

35

ATIK SU ÖRNEKLERİNDE BAZI ELEMENTLERİN
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE
TAYİNİ

Nurhayat Özdemir

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönergesi'nin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

MALATYA
Şubat, 1989

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında BİLİM UZMANLIĞI
TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. ŞEREF GÜÇER

Üye Prof. Dr. BEKİR ÇETİNKAYA

Üye Prof. Dr. ŞEREF KUNÇ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../1989

Prof. Dr. Nihat Bozcuk

Enstitü Müdürü



" Eşim Tuncay ÖZDEMİR'e "

TEŞEKKÜR

Büyük bir hoşgörü ve destek ile beni bu çalışmaya yönlendirerek yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Şeref GÜÇER'e saygılarımla teşekkür ederim.

Tezin yazılmasında Fizik bölümünün teknik imkanlarını sağlayan Sayın Prof. Dr. Zeki ASLAN'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	1
II. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Atık Suların Tanımı ve Arıtma Teknolojileri	3
2.1.1. Atık Suların Temel Arıtma İşlemleri	5
2.2. Atık Suların Denetiminde Kullanılan Kimyasal Parametreler	8
2.2.1. Kimyasal Parametreler	11
2.3. Atık Sularda Metal Analizleri	13
2.4. Su Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri	15
2.4.1. Tanecik Büyüklüğüne ve Yoğunluğuna Göre Temel Ayırma	16
2.4.2. İyon Değiştirme ile Deriştirme	18
2.4.3. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Deriştirme	19
2.4.4. Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu ile Deriştirme	21
2.5. Atomik Absorpsiyon ile Atık Su Analizleri	22
2.5.1. Örnek Hazırlama	22
2.5.2. Çözünürleştirme İşlemi	23
2.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Ölçüm Basamağı	26
2.5.4. Platin Halka Tekniği ile Ağır Metallerin Tayini	27
2.5.5. İnjektasyon Yöntemi ile Ağır Metallerin Tayini	28
III. DENEYSEL KISIM	
3.1. Atık Sularda Kullanılacak Parametreler	31
3.1.1. Atık Suyun Sulamada Kullanılması İçin Gerekli Parametreler	31

3.1.2. BOD Tayini	33
3.1.3. COD Tayini	36
3.1.4. UV ₂₅₄ deki Deneme	41
3.2. AAS ile Atık Su Analizleri	42
3.2.1. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması	42
3.2.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	47
3.2.3. Sulu Standart Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi	49
3.2.4. Çözünürleştirme İşlemleri	49
3.2.5. Zenginleştirme İşlemleri	50
3.2.6. Atık Su Örneğinde Co, Cu, Ni, Cd, Pb ve Zn Tayini	58
3.2.7. Girişimler	59
3.2.8. Atık Suda Eser Element Tayininde Yapılan Girişim Çalışmaları	63
IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
V. BİBLİYOGRAFYA	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

2-1. Kirletici Türüne ve Tanecik Büyüklüğüne Göre Uygulanan Temel Ayırma İşlemleri	5
2-2. Platin Halka Düzenegi	29
3-1. Na ve K için Alev Fotometresi ile Kalibrasyon Grafiği	32
3-2. Atık Suyun UV ₂₅₄ Piki	41
3-3. Arıtma Tesisinin Fotoğrafları	43
3-4. Co, Ni ve Cu İçin Kalibrasyon Grafiği	44
3-5. Zn, Pb ve Cd İçin Kalibrasyon Grafiği	48
3-6. Çözünürleştirme İşleminde Kullanılan Düzenek	50
3-7. Kurşun Elementine Asitlerin Etkisi	53
3-8. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-MIBK ile Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri	54
3-9. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-Aktif Karbon ile Yapılan Deriştirmede pH'a bağlı olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri	55
3-10. Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC - MIBK ile Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri	56
3-11. Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-Aktif Karbon ile Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri	57
3-12. Kurşun'a Matriks Etkisi	64
3-13. Kadmiyum'a Matriks Etkisi	65
3-14. Nikel'e Matriks Etkisi	66
3-15. Bakır'a Matriks Etkisi	67
3-16. Çinko'ya Matriks Etkisi	68

3-17. Kobalt'a Matriks Etkisi	69
3-18. Bakır, Kobalt, Nikel ve Kurşuna Anorganik Matriksin Neden Olduğu Girişim Etkileri	71

ÇİZELGELER LİSTESİ

2-1. Atık Suların Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yönden Kirlilik Özellikleri ve Bunlara Neden Olan Genel Kaynaklar	3
2-2. Kıta İçi Su Kaynaklarının Kirlenmesinin Kontrolü Hakkında Kabul Edilen Şartname	9
2-3. Atık Su Analizinde Toplam Parametreler	12
2-4. Sulardaki Organik Bileşiklerin Saptanmasında Kullanılan Parametreler	13
2-5. Dinlendirilmiş Atık Sudaki Ağır Metal Konsantrasyonları ve Aktif Çamur Prosesinden Uzaklaştırılmaları	15
2-6. Tayin Edilecek Eser Elementler İçin Kullanılabilir Yakma Tekniği	25
3-1. COD Tayininde Numunenin Kirlilik Durumuna Göre Gerekli Reaktif Miktarı	40
3-2. Organik Bileşiklerin Biyodegradasyonlarının Karakterize Edilmesi	40
3-3. Arıtma Tesisi Prosesinin Tanıtımı	42
3-4. Kalibrasyon Grafiği İçin Hazırlanan Karışım Çözeltileri	45
3-5. Atomik Absorpsiyon Ölçümleri İle İlgili Parametreler	47
3-6. Aktif Karbon ve MIBK ile Atık Su Deriştirmede Çalışılacak pH Aralığının Bulunması İçin Çalışılan İşlem Sırası	52
3-7. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-MIBK Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri	54
3-8. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-Aktif Karbon Zenginleştirilmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri	55
3-9. Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-MIBK zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri	56

3-10. Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-Aktif Karbon Zenginleştirilmesin- den Sonraki Geri Kazanma Verimleri	57
3-11. Alev İçerisinde ve Bek Sisteminde Olan Olaylar	63
3-12. Atık Suda Girişime Neden Olabilecek Anorganik Matriksin Hazırlanan Karışımı	70
3-13. Atık Sularda Anorganik Parametreler	72

Ö Z E T

Çalışmamızda atık su örneklerinde injeksiyon metodu ile Co, Cu, ve Ni, platin halka tekniği ile Pb, Zn, ve Cd'un AAS ile tayinine yönelik bir analitik şema geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu amaca yönelik evsel atık su örneklerinin arıtıldıktan sonra organik ve anorganik içerikleri saptandığında BOD : 50.45 mg/lt, COD : 170.88 mg/lt, UV₂₅₄ : 0.191 Absorbans Klor: 1.53 meg/lt, Bikarbonat :5.59 meg/lt, Kalsiyum-Magnezyum : 6.04 meg/lt, Sodyum : 1.6 meg/lt, Potasyum : 0.24 meg/lt, elektriksel iletkenlik ECx10⁶ (25°C) : 725 bulunmuştur. Bu içeriğin analiz sonuçlarına etkileri sırasıyla örnek-ölçüm basamağı ; örnek-çözünürleştirme-ölçüm basamağı ; örnek -çözünürleştirme-deriştirme-ölçüm basamağı dizilerinde değinilen elementler için doğruluk ve standart sapma parametreleri dikkate alınarak optimize edilmelidir. Çözünürleştirme basamağında, 5/1 oranında Nitrik asit, Hidrojen peroksit çözünürlestirmesi uygun bulunmuş olup uçucu elementlerin kayıplarının giderilmesinde kapalı sistem yaş yakma metodu kullanılmıştır. Deriştirme basamağında APDC-Aktif karbon ve APDC-MIBK teknikleri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Sonuçta aktif karbon tekniği daha fazla su örnekleri ile çalışılması halinde ve dolayısıyla deriştirme faktörünün daha yüksek olması sebebiyle tercih edilmiştir.

Matriksten kaynaklanan girişimler gerek deriştirme basamağında gerekse yaş yakma çözünürleştirme basamağı ile azaltılmaya çalışılırken kalibrasyonda sulu standarttaki veya aynı matrikstekki standart kullanılarak doğru değerler üretilmeye çalışılmıştır. Buna göre çalışılan atık su örneklerinde bulunan element düzeyleri µg/lt olarak sırasıyla Co : 0.53 (0.1) ; Cu : 1.58 (1.5) ; Ni : 0.45 (2.5) ; Pb : 0.26 (2.86) ; Zn : 0.34 (1.8) ; Cd : 0.006 (4.2) verilmektedir. Parantez içerisindeki değerler standart sapmaları göstermektedir.

DETERMINATION OF Cd, Co, Cu, Ni, Pb AND Zn IN THE WASTE WATERS
BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

ABSTRACT

The aim of this work is to develop an analytical scheme for some trace elements in domestic waste water samples by Atomic Absorption Spectrometry. Platin loop sample introduction and injection techniques have been used for the determination of Pb, Zn, Cd and Co, Cu, Ni respectively.

The content of inorganic and organic constituents of domestic waste water samples have been determined by using total parameters such as conductivity, BOD, COD, UV_{254} as well as single parameters (Cl^- , HNO_3^- , Ca, Mg, Na, K, etc.)

The systematic errors that may have arisen due to matrix have been studied. Wet ashing with a closed system was chosen for decomposition step and (5/1) ratio of HNO_3 and H_2O_2 mixture was found suitable for the determinations.

APDC-activated carbon enrichment step was used in the analytical scheme because of its relatively high enrichment factor.

The results have been outlined as follows : (ug/l)

Co : 0.53 (0.1), Cu : 1.58 (1.5), Ni : 0.45 (2.5), Pb : 0.26 (2.86), Zn : 0.34 (1.8) and Cd : 0.006 (4.2).

The values in parantheses indicate the relative standart deviations of the analysis.

1. GİRİŞ

Atık sulardaki eser element analizleri bu suların sulamada kullanılması nedeniyle bitki beslenmesi açısından ; dolayısıyla besin zincirine giriş sebebiyle halk sağlığı açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle değinilen elementlerin atık su arıtma tesislerinin etkinliğinin saptanması, teknolojik düzenlemelere neden olmaktadır. Ayrıca biyolojik arıtma işlemleri kullanılan teknolojiler bu amaçla arıtma verimliliğine etki edebilmektedir.

