğer kolondaki değerler de aynı yolla bulunmuştur.

$$S = \left[\frac{6 \times 10^{-4} + 6 \times 10^{-4} + 9 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3}}{19 - 4} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$S = 0.01 \text{ mg/L Klorür}$$

EK-2

EK-1'de değindiğimiz Hekimhan y6resinden alınan su numunelerinin sonuılarına dayanılarak bulunan g6ven sınırı değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

EK-1'deki 6rnekte 1 nolu 6rneğin ortalama değerini için (0.52mg/L Klor6r) % 68 ve % 95 g6ven sınırını ř6yle hesaplayabiliriz. (S = 0.01)

G6ven Sınırı %	Z
50	± 0.67
68	± 1.00
80	± 1.29
90	± 1.64
95	± 1.96

Beş 6l6m için;

$$\mu \text{ için g6ven sınırı} = \bar{X} \pm \frac{Z \sigma}{(N)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\% 68 \text{ g6ven sınırı} = 0.52 \pm \frac{1.00 \times 0.01}{(5)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 0.52 \pm 0.004$$

$$\% 95 \text{ g6ven sınırı} = 0.52 \pm \frac{1.96 \times 0.01}{(5)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 0.52 \pm 0.008$$

Yani gerçek ortalama %68 şansla 0.516 ile 0.524 mg/L Cl, %96 şansla 0.512 ile 0.528 mg/L arasındadır.

EK-3

Standart olarak hazırladığımız anyonların tayin sınırı değerleri; $C = C_{k\ddot{o}r} + 3S$ formülüne göre hesaplanır.

$$C = \text{Tayin Sınırı} \quad S = \text{Standart Sapma}$$

$$C_{k\ddot{o}r} = \text{Kör Örneğın derişimi (0 kabul edilmiştir).}$$

Örnek. 2mg/L Florür için standart sapma değeri 0,11(Tablo 3.2.) bulunmuştur. Buna göre tayin sınırı;

$$C = C_{k\ddot{o}r} + 3S$$

$$C = 0 + 3 * 0,11 \quad C = 0,33 \text{ mg/L}$$

diğer anyonların tayin sınırı değeri de aynı şekilde bulunmuştur.

Anyonlar	Tayin Sınırı
F^-	0,33
Cl^-	0,21
NO_2^-	0,33
Br^-	0,27
NO_3^-	0,15
PO_4^{3-}	0,15
SO_4^{2-}	0,06

Nitrat İyon-Seçici Elektrodla bulunan nitrat anyonunun tayin sınırı değeri ise;

$$C = C_{k\ddot{o}r} + 3S$$

$$C = 0 + 3 * 0,01 \quad C = 0,03 \text{ mg/L}$$

EK-4

IÇME SULARININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ (TS.266)

Madde İsmi	Müsaade Edilebilen Değer	Mak. Değer
I.Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
I.1.Florür	1,0	1,5mg/L
II.2.Nitrat	-	45 mg/L
II.İçilebilme Öz. Etki Eden Maddeler		
II.1.Sülfat	200	400mg/L
II.2.Klorür	200	600mg/L
II.3.Nitrit	-	-