Bütün dünyada çevre koruma amacıyla atık sularda belirli bir standart uygulanır. Bu nedenle atık sulardaki kirliliğe sebep veren maddelerin belirli bir miktarının uzaklaştırılması gerekir. Eğer atık sulardaki standart, çevre koruması açısından teknik sistemlerle uzaklaştırılabiliyorsa sorun sözkonusu değildir, uzaklaştırılamıyorsa teknik problemler ortaya çıkar ki çözümleri ile muhtelif yeni analitik yöntemler geliştirilmesi zorunludur.

AAS, basit kimyasal matrikslerde direkt bir analiz yöntemi olarak kullanılabilse de, inorganik ve organik içeriği oldukça yüksek olan atık su örneklerinde eser element tayininde, analiz şemasında bazı düzenlemelerin yapılmasını gerektirir.

Bu çalışmada arıtılmış evsel kaynaklı su örneklerinde Co, Cu, Ni, Pb, Zn ve Cd elementlerinin AAS ile analizinde matriksin neden olduğu analiz problemleri incelenmeye çalışılmıştır. AAS ile yapılan analizde atık su düzeylerinin $\mu\text{g/l}$ civarında olması sebebiyle bunların doğrudan analizi mümkün olmayıp, deriştirme basamağının analiz şemasına eklenmesi zorunludur. Çalışmada aktif karbon ve izo bütül metil keton ile deriştirme yöntemi karşılaştırılmıştır. Deriştirme işleminden önce eser elementlerin amonyumpirolidinditiyokarbamat (APDC) ile metal kompleksleri oluşturulup uygun pH'da zenginleştirilmiştir.

AAS ile tayinde kobalt, bakır ve nikel örnek tasarrufu açısından injeksiyon ile ; kurşun çinko ve kadmiyum da ise platin halka tekniğinden yararlanılmıştır.

Eser element tayini yanında organik matriksin anlaşılması açısından BOD, COD ; anorganik matriksin etkisi içinde diğer gerekli parametrelere bakıldı. Tayin edeceğimiz eser elementlere matriksin girişim etkisi olup olmadığını görebilmek için girişim çalışmaları yapılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Atık Suların Tanımı ve Arıtma Teknolojileri

Kentlerde ve endüstride kullanıldıktan sonra atılan suların tümü için "atık su" deyiimi kullanılır. Çağımızda kentler içinde ya da yakın çevrelerde kurulmuş olan özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt, deri endüstrisi gibi çeşitli fabrikalarda oluşan atık sular ; kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzeysel suları kirleten en önemli kaynaklar haline gelmiştir. Çizelge 2-1. de atık suların genel kirlilik özellikleri ve bunlara neden olan kaynaklar özetlenmektedir.

Çizelge 2-1. Atık Suların Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Yönden Kirlilik Özellikleri ve Bunlara Neden Olan Genel Kaynaklar (PEKİN.B 1983)

ATIK SUYUN KİRLİLİK ÖZELLİĞİ KİRLENMEYE NEDEN OLAN KAYNAK YA DA KAYNAKLAR

A) Fiziksel Kirlenme

- | | |
|--------------------|---|
| 1) Renk | a) Kentsel ve endüstri atıklarından
b) Doğal ve organik maddelerin ayrışmasından |
| 2) Koku | Doğal ve organik maddelerin ayrışmasından |
| 3) Sıcaklık | Özellikle endüstriden |
| 4) Katı tanecikler | Kentsel ve endüstri atıklarından |

B) Kimyasal Kirlenme

- | | |
|------------------------------|---|
| 1) Karbonhidratlar | Kentsel ve endüstri atıklarından |
| 2) Yağlar, petrol ve gresler | " " " " ve petrol tankerlerinin depolarını yıkayarak denize dökmelerinden |
| 3) Pestisitler | Endüstri ve tarımsal atıklardan |

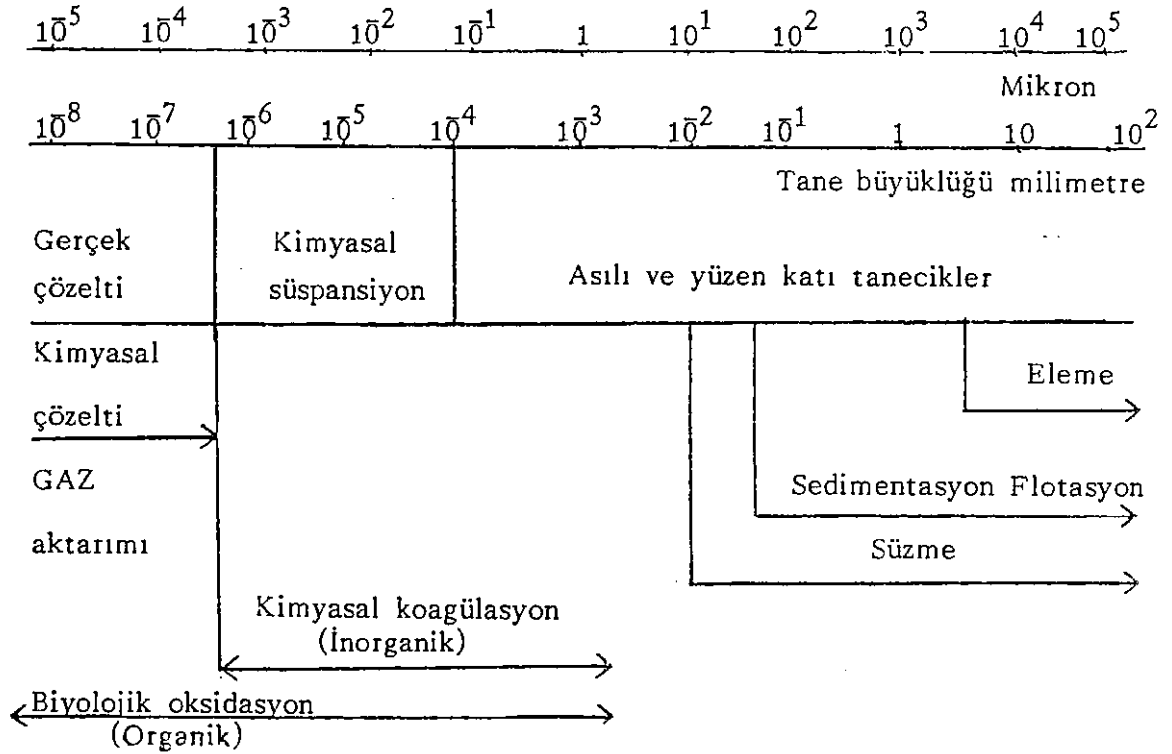
- 4) Fenoller Endüstriden
- 5) Proteinler Kentsel ve endüstri atıklarından
- 6) Yüzey aktif maddeler " " " "
- (Surfaktanlar örneğin deterjanlar)
- 7) Öteki organik maddeler Endüstri atıkları ve doğal organik maddelerin ayrışmasından
- 8) Klorür..... Kentsel ve endüstriyel atıklardan, topraktan, suların sertliklerini gidermek amacı ile kullanılan iyon değiştiricilerden
- 9) Ağır metaller Endüstriden
- 10) Azot Kent, endüstri ve tarımsal atıklardan (örneğin gübre)
- 11) Fosfor Kent, endüstri ve tarımsal atıklardan
- 12) Kükürt Kent ve endüstri atıklarından
- 13) Zehirli (toksik) bileşikler Endüstriden
- 14) Hidrojen sülfür Endüstriden ve özellikle kentsel atıkların bozulmasından
- 15) Metan Kentsel atıkların havasız (anaerobik) ortamda ayrışmasından
- 16) pH Kent ve özellikle endüstri atıklarından

C) Biyolojik Kirlenme

- 1) Hayvansal Açıkta kalan sulardan ve su arıtma tesislerinden
- 2) Bitkisel " " " " " " "
- 3) Protista Kentsel atıklardan " " " "
- 4) Virüsler Kentsel atıklardan

Endüstri ve topluluk tarafından atılan atık su etkili olarak günümüzdeki aletlerle analiz edilir. En önemli faktör paradır. Genellikle belli standartlar ekolojik istek göz önünde bulundurularak verilebilir.

Atık sular çözülmüş ve çözünmemiş şekilde organik ve inorganik maddeler içerir. Bu maddeler büyüklüklerine göre asılı kolloidal, çözülmüş vb. gibi hallerde bulunurlar. Şekil 2-1.'de atık sudaki taneciklerin büyüklüklerine göre kullanılan arıtma işlemleri özetlenmektedir.



Şekil 2-1. Kirletici Türüne ve Tanecik Büyüklüğüne Göre Uygulanan Temel Ayırma İşlemleri

2.1.1 Atık Suların Temel Arıtma İşlemleri

Toplumlarda nüfus artışına, endüstri ve uygarlığın gelişmesine paralel olarak su ihtiyacı ve su tüketimi hızla artmaktadır. Bu nedenle suyun en küçük miktarının bile boşuna harcanmaması, kirlenmemesi, kirlenen suların ise en gelişmiş tekniklere göre arıtılması zorunluluğu vardır. Suların arıtılması yalnızca kullanılacak su sağlanması yönünden önem taşımakta ; kirli sular çevreyi kirleterek canlı ve cansız sistemleri olumsuz yönde etkilemekte, hastalıklara, tarımda ve endüstride verimin büyük ölçüde düşmesine neden olmaktadır. Günümüzde yeni su bulma çabaları yanında atık suların

arıtılması ve yeniden kullanılması için özel teknolojik arıtma yöntemleri geliştirilmiş ve geliştirilmektedir.

Atık suların arıtılmasında kullanılan temel işlemler mekanik ; (fiziksel), biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal olarak üç kısma toplanabilir.

1- Mekanik Yöntemler

- a) Izgara ve kalburlar yardımı ile büyük boyutlu asılı katı taneciklerin ayrılması
- b) Kum tutucular yardımı ile çökebilen iri taneciklerin ayrılması
- c) Yağ tutucular yardımı ile suda yüzen maddelerin ayrılması
- d) Çöktürme (sedimentasyon) havuzlarında kendi ağırlığı ile tabana çökebilen ince maddelerin ayrılması ve yüzdürme (flotasyon) yöntemi ile hafif maddelerin yüzeyden alınması
- e) Nötralleştirme

2- Biyolojik Yöntemler

Bu işlemlerle doğal ve biyolojik tesislerde kendi ağırlığı ile çökmeyen asılı ya da koloidal taneciklerle çözülmüş organik maddelerin giderilmesi organizmalar tarafından sağlanır. Bu maddeleri suda yaşayan canlılar besin ve enerji kaynağı olarak kullanırlar. Bu kullanım sırasında organik maddelerin bir kısmı enerjiye dönüştürülürken diğer bir kısmı hücre için gerekli yeni maddelerin biyosentezinde kullanılır. Atık sularda gelişen ve arıtmada önem taşıyan başlıca organizmalar, bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, rotiferler, kabuklular ve virüslerdir. Organizmalar ve buna bağlı olarak arıtma sistemleri, oksijen kullanımına göre iki ana gruba ayrılırlar. Birinci grup, moleküler oksijenden yararlanan ve oksijen bulunan yerlerde yaşayabilen aerobik organizmalar, ötekiler ise oksijensiz yerlerde yaşayabilen anaerobik organizmalardır.

Havali yani aerobik organizmaların neden olduğu olaylarda organik karbonlu maddeler oksijenle yükseltgenerek enerji düzeyleri düşük ürünlere dönüşürler. Azotlu maddeler ise nitrit ve nitrate yükseltgenerek nitrifikasyon

olayları meydana gelir. Doğada biyolojik indirgenme ve yükseltgenmelerin birlikte olduğu bu olaylara "aerobik çevirim" adı verilmektedir.

Havasız ortamda bekletilen organik maddeler ise anaerobik mikroorganizmalar aracılığı ile ayrıştırılırlar. Anaerobik bozunma iki kademe oluşur. İlk kademe karmaşık yapıdaki organik maddeler daha basit organik asitlere ; ikinci kademe ise organik asitler metan ve karbondioksit dönüştürülür. Biyolojik yöntemler amaca, çevreye ve olanaklara uygun olarak seçilmelidir.

3- Kimyasal ve Fizikokimyasal Yöntemler

Atık suların kimyasal işlemlerinde kendi halinde çökmeyen asılı taneciklerle kolloidlerin ve inorganik iyonların topaklaşarak yumaklar halinde çökmeleri ya da koagüle olmaları sağlanır.

Bu amaçla, atık su topaklaştırıcı ya da koagüle edici maddelerin karıştırıldığı karışım havuzları ; yumakların olduğu reaksiyon havuzları ve sudan ayrıldığı çöktürme havuzları kullanılır. Kullanılmış suyun bayatlamasını geciktirmek ve dezenfekte için klorlama tesislerinden yararlanır.

Suların ileri düzeyde arıtılması amacı ile aşağıdaki fizikokimyasal yöntemlerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır.

- a) Aktif karbon yüzünde tutma (adsorpsiyon) yöntemi
- b) İyon değiştiricilerle istenmeyen iyonları ayırma yöntemi
- c) Çözgenlerde özütme (ekstraksiyon) yöntemi
- d) Ters osmoz yöntemi
- e) Elektroanaliz yöntemi

Bu temizleme proseslerinin etkinliği belirli parametrelere dayanır. Örneğin, çöktürülebilen katılar, BOD veya COD vb. Metotların kullanılma kısıtlılığı atık su tipine özellikle endüstriyel atıklar için değişir.

Önemli etkinlikleri özet olarak belirtecek olursak ;

- a) Analitik etkinlik ve atık sularda ki temizleme sınırlıdır. Laboratuvarlar

ortalama değerde bu soruya cevap verebilirler.

b) İçme suyunda, sulama suyunda ve yüzme suyunda ki toksik bileşikler yeni parametreler oluşturur. Bu da herhangi bir yolla doğaya giden kimyasal maddenin miktarı hakkında sorun oluşturur.

c) Yeni standart oluştururken, temizleme teknolojisinin bilinmesi gerekmektedir. Güvenilir bilgilerin az olması bu konuda sorun yaratabilir.

2.2. Atık Suların Denetiminde Kullanılan Kimyasal Parametreler

Hızla değişen prosesin sonucunda kimyasal bileşiklerin doğadaki toksik ve ekolojik davranışları atık sularda son yıllarda değişmiştir. Geçmişte bazı kimyasalların ve fiziksel standartların yasaklanması ile bu olay zmlenmiştir. Örneğin, katıların çöktürülmesiyle uzaklaştırılması, pH, BOD, COD, civa ve siyanür, son 5-10 yıl içerisinde endüstrinin ileri boyutlara ulaştığı ülkelerde kirliliğin boyutları da değişmiştir. Birçok ülkede bu gelişmeler zararlı bileşikler listesi halinde yetkililerce çıkarılmıştır. Birincil olarak kirliliğe sebep olan maddelerin listesi EPA ve EEC tarafından verilmiştir.

EPA 129 kimyasal maddenin toksik özellikler içerdiğini ispatlamıştır. Kirliliğe sebep olan maddeler xenobiyotikler altında sınıflandırılmıştır. Bunun anlamı bu maddelerin insanlar tarafından geldiği ve doğal olarak oluşmadıklarıdır.

Diğer bir yaklaşım EEC tarafından 1976'larda gelmiştir. Bu da sudaki zararlı maddelerin listesidir. Buradaki tüm bileşikler toksik özelliklerine, yarı ömürlerine ve biyoakmlasyonlarına göre sınıflandırılmıştır. Örneğin, organohalojen-organofosfor bileşikleri ve civa, kadmiyum bu listeye dahildir. İkinci listeler ise doğaya daha az zararlı maddeleri içermektedir.

En son bulunan 393 organik ve anorganik bileşikler yeni problemleri beraberinde getirmiştir. Yani standart oluşturmak için bazı analitiksel yaklaşımlar kullanılmıştır. Analitiksel yaklaşımı karşılaştırabilmek açısından aşağıda ki endüstriyel katagorilere bakabiliriz.

- a) Kimyasal ve petrokimyasal madde eldesi
- b) Petrol rafinerisi
- c) Pulp ve kağıt fabrikası
- d) Metalin kimyasal olarak eldesi
- e) Çelik fabrikası
- f) Tekstil prosesi (Hubert L. 1986)

Kıta içi su kaynaklarının kirlenmesinin kontrolü hakkında kabul edilen şartname Çizelge 2-2. de verilmiştir. Bu şartnamenin kullanılma gayesi su ürünleri yetişen kıta içi sular içindir. Bu sular alabalık haricinde ki su ürünlerinin yetişmesine müsait olan, içme suyunda ve gıda sanayinde kullanılmayan sulardır. Bu sulara Klas 2 suları denir ve diğer kullanılma gayeleri için uygundur.

Çizelge 2-2. Kıta İçi Su Kaynaklarının Kirlenmesinin Kontrolü Hakkında
Kabul Edilen Şartname

<u>Özellik</u>	:	<u>Şartname</u>	:
1- Kanalizasyon ve sanayi atıklarının sebebiyet verdiği			
a) Yüzücü katı maddeler		a) Bulunmayacak	
b) Çökebilir katı maddeler		b) Çıplak gözle görülebilecek büyüklüktekiler eser miktarda dahi bulunmayacaktır.	
c) Yüzücü yağ ve gres		c) Bulunmayacaktır.	
d) Emülsifiye yağ ve gres		d) 10 mg/l'ten az	
e) Şlam birikintileri		e) Bulunmayacaktır.	
2- pH		Günlük ortalama 6.5-8.5 arası 5.0'dan düşük ve 9.0'dan büyük değerlere müsaade edilemez.	
3- Çözünmüş oksijen (ÇO)		24 saatin en az 16 saatinde 4 mg/l'ten az ve hiç bir zaman 3 mg/l'ten az olamaz.	

4- Sıcaklık

Akarsuyun sıcaklığı buna dökülen atık su ile 3°C fazla yükseltilemez. Bunda dökülme noktasından önceki sıcaklık dikkate alınır. alıcı ortam göl ise, gölün sıcaklığı buna dökülen atık su ile 2°C 'dan fazla yükseltilemez. Bunda dökülmeden önceki sıcaklık esas alınır.

5- Zehirli (Toksik) ve diğer zararlı maddeler

Kurşun-Pb	olarak	0.1	mg/l'ten az
Selenyum-Se	"	0.05	" " "
Arsenik-As	"	0.05	" " "
Krom-Cr ⁶⁺	"	0.05	" " "
Siyanür-CN	"	0.02	" " "
Civa-Hg	"	0.004	" " "
Kadmiyum-Cd	"	0.01	" " "
Bakır-Cu	"	0.02	" " "
Çinko-Zn	"	0.03	" " "
Demir-Fe	"	0.7	" " "
Manganez-Mn	"	1.0	" " "
Florür-F	"	4.2	" " "
Deterjanlar -ABS	"	0.1	" " "
Nitrat-NO ₃ ⁻	"	4.2	" " "
Amonyak-NH ₄ ⁻	"	0.02	" " "
Klorür-Cl	"	250	" " "
Nikel-Ni	"	0.8	" " "
Fosfat-PO ₄ ³⁻	"	15	" " "
Kloraminler	"	0.02	" " "

6- Tarım ilaçları

DDT	: 0.6	mg/l'ten az
Aldrine	: 0.004	" " "

Tarım ilaçları	BHC	: 2.0	mg/lt'den az
	Malathion	: 1.8	" " "

2.2.1. Kimyasal Parametreler

Geçmiş yıllarda atık sularda ki kimyasal maddelerin sayısında artış olmuştur, ve bu atık maddelerin ölçülebilmesi ayrıca önemlidir. Bu atık sudaki standartlar belirli boyutlara kadar zararsız kabul edilmektedir. Özellikle organik bileşiklerin miktarı halen tartışma konusudur. Çünkü biyoakümülyasyonla organik maddeler değişime uğrarlar. Analitik açıdan laboratuvarların analitiksel kapasitesi, etkin ve hatasız değerler vermesi açısından endüstride de önemlidir.

Normal bir analitik laboratuvarında aşağıdaki analitik metotlar kullanılır.