KAYNAKLAR

- 1- Ş. GÜÇER, F. FUCHS ve H. SONTHEMIER, " İyon Kromatografisinin Su Kimyasındaki Uygulamaları", Çevre 89, 5. Bilim ve Çevre Kongresi, 190 (1989).
- 2a- H. KESKİN, Besin Kimyası, 4. Baskı, Cilt I, Fatih Yayınevi, İstanbul (1981).
- 2b- A. HAROLD HARPER, Fizyolojik Kimyaya Bakış, Ege Üni. Tıp Fak. Yayın No:100, İzmir(1976).
- 3- H. FARSAM, N. AHMADI, J. Food Science, 43, 274 (1978).
- 4- H. STOOFF, Chemische und Physikalisch Fragender Wasserversorgung, Schriftenreihe Wa. Bo. Lu. (1949).
- 5- K. G. MENTEŞ, " Su ve Mineral Metabolizması", Fizyolojik Kimyaya Giriş, Ege Üni. Biyokimya Kürsüsü, Ege Üni. Matbaası, Sa: 566,574,576 Bornova-İzmir.
- 6- T. GİRİTLİOĞLU, "İçme Suyu Kimyasal Analiz Metotları" İller Bankası Yayın No.18 (1975).
- 7- International Standart For Drinking-Water, Third Edition World Healt Organization, Geneva (1971).
- 8- European Standards For Drinking-Water, Second Edition, World Healt Organization, Geneva (1970).
- 9- M. ÖZDEMİR,S. KIRIMHAN, "Erzurum Merkez Çeşme Sularında Nitrat ve Nitrit Miktarlarının Araştırılması", Doğa Bilim Dergisi, Mühendislik/Çevre, TÜBİTAK, Seri B Cilt 6 Sayı 2, Sa:49-55 (1982).
- 10- Ş. GÜÇER, F. FUCHS ve H. SONTHEMIER, " İyon Kromatografisi ile Yağmur Sularında Bazı Anyon Analizleri", Çev-

re 88 4. Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, İzmir, (1988).

- 11- L.S. EVANS, The Botanical Review, 50, (1984).
- 12- R.D. KENNETH ve R.C. WILLIE, Northeastern Forest Exp. Station, Reserarch Note NE, 314(1983).
- 13- D. KANTARCI, Çevre Sempozyumu, Dokuz Eylül Üni.(1986).
- 14- M.W. HOLDGATE, Food Chains and Human Nutrition, ed. K. Blaxter, Applied Science Publ., Londra, 184 (1980).
- 15- J. SENENT, "Umweltsc Hulg" Rowhlt Taschenbuch Verlay Gmbh, Hamburg (1977).
- 16- B. ZAK, "Iodine Colorimetric Determination of Nonmetals New York, John Wiley, 139-195 (1978).
- 17- M. DUBRAVCIC, Determination of Iodine in Natural Waters, Analyst, 80,295,195.
- 18- R.J. SIMPSON, "Practical Techniques for Ion-Selective Electrodes", Ion-Selective Electrode Methodolojy Vol.1 Boca Raton, CRC Press, 43-66 (1980).
- 19- A. ALTINATA, B.PEKIN, Ş.ÜLGÜ, "Determination of Iodine Using a Kinetic Method mith Iodine Ion-Selective Electrode Electrode, Analyst, 102, 876-878, (1977).
- 20- Orion Research Inc., Activion. Ion Selective Electrode Technical Notes.
- 21- K. HÖLL, H. PETER, D. LÜDEMANN, Water Berlin Walter de Gruyter, 141 (1972).
- 22- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition (1975).
- 23- J.R. BENSON, " Modern Ion Chromatography", (1985).

- 24- H. SMALL, T.S. STEVENS and W.C. BAUMANN, Anal. Chem.47 (1975).
- 25- F.C. SMITH, R.C. CHANG "The Practice of Ion Chromatography", Sa:206-208.
- 26- Handbook of Chemistry and Physics,63RD Edition (1982-1983).
- 27- J.S. FRITZ, " Ion Chromatography ."
- 28- M.A. BYNUM "Effects of Major Ions on the Determination of Trace Ions by Ion Chromatography" Anal. Chem. 1936-1938, (1981).
- 29- R. J. JOYCE and A. SCHEIN, "IC : A Powerful Analytical Technique for Environmental Laboratories", Internatnaitonal Lab. (1990).
- 30- G.A. UBOM and Y. TSUCHIYA, "Determination of Iodide in Natural Water by Ion Chromatography" (1987).

ÖZGEÇMİŞ

25.09.1967 tarihinde Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1984 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Bilim Lisansına girmeye hak kazandı. 1988 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Mezun olduğu yıl aynı Üniversitede Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen İnönü Üniversitesinde Arş. Grv. olarak çalışmakta olup evli ve bir çocuk annesidir.