- Kolorimetrik - Fotometrik
- Gravimetrik
- Titrimetrik - Potansiyometrik
- Kondüktometrik

Bu amaçla çoğunlukla spektrometri, VIS, UV ve bazende IR kullanılır. Birçok laboratuvarında AAS kullanılmaktadır. Son yıllarda GC genel olarak kullanılmaktadır. Analitik laboratuvarında kullanılan diğer aletler de şunlardır. IC, HPLC, GC - MS, ICP - AES

Biyokimyasal ve biyolojik parametreler için ise aşağıdaki testler gereklidir.

- Bakteriyolojik test toksik etki için
- Kronik balık testleri (öldürücü dozun altında)

Üniversitelerin kullandığı parametreler ise çoğunlukla özel durumlar olup aşağıdakiler gibi sınıflandırılır.

- Spesifik halojenli bileşikler (kloroform, triklor etilen)
- Anorganik asit ve bazlar

- c) İletkenlik
- d) Organik sülfürlü bileşikler (merkaptanlar)
- e) Anorganik bileşikler
- f) TOC (Lindfords L.G. 1986)

Toplam parametreler Çizelge 2-3.'de görülmektedir.

Çizelge 2-3. Atık Su Analizinde Toplam Parametreler

Fiziksel Parametreler

- Sıcaklık
- Çöktürülebilir ve filitre edilebilir katılar

Kimyasal Parametreler

İnorganik

Alüminyum
 Arsenik
 Baryum
 Kurşun
 Krom
 Demir
 Bakır
 Civa
 Vanadyum
 Çinko
 Klorür
 Florür
 Sülfat
 Sülfid
 Fosfattan fosfor
 NH₄, NH₃, NO₂, NO₃ den azot
 pH

Organik

COD
 Fenol
 Hidrokarbonlar

Biyolojik Parametreler

BOD
 Kesin balık zehirlenmesi

Sulardaki organik bileşiklerin analizleri anorganiklere oranla daha zordur. Bunun başlıca nedeni binlercesinin bir arada bulunabilmesi ve biyolojik olaylarda konsantrasyonlarının değişebilmesidir. Bu yüzden pratik açıdan bileşiklerin tek tek analizleri yerine toplam parametreleri tercih edilir. Ayrıca toksite açısından ilginç olan gruplardan bazıları seçilebilir. Çizelge 2-4. de organik bileşiklerin saptanmasında kullanılan parametreler özetlen-

miştir. (Güçer Ş. ve İlkme B. 1982)

Çizelge 2-4. Sulardaki Organik Bileşiklerin Saptanmasında Kullanılan Parametreler

<u>Tekli Madde Analizi</u>	<u>Toplam Parametreler</u>
Gaz kromatoğrafisi	Çözünmüş organik karbon (DOC)
Kütle spektrometresi	Kimyasal oksijen ihtiyacı (COD)
İnce tabaka kromatoğrafisi	Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD)
Spesifik kimyasal reaksiyonlar	Organik bağlı azot
Grup belirtmeleri	Karakterize etmekte kullanılan bazı yöntemler
Klorlu organik bileşikler	UV - optik yoğunluğu
Aromatik aminler	Molekül ağırlığı dağılımı
Fenoller	Radyo karbon ölçümü
Yüzey aktif maddeler	Adsorpsiyon davranışı
Polisiklik aromatik bil.	Yükseltgenme davranışı
Lignin türevleri	Biyo - assey yöntemi
Hüyük maddeler	

Biyolojik degradasyona uğramayan birçok bileşiğin tek tek analizi gaz kromatoğrafisi, kütle spektrometrisi vb. yöntemlerle yapılabilir. Ancak su kütlesi içindeki konsantrasyonları açısından bu bileşiklerin deriştirilmeleri aletlerin sınırlı duyarlılıkları nedeni ile zorunlu olmaktadır. Bu amaçla kullanılan aktif kömür adsorpsiyonudur. Aktif kömürde tutulan bileşikler sadece analitik amaç açısından yardımcı olmayıp, aynı zamanda arıtma basamağında düşünölen alternatiflerin seçilmesinde rol oynayacaktır.

2.3. Atık Sularda Metal Analizleri

Ağır metallerin ileri metotlarla ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Metal içeren atık sular birçok endüstri tarafından üretilir. (Hartinger L. 1986)

Bunlar

a) Metalurjik endüstri

- b) Yarı bitirilmiş fabrika ürünlerinin üretimi
- c) Elektrokimyasal oluşum prosesi
- d) Yüzey kaplama prosesi
- e) Yüzey değiştirme prosesi (oksidasyon)

Diğer prosesler ise lak (boya) endüstrisi ve diğer tür kaplamalardır. Örneğin ; Federal Almanya'da 20.000 üzerinde bu tür fabrika vardır. Metal belli konsantrasyonlara düşürülüp, minimum miktarları atık suya verilmelidir. Bunlar mikro biyoloji açısından toksiktirler. Çoğunlukla sudaki organizma ve bitkiler üzerinde zararları vardır.

Atık sularda ki metallerin miktarlarının düşürülmesi bu metali atan fabrikanın doğasal açıdan minimum metal miktarını bildirmesiyle veya tecrübeli bir şahıs tarafından denetlenerek azaltılabilir.

Doğada ki metalin incelenmesiyle atık sudaki metal içeriği bulunabilir. Örneğin, metal çözünür mi çözünmez mi, kompleksimi yoksa katyon olarak mı veya süspansiyon halindemi bulunur. Deneylere göre metalin yaklaşık 2/3'ü kesinlikle metalin katıya süspansiyon haliyle ilişkili değildir. Bunun sebepleri şunlardır.

- a) Sedimentasyon kapasitesi düşüktür.
- b) Atık sulardaki metal atıkları hemen çökmeyebilir.
- c) Atık metaller tam anlamıyla uzaklaştırılmaz.
- d) Metallerin atık sularla doğaya karışmasını önlemenin tek yolu filtrasyondur. Bu da oldukça ileri teknoloji ve yatırım gerektirir. Bütün kirliliği alacak kapasiteye sahip kum filtreler gerekir. Metal çöktürme prosesi en çok kullanılan metotlardandır. Eğer büyük miktarda metal atılıyorsa bu değeri küçültmek zordur. Çünkü metal çöktürme prosesi zayıf bir prosestir. Çöktürme için kimyasal hal optimum koşullarda ayarlanmalıdır.

Endüstri ve çevre atıklarında bulunan ağır metaller ve klorlu hidrokarbonlar çevre kirliliği açısından belli parametrelerle kabul edilmiştir.

Biyolojik uygulamalarda ki metallerin uzaklaştırılmaları hakkında birçok çalışmalar yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Değişik metaller için yüksek değerlerde farklılıklar bulunmuştur. Uzaklaştırma prosesinde değişik metaller için değişik çalışmalar ve sonuçları Çizelge 2-5. de verilmektedir. (Rossin vd. 1982)

Çizelge 2-5. Dinlendirilmiş Atık Sudaki Ağır Metal Konsantrasyonları ve Aktif Çamur Prosesinden Uzaklaştırılmaları

Metal	Numune, No								Ortalama
	1	2	3,4	5	6	7	8	9	
Cd, µg/lt	3	3	1,5	18	19	-	18	13	11
Cr, µg/lt	130	50	30	59	310	270	79	210	142
Cu, µg/lt	210	72	40	170	110	480	98	920	263
Ni, µg/lt	280	50	30	-	190	110	77	73	116
Pb, µg/lt	90	70	40	160	100	380	55	95	124
Zn, µg/lt	1130	390	420	350	310	3590	530	320	880
Cd % ayırma	50	7	33	11	47	-	62	39	36
Cr % ayırma	54	50	33	78	82	69	60	57	60
Cu % ayırma	60	25	86	61	77	83	43	33	59
Ni % ayırma	1	15	61	-	41	32	9	21	26
Pb % ayırma	79	30	78	43	53	92	61	56	62
Zn % ayırma	50	38	78	48	59	57	57	65	57

2.4. Su Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri (Mizuike A. 1982)

Doğal ve atık sularda eser elementlerin herbirinin kimyasal şekilleri farklı olabilir. Örneğin tatlı suda ve deniz suyunda eser metal elementler farklı oksidasyon durumlarında basit hidratları gibi inorganik ve organik kompleks iyonları, iyonik olmayan çözünen türleri ve kolloidal halde olabilir. Eser

metalleri inorganik, organik veya biyolojik durgun maddeleri içinde bulunur. Absorbe olabilir .

Doğal ve atık sularda eser elementlerin kimyasal durumları ya da iz element türleriyle ilgili bilgiler jeokimyasal çevre problemlerinde iz elementlerin biyolojik etkileri ve su çalışmaları hakkında araştırmalar yapmak için büyük ölçüde gereklidir. İyon seçici elektrotlar, voltametri ve spektrofotometri gibi potansiyometrik ölçümler eser elementlerin direk tayininde, kimyasal formunun kesinlikle belirtilmesi için bazen kullanılır. Fakat bu tekniklerin uygulanabilmesi oldukça sınırlıdır. Seçici zenginleştirme teknikleri tabii ve atık sularda bulunan eser element türlerinden bir eser elementin kimyasal formunu tayin etmek içindir.

Sıvı sıvı ve iyon değişimi gibi doğal ve atık suların zenginleştirme tekniklerinin direk olarak uygulamasına dikkat edilmelidir. Doğal ve atık sularda eser metallerin toplam konsantrasyonu tayin edilmeden önce aşağıdaki uygulamalar gereklidir.

- 1- Filtrasyon veya santrifüjle belirli maddelerin ayrılarak tutulması
- 2- Organik maddeleri kuru, yaş oksidasyon veya ultraviyole ışınlarına tutarak yok edilmesi
- 3- Yükseltgenme ve indirgenme ile iyonların yükseltgenme durumlarında ki değişiklik

İz element türlerinde zenginleştirme tekniklerinin uygulanmasında değişik türler arasındaki dengenin, belirli türlerin yok olmasıyla değiştirilebileceği dikkate alınmalıdır.

2.4.1. Tanecik Büyüklüğüne ve Yoğunluğuna Göre Temel Ayırma

a) Filtrasyon ve Ultrafiltrasyon

Filtrasyon genellikle doğal sularda bir kısım maddenin ayrılarak tutulmasında kullanılır. Gözenek çapı $0.45 \mu\text{m}$ membran filitre belirli maddeleri tutarak ayırmaktadır. Filtre malzemeleri selüloz, sentetik polimerler, camlar ve metallerden olabilir. Büyük hacimli maddeler gözenekleri tıkayacağından

genellikle vakum ve basınçlı filitasyonlar kullanılır. Diğer problemler çözeltinin filitrede adsorplanması, filitre malzemelerinin kirliliğinden gelen kirlilik, basınç ve vakum filitrelerinden phytoplankton hücrelerin oluşturduğu kirliliktir.

Ultrafiltrasyon ile diaflo filitasyonun membranı UM-2 göl sularında ki humus ile birleşmiş iz elementlerin tutulmasında kullanılır.

b) Dializ

Gözenek çapı 4,8 nm olan selüloz dializ tüpüne yerleştirilmiş deniz suyu örneklerinin filitre üzerinden dializini elde edebiliriz. Organik maddelerle birleştiğinde normal kabul edilen (yaklaşık % 30 oranında) çinko miktarı dializ edilemez. Yerinde dializ tekniği ile saf su ile (gözenek çapı 4,8 nm olan) doldurulan bir dializ kesesi direk doğal suya daldırılırsa absorpsiyon cihaz duvarları üzerinde kuvvetli bir tesir yapmadan iz element direk çözücüde ayrılır. Aynı zamanda bu teknik göl sularında ki iz element ve humus arasında ki etkileşimi ortaya çıkarmada uygulanır.

c) Jel Filitrasyonu

Jel filitrasyon kromatografisi moleküler elek gibi bir gözenekli polimer jel ihtiva eden, çözeltinin muhtevasının bir arada olmasına bağlıdır. Bu teknik eser metal elementler gibi herbir organometalik bileşikleri damıtarak çözmekte kullanılır. Doğal ve atık sulara göre hümik maddelerin molekül büyüklükleri ve molekül ağırlıkları farklıdır. Örneğin, iki farklı pik bakırın 700 ng ile ikinci gelen maddenin kirliliğide kromatografide tutulur. Molekül ağırlığı büyük damıtık maddeler yaklaşık 100 ng bakır ihtiva ederler, örnek içerisinde serbest olmayan bakır bulunur. Bu teknik doğal sularda organometaliklerin değerlendirilmesinde de uygulanabilir.

d) Santrifüjleme

48.000 G de santrifüj deniz suyunda uygulanır. Deneysel sonuçlardan maddenin koloidal ve saf taneciği ile Cd, Cu, Pb ve Zn ilişkisinin varlığı görülüyor.

2.4.2. İyon Değişirme İle Deriştirme

İyon değişimi, örnek çözelti ile iyon değiştirici arasındaki dengeye dayanır. Örnek çözelti içinde reçine bulunan düşey kolondan geçirilirken ; reçine kation ya da anyonları ile, örnek kation ya da anyonları yer değiştirir. Genellikle reçineler yüksek moleköl ağırlıklı polimer maddelerdir ve kuvvetli asitlere dayanıklıdırlar. Kation değiştirici reçinenin sülfonik asit grubu SO_3H , H^+ iyonu derişimini sağlarken anyon değiştirici reçinenin kuvaterner amonyum grubu $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3$ verir. (Wilson D.L. 1979) İyon değişimi işlemi sürekli ve kesikli olmak üzere iki türlü yapılır. Sürekli yöntemde örnek içinde durgun reçine bulunan düşey kolondan geçirilir. Kesikli yöntemde ise reçine örnek üzerine eklenir,ve çalkalanır. Her iki yöntemle de çözelti reçine ile temas eder. Örnek ve reçine iyonları arasında denge kurulduktan sonra istenmeyen metaller (ya da matriks) yıkanarak ilgili metaller reçine üzerine bırakılır. Daha sonra metal tersinir işlemlerle reçineden ayrılır. Değişik anyon ve kationların tek tek ayrılması pH ayarı ile gerçekleştirilir. Deriştirilen hacmin örnek hacminden daha küçük oluşu ile deriştirme gerçekleştirilmiş olur.

Deniz suyu ve atık sularda bulunan Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn nin Chelex 100 üzerinde adsorplanır veya absorplanır. Organik ve inorganik kolloidal belirli maddeler ile kararlı organik maddeler kısmen tutulur.

İnorganik metal iyonları reçine üzerinde sorplanmaz. Metilarsenik bileşikleri iyon değişirme kromatografisi ile inorganik As(II) ve As(IV) den ayrılır. İyon değişirme ve iyon sorpsiyon tekniği doğal ve atık sularda çözünen bir eser elementin farklı oksidasyon durumuna göre de kullanılır. Cr(III), Cr(VI) ve Se(IV), Se(VI) gibi. Doğal sularda Cr(VI) pH 5'de bir anyon değişirme reçinesi üzerinde tutulur. Cr(III) tutulmaz. Sorplanan Cr(VI) 1M NaCl ve bir indirgen çözeltiyle 1M HCl içinde 0.5M demir(II), amonyum sülfatta yıkandıktan sonra AAS'de tayin edilir. Kelatlaştırıcı iyon değiştiricilerde deriştirme işleminde sıvı sıvı ekstraksiyonu ile olduğun-

dan daha fazla örnek ile çalışılabilir. Element derişimi çok düşük, yöntemin duyarlılığı tayin için yeterli olmadığı zaman bu yol daha uygundur. Basitliği ve etkinliği nedeniyle ayıraçların saflaştırılması için iyon deriştirme tekniğı önerilmektedir.

2.4.3. Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Deriştirme

Aktif karbon ağaç ve kömürün yakılması ile elde edilir. Bunun için materyal hidrokarbonların bozunarak ortamdan uzaklaşacağı sıcaklığa kadar oksijenle yakılır. Daha sonra kömür parçacığı yüksek sıcaklıkta oksijen gazına tabi tutularak aktive edilir. Bu gaz aktif karbonun geniş bir yüzeye sahip olmasına yani gözenekli bir yapıya ulaşmasını sağlar. Kullanılan metot ve materyale göre aktif karbonun özellikleri değişebilir. (Hammer M. 1977)

Adsorpsiyon genelde elverişli bir ara yüzey üzerinde çözünebilir örneklerin birikmesidir. Ara yüzey bir sıvı gaz, bir katı ya da başka bir sıvı arasında olabilir.

Adsorpsiyon prosesi geçmişte atık suları temizlemede genel olarak kullanılmamasına rağmen, atık sularda ki istenmeyen madde miktarının azaltılması amacı ile geniş ölçüde incelenmiş ve aktive edilmiş karbon üzerinde adsorpsiyon işlemi ile temizleme prosesine gidilmiştir. Atık suyun aktif karbon ile muamelesi son bir basamak olup daha iyi bir temizleme olması içindir. Karbon çözülmemiş organik maddelerin adsorbe edilerek ortamdan uzaklaştırılması için kullanılır. Karbon su ile bir arayüzeyde temas halinde bulunduğu ortamda bulunabilecek diğer maddelerin uzaklaştırılabilmesi içinde kullanılır. Aktif karbon uzun süre biyolojik temizlemenin yerini almıştır. Aktif karbonun kullanılma avantajı şehir ve endüstri atık sularının biyolojik metotla temizleme zorluğudur. (Tchobanoglous G. 1984)

Aktif karbon kullanılarak nadir metallerin ve diğer bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması çalışılmış ve aktif karbonun optimum pH'da temizleme için kullanılacağı gösterilmiştir. (Singworth E.A. and Smith S.B.

1971) 1969'da Amerika'da Sağlık Bakanlığı tarafından atık sularda bulunan As, Ba, Cd, Cr, F, Se ve Hg'yı aktif karbon kullanarak ortamdan uzaklaştırmışlardır.

Aktif karbon inorganik ve organik yapılu maddelerin her ikisinde adsorplayabilmektedir. Fakat organik maddelerin adsorplanması daha kolay olmaktadır. Çözeltilerden organik bileşiklerin aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasında etkili olan faktörler şunlardır. (Esen T. 1987)

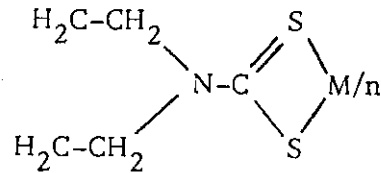
- a) Aromatik maddeler, alifatik maddelerden daha kolay adsorplanmaktadır.
- b) Homolog serilerde, molekül ağırlığı arttıkça adsorplanan maddenin miktarı artmaktadır.
- c) Dallanmış organik maddeler, düz zincirli olanlara oranla daha kolay adsorplanmaktadır.
- d) Halkadaki fonksiyonel grupların orto, meta veya para konumlarına göre, adsorplanan madde miktarı değişmektedir.
- e) Organik maddelerde ki fonksiyonel grubun türüne göre adsorplanan madde miktarı değişmektedir.

Aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorplanmasında verimin % 10 olduğu ancak özel önlemlerle % 15-20 ye kadar arttırılabildiği not edilmektedir. (Sontheimer H. 1972)

İz elementlerin kantitatif tayinlerinde aktif karbon ile zenginleştirme tekniklerinden biridir. Değişik iz elementler 50 mg aktif karbon üzerinde 200 ml'lik çözeltilerden adsorbe edilerek toplanır. Ortamdaki kelat yapıcı bileşiklerle kompleks oluşturularak analiz esasına dayanır. Daha sonra aktif karbon yüzeyinde adsorbe edilen eser elementler nitrik asit ile ısıtılarak desorbe edilir. Uygun kelat yapıcı bileşiğin seçilmesiyle % 95'lik kazanım söz konusudur. Bu teknikte zenginleştirme faktörü 10^3 ve 10^4 aralığında olup, istenmeyen elementler ng/gr, mg/gr eşindedir. Aktive edilmiş karbonun % 48 HF ile ve 12M HCl ile muamelesi istenmeyen bileşiklerin miktarını düşürmek için gerekir. (Al, Fe, K, Ti, Zn)(Maehly A. ve Strömberg L. 1981)

2.4.4. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu İle Deriştirme

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşimin birbiri içinde karışmayan iki sıvı fazın, birinden ötekine taşıma olayıdır. Eser element analizinde fazların biri genellikle su, öteki ise organik çözücüdür. Metal iyonlarının sudaki çözünürlükleri organik çözücülerinkinden daha fazladır. İki tür çözücü ekstraksiyon sistemi vardır. Chelate ekstraksiyonu ve iyon birleşmesi. Chelate ekstraksiyonu sisteminde metal iyonu kovalent bileşik vermek üzere bir organik ligant ile (APDC, 8 hidroksi kinolin, kupferon vb.) kordine olur, ve organik çözücüde çözünür. İyon birleşmesi sistemide iki türlü gerçekleşir. Metal iyonu ya organik ligant ile organik kation oluşturur ki bu anyon yada anyon grubuna elektrostatik olarak bağlanarak yüksüzleşir ; yada organik çözücüler su molekülleri ile yer değiştirerek metal tuzunu dehidratize ederler. Çoğu kez metaller birlikte ekstrakte olurlar. Tek ayırmalar için pH kontrolü ya da istenmeyen metallerin suda çok çözünen kompleksleri haline çevirme işlemi yapılır. (Mizuike A. 1983)



APDC'nin metal kelatı

Ekstraksiyon işlemi nicel bir tanımla ifade etmek için ekstraksiyon verimi kavramı kullanılır. Ekstraksiyon verimi (geri kazanma) E ve dağılıma katsayısı D arasındaki ilişki

$$E(\%) = 100 \times \left(1 + \frac{1}{D} \frac{V}{V_0}\right)^{-1} = 50 \left[1 + \tanh \left\{ \frac{2,303}{2} \left(\log D + \frac{\log V_0}{V} \right) \right\} \right]$$

ifadesi ile verilir.

V ; Sulu fazın hacmi

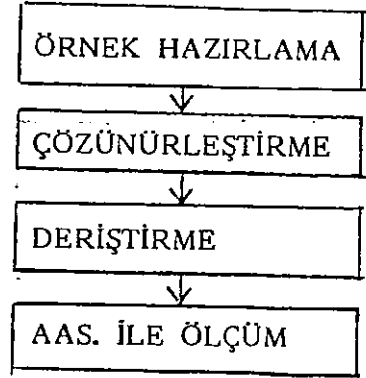
V₀ ; Organik fazın hacmi

veya
$$\% \text{ Verim } E = \frac{D}{D + (V/V_0)} \times 100$$
 ifadesi ile verebiliriz.

Atomik absorpsiyon spektrometride yararlanılan sıvı sıvı ekstraksiyonu sistemlerinden APDC/MIBK sisteminin üstün olduğu savunulmuştur. (Mulfort C.E. 1966). (Broks R.R. vd. 1967), tuzlu sularda bakır tayini için APDC/MIBK deriştirme yöntemini geliştirerek AAS uygulamıştır. Örneklerde kobalt, bakır, demir, kurşun, nikel ve çinkonun aynı anda ekstraksiyonu üzerinde çalışılmıştır.

2.5. Atomik Absorpsiyon ile Atık Su Analizleri

Atomik absorpsiyon ile atık suda kobalt, bakır, nikel, kadmiyum, çinko ve kurşun analizleri yapıldı. Atık suda bu elementlerin konsantrasyonları düşük olduğundan injeksiyon ve platin halka tekniği kullanıldığında bu elementler direk tayin edilemedi. Bu elementlerin tayini için aşağıdaki işlem basamakları kullanıldı.



2.5.1. Örnek Hazırlama

Bu basamakta atık su örneğinin alınması ve saklanması önemlidir. Atık su örneğimiz İnönü Üniversitesi arıtma tesisinden alınmıştır. Analiz edilen örnek tesiste arıtıldıktan sonra tahliye edilen kısımdan alınmıştır. Tayin edilen elementler (Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) suda eser düzeyde bulunduğundan analizler kısa sürede yapılmalıdır. Eğer bir süre bekletilecek ise 2M'lık HNO_3 ihtiva edecek şekilde merck nitrik asit ilave edilerek polietilen kaplarda saklanmalıdır.

3.5.2 Çözünürleştirme İşlemi

Çözünürleştirme yaş yakma metoduna göre yapıldı. Yaş yakmanın kuru yakmaya göre avantajı ortamda buharlaşmayla kaybolacak eser elementlerin analiz kolaylığıdır, fakat bu method tamamen güvenilir değildir. Bazı eser elementler buharlaşabilir, klorlu ve klor içeren örnekler oluşturabilirler, bu buda eser element kaybına neden olur. Eser elementlerin kaybı, çözünmez bileşiklerin okside edici maddeyle reaksiyona girmemeleri sonucu çökme-siylede olabilir. Öyle ki nitrik asit metastannik asidi çöktürür ve sülfirik asitli ortamda kalsiyum varsa kurşun kaybıda söz konusudur. (CaSO_4 ile PbSO_4 beraberce çökmesi) Yaş yakmada uygun sıcaklığı kararlı bir düzeyde tutmak gerekir. Nitrik asit kullanılacaksa nitrik asidin sülfirik asitten daha çok buharlaşabilir olması sebebi ile sıcaklık belli bir düzeyde tutulmalıdır. Sıcaklık çok yüksek ise nitrik asit reaksiyona girmeden distillenecektir. Fakat H_2SO_4 ve HClO_4 yüksek sıcaklıklarda etkin olarak kullanılabilir. Yaş yakmada reaksiyon zamanı seçilen sıcaklığa bağlıdır. Klasik yaş yakma metotları arasında Carius ve Kjeldahl metotları kullanılır. Ancak Carius metodu eser element tayininde pek kullanılmaz. Çünkü küçük miktardaki maddelerin sentezi için katalizör gerekir ki katalizör maddenin saflığını bozar. (Minczewski J. vd. 1982)

Yaş yakma metodunun en önemli faktörü örneğin kimyasal bileşimidir. Değişebilir, oksidasyon ve bozunma olabilir. Aromatik hidrokarbonlar, yağlar protein ve nitrojen içeren organik bileşikler kolaylıkla kül haline getirilemezler. Çünkü bu tür maddeler sülfirik asit ve nitrik asit ile muamele edildikleri zaman ya nitrolanırlar ya da sülfolanırlar. Bu nedenle yakma metodunda bir ön basamak yakma yapılır, daha sonra yaş yakma tekniği uygulanır. Yaş yakma metodunun sonunda berrak bir çözelti ele geçer. Ancak ortamda bulunabilecek sülfü ve nitro bileşikleri analiz de eser elementlerin tayinini güçleştirecektir. Nitrik asit genellikle tek başına

kullanılmaz, genellikle hibrit reaksiyonlarında, yaş ve kuru yakma metodu ile dokuda ki eser element tayininde kullanılır.

Genelde sülfürik asit-nitrik asit karışımı yakma için kullanılır. Bu metotta sülfürik asit ile başlanır, sonra berrak bir çözelti elde edinceye kadar nitrik asit ilave edilir. Birçok eser element için etkin biçimde kullanılır. Civa tayini için bu reaksiyon geri soğutucu altında olmalıdır. Hızlı bir proses olarak Whalley tarafından önerilen metotta potasyum sülfat, sülfürik asit-nitrik asit karışımı ilave edilmiş ve sıcaklık arttırılmıştır.

Kahane bu amaç için perklorik asidin kullanılacağını söyleyen kimsedir. Perklorik asit sülfürik asitten daha iyi bir yükseltgeyicidir. Aynı zamanda sülfürik asitten daha çok çözülme özelliğine sahip olduğundan eser element kaybına sebep olmaz. Ancak yüksek sıcaklıkta organik maddeleri bozma gibi bir özelliği vardır. Perklorik asidin patlama olasılığı yüksek ve zarar büyüktür. Bunun için perklorik asidin sülfürik asit ve nitrik asitle karışım halinde kullanılması gerekir. Perklorik asit kullanımında yakmaya nitrik asit ile başlanır. Sıcaklık yükselttilirken perklorik asit ilave edilir. Böylece organik bileşiklerin yükseltgenmesi sağlanır. Nitrik asit-perklorik asit Smith tarafından iyi bir yükseltgeyici olarak bulunmuştur.

Yakmadan önce derişik mineral asitleri daha sonra berrak bir çözelti elde edilinceye kadar % 30'luk hidrojen peroksit artan miktarlarla ilave edilir ve yakma tamamlanır. % 30'luk yerine % 50 veya daha güçlü hidrojen peroksitler denenmiş ve oksidasyonun hızla cereyan ettiği ve yakma esnasında element kaybı olduğu bazende patlamaların olduğu cereyan etmiştir. % 50'lik hidrojen peroksitin belli avantajları vardır. Bunlardan biri sülfürik asit ile kullanıldığında organik maddeyi bozunmaya uğratmalarındır. (Minczewski J. vd. 1982)

Herbir eser elementine uygulanabilen yakma yöntemleri Çizelge 2-6.'da verilmiştir.

Çizelge 2-6. Tayin Edilecek Eser Elementler İçin Kullanılabilir Yakma Tekniği

Element	Yakma	Yakma için ilave edilen asit	Sıcaklık °C
Cd	kuru	S	550
	yaş	N+S, N+P, N+S+P	
Co	kuru	O, N, S, M	550
	yaş	N+S, N+P, N+S+P	
Cu	kuru	O, N, S, M	400-500
	yaş	N+S, N+P, N+S+P	
Pb	kuru	O, N, S, M	400-450
	kuru	Ca(NO ₃) ₂	500
	kuru	Na ₃ PO ₄	
	yaş	N+P, N+S+P, HNO ₃ +dry	
	yaş	Nitrosülfürik asit + HNO ₃	
Zn	kuru	S+M	550
	kuru	O	400
	yaş	N+S, N+P, N+S+P	

N ; Nitrik asit, S ; Sülfürik asit, P ; Perklorik asit, M ; Mg(NO₃)₂,
O ; Asit katılmadan

Organik ve inorganik maddelerin eser element analizlerinde ng ve mg eşelinde bazı sonuç hatalarına sebep olduğu literatürde verilmektedir. (Gretzinger K. vd. 1982) Bunlar ;

- Açık sistemde asidin bozunması
- Örnek alma ve örneğin saklanmasıdaki hatalar
- Deney düzeneğinin ve reaktif maddelerinin havada ki tozla kirlenmeleri

- d) Adsorpsiyon ve disorpsiyon olaylarının kullanılan deney düzeneğine göre verdiği hatalar
- e) Elementlerin buharlaşabilir olması
- f) Kalibrasyon ve standart hataları
- g) Seçilen matriksin element analizinde kullanılabilir olmaması

Birçok organik materyal sülfürik asit hidrojen peroksit karışımında hızla bozunurlar. Bu metot yaş yakma tekniğine uyarlanarak laboratuvar düzeneği kurulmuş 0.3-2.0 gr kadar olan örneği bir saatte bozunmaya uğratmıştır. (Bunda K.W ve Knapp G. 1979)

2.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Ölçüm Basamağı

AAS tayin sonuçları ; doğruluk, sistematik hata, kesinlik ve duyarlılık ölçülerine göre değerlendirilir. Bu kavramların açık bir şekilde tanımlanması ve analiz koşullarının bu ölçülere göre ayarlanması gerekir. Basitlik, özgünlük, hız ve maliyet gibi ölçüler ise pratik uygulamalarda önem kazanır.

Bir elementin AAS'deki duyarlılığı % 1'lik absorpsiyon (ya da 0.0044 absorbans birimi) oluşturan derişim (ppm) olarak tanımlanmaktadır. Diğer analitik tekniklerde ki duyarlılık ise, derişim ile sinyaldeki değişim hızının ölçüsüdür. Duyarlılık ; ölçülen elemente, kimyasal ortama ve düzenek parametrelerine bağlıdır.

Kesinlik, aynı derişimdeki bir elementin ardarda yapılan derişim ölçümü sonuçları arasındaki uyuşumdur. Kesinliğin tekrarlanabilirliği standart sapma ve değişim katsayısı terimleri ile ifade edilir.

Standart sapma S

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_0 - x_1)^2}{n-1}}$$

eşitliği ile tanımlanır.

x_0 , ortalama değer ; x_1 , ölçülen değer ; n, ölçüm sayısıdır.

AAS'den doğru sonuçlar alınması, iyi bir ayarlama ve doğru çalıştırma ile mümkündür. AAS'de ışın kaynağı, optik yol, sisleştirci,

alevli atomlaştırıcı ve okuma sistemlerinin ayarları dikkatlice yapılmalıdır. Her lamba değişiminden sonra optik yol ayarı yapılmalıdır. Çalışılan elemente ve örneğe göre sisleştiricinin hızının, alev konumunun asetilen / hava oranının en uygun sonuçlar elde edilebilecek şekilde ayarlanması gerekir. İnjektasyon veya platin halka yöntemi ile çalışıldığında standart ve örnek için birden fazla ölçüm yapılmalı ve ortalaması alınmalıdır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde derişim, standart çözeltilerle hazırlanan analitik çalışma eğrileri yardımıyla hesaplanır. Lambert-Beer eşitliğini sağlayan doğrusal çalışma bölgesinde artan derişime karşı absorbans değerleri elde edilir. Derişimi bilinmeyen örnek için aynı bölgede gözlenen absorbans değerine karşı gelen derişim değeri grafik çizim ya da hesaplama yolu ile bulunur.

2.5.4. Platin Halka Tekniği İle Ağır Metallerin Tayini

AAS'de sürekli aspirasyon ya da injektasyon yöntemi ile çalışıldığında çözücü alev üzerinde dağıldığından analizde etkin olan kısım ancak % 1-10 kadardır. Bu oran organik çözücülerle % 20'ye kadar çıkmaktadır. Geri kalan % 80-90'ı aleve ulaşmadan geri atılmaktadır. Sisleştiricinin yapısından ileri gelen bu düşük verimliliği ortadan kaldırmak ve duyarlılığı arttırmak amacıyla platin halka yöntemi geliştirilmiştir. Halka şeklinde kıvrılmış platin tel üzerinde geçen elektrik akımının ısı etkisiyle örnek kurutulduktan sonra aleve verilmektedir. Aynı anda elektrik enerjisiyle ısıtılarak hızlı bir atomlaştırma ile tayin sınırı düşürülmekte ve duyarlılık artmaktadır.

Düzeneğin çalıştırılması şu şekildedir.

- 1) Platin telin halka kısmına mikropipet ile örnek damlatılır.
- 2) Tele düşük gerilim uygulanarak (20-60 °C) ön ısıtma ile çözücü buharlaştırılır.
- 3) Taşıyıcı hızla hareket ettirilerek platin halka aleve sokulur ve aynı anda yüksek gerilim uygulanarak telin kısa sürede ısıtılması ve örneğin

atomlaştırılması sağlanır.

Platin, tantal ya da nikel yanında kullanılmasının nedeni asitlere karşı dayanıklı olmasıdır. Öyle ki sülfürik asit dahi duyarlılığını değiştirmeden kuruluğa kadar buharlaştırılabilir. Bu metot ile Ag, As, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Ta ve Zn ölçüm hassasiyetleri diğer metotlara göre 20-50 kat daha fazladır. (Berndt H. 1981)

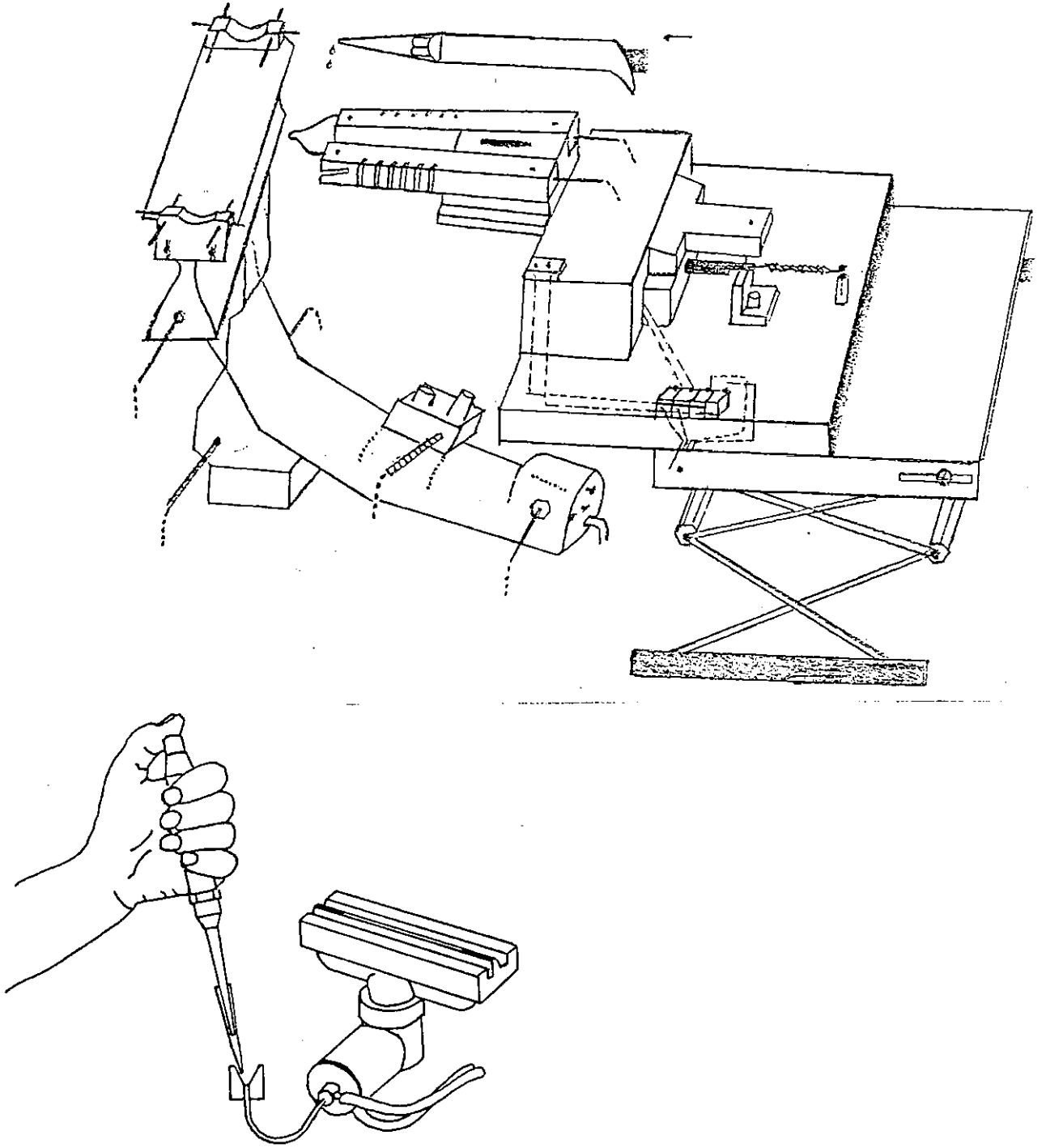
Halka malzemesi olarak platin kullanılmamasının nedeni kimyasal yönden dayanıklı ve iyi bir iletgen oluşudur. Platinin erime sıcaklığı 1772°C 'dir. Atomlaşma sıcaklığı yüksek olan elementler için platin/iridyum (70/30)alaşımı, erime sıcaklığı $1900-1930^{\circ}\text{C}$ 'dir, veya erime sıcaklığı 2454°C olan iridyum tel kullanılır. Bunların kırılğan olmaları ve şekillendirme zorlukları vardır. Platin halkanın en önemli dezavantajı ergime noktasının düşük oluşu tayin edilecek element sayısını sınırlamaktadır. Ancak uçuculuğu çok yüksek elementler tayin edilebilmektedir.

Platin halka tekniğinde duyarlılığın arttırılması için burner üzerine seramik bir tüp yerleştirilir ve ışın yolu seramik tüp içinden geçer. Seramik tüp oluşan serbest atomların ışın yolu üzerinde daha uzun süre kalmasını sağlayarak duyarlılığı daha fazla arttırır. (Berndt H. 1982)

Platin halka metodu OES ile de kullanılabilir. Ancak OES de alkali elementler için düşük ölçüm değerleri sözkonusudur. Örneğin, Li için OES'de platin halka kullanılarak elde edilen ölçme limiti 1 pg 'dir. (10^{12} gr) (Berndt H. 1981) Platin halka düzeneği Şekil 2-2.'de görülmektedir.

2.5.5. İnjesiyon Yöntemi İle Ağır Metallerin Tayini

Alevli atomi absorpsiyon spektrometrisinde bir tek element ölçümü için 0.5-2.0 ml örnek gereklidir. Absorbans ölçümü için sürekli aspirasyonla elde edilen sinyal değerini verebilen en az hacimde örneğin enjekte edilerek absorbans değerinin gözlenmesine "injesiyon yöntemi" denir. İnjesiyon



Şekil 2-2. Platin Halka Düzeneği

metodu Sebastiani tarafından sunulmuştur. (Berndt H. 1981) AAS'de görülen pik sinyali yerine, pik yüksekliği ilgili elementin konsantrasyonunu bulmak için kullanılır. Çözelti miktarı 100 μ l'den az olan çözeltiler sinyal yüksekliği yani konsantrasyon hashaslığında düşüş gösterirler. Alevli atomik absorpsiyonla birlikte kullanımının hızlı oluşu ve girişimleri azaltması nedeniyle tutulmuştur. (Berndt H. ve Slavin W. 1978)

İnjektasyon yöntemi ile çalışırken aspirasyon hızının elemente ve çözücüye göre ayarlanması gerekir. Özellikle MIBK gibi organik çözücü ile çalışılırken yakıt/oksitleyici oranının ayarlanması önemlidir.

Sürekli aspirasyona göre avantajı ise az miktarda örnek ile çalışılmasıdır. Bitki dokularındaki analizlerde Manning 0.3 gr miktarın injektasyon metodu ile 11 elementin tayininde yeterli olduğunu göstermiştir. Çok küçük madde miktarları mikropipetler ve mikrohünitler kullanılarak yapılmaktadır. Otomatik pipet kullanılarak aynı metot uygulanmaktadır.

Çalışmada, tayin edilen elementlerin tamamının sürekli aspirasyon yöntemi ile aynı numunede tayini için miktar yeterli olmadığından injektasyon yöntemi ile çalışıldı. Aspirasyon işlemi gören kılcal borunun ucuna 1000 μ l'lik pipet başlığı huni şeklinde yerleştirildi. Her element için ayrı ayrı asetilen/hava oranı ve yanma hızı maksimum absorbans verecek şekilde ayarlandı. MIBK gibi bir organik çözücü ile çalışıldığında yakıt/oksitleyici oranının ayarlanması önemlidir. İnjektasyon yöntemi ile çalışıldığında aspirasyon hızının elemente ve çözücüye göre ayarlanması gerekmektedir. MIBK fazında bakır, kobalt, nikel analizleri 100 μ l'lik injektasyonla ve kalibrasyonda sıfır ayarında saf MIBK ile yapıldı.

Aktif karbon ile değiştirildikten sonra da bakır, kobalt, nikel 100 μ l'lik pipetlerle injektasyon yöntemi ile tayin edildi. Enjekte edilen örnek 2M nitrik asit fazında olduğundan asetilen/hava oranı ve aspirasyon hızı MIBK örneklerinden farklıdır. Tayin edilen her element için optimizasyon yapılır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Atık Sularda Kullanılacak Parametreler

Bu parametreler, atık suyun sulamada kullanılması halinde gerekli olan analizler, BOD tayini COD tayini ve UV₂₅₄'deki denemeleridir.

3.1.1. Atık Suların Sulamada Kullanılması İçin Gerekli Parametreler

İnönü Üniversitesi atık su arıtma tesisinden aldığımız numunelerle çalışıldı. Bu sular üniversitemizin kayısı bahçelerini sulamakta kullanılmaktadır. Atık suların sulamada kullanılmasında amaç toprağı bir filitre ortamı gibi kullanılmak ve suyun içindeki organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesini sağlamaktır. Giderme işleminde rol oynayan etmenler arasında ise toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri yanısıra ekilen kültür bitkisinin özellikleride bulunmaktadır. Evsel kullanılmış sular ile toksik atık vermeyen sanayi atık suları sulamada kullanılarak, tarladan birim alan başına verimi arttırmak ; hem de atık su içinde bulunan ve yüzeysel sularda ötrafikasyona sebep olan azot ve fosfor bileşikleri giderilir. (fosfor % 95-99, azot % 70-85) Bu arıtma verimi bitki türüne, toprak cinsine ve verilen suyun miktarına bağlıdır. (Pekin B. ve Güçer Ş. 1982)

Sulama Suyu Analizi İçin Kullanılan Parametreler

1- pH ; Sularda canlı yaşamı için en iyi pH sınırı 6.0-9.0 arasındadır. Evsel ve endüstri sularının pH değerinin bu sınırları aşmaması istenir. Arıtma tesisinden değişik günlerde aldığımız suların pH değeri 7.5-8.0 değerleri arasındadır.

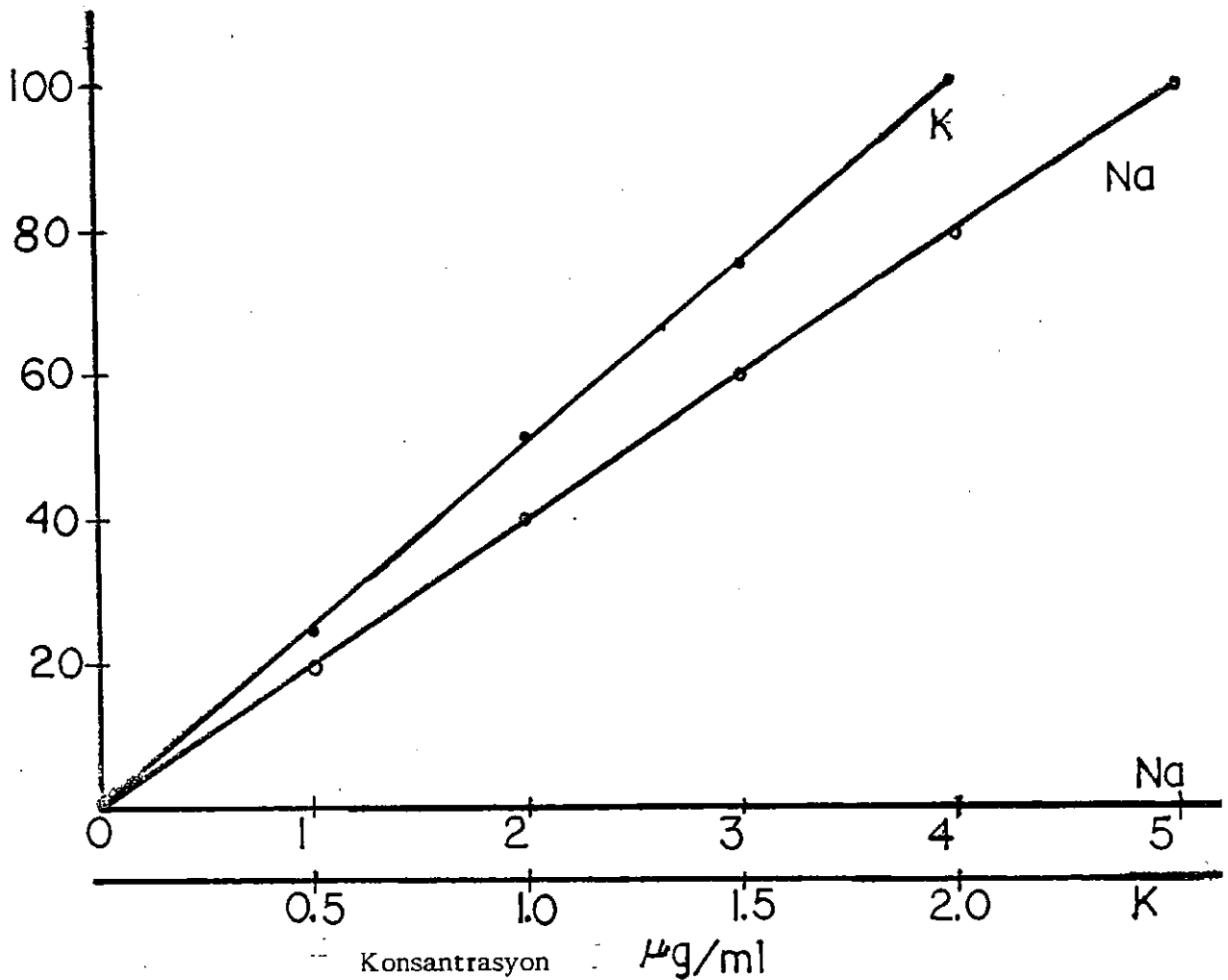
2- Elektriksel İletkenlik ; EC x 10⁶ mieromhos/cm (25^oC) ; 725

3- SAR ;
$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} = 0.92$$

4- % toplam tuz miktarı : 464 ppm

5- Suda çözünen Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ gibi katyonlar

Na⁺ ve K⁺ tayinleri alev fotometresi ile yapıldı. Önce sodyum ve potasyum



Şekil 3-1. Na ve K için Alev Fotometresi ile Kalibrasyon Grafiği

elementlerinin NaCl, Merck 6400 ; KCl, Merck 4935, tuzları ile 1000 ppm'lik stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra herbir elementin, optimum çalışma aralığında olacak şekilde standart çözeltileri hazırlandı. Önce aletin ibresi bidistile su ile sıfıra ayarlandı. Sodyum için 5 me/lt, potasyum için 2 me/lt derişimleri ile aletin ibresi 100'e ayarlandı. Daha sonra standart çözeltiler alele verilerek aletin ibresindeki sapma değerleri okundu. Bulunan değerler derişimlerine göre grafiğe geçirilerek Şekil 3-1. elde edildi. Atık suda 0.24 me/lt K^+ ; 1.6 me/lt Na^+ bulundu.

Kalsiyum ve magnezyum katyonlarının analizi EDTA ile titrasyon

metoduyla tayin edildi. $Ca^{++} + Mg^{++}$ miktarı 6.04 me/lt, suyun sertliği Alman sertliği birimi ile 16.91 dir.

Özellikle son dört parametre atık suyun tuzluluk ve elektriksel iletgenliğinden yararlanılarak nitelendirilmesinde kullanılır. Çünkü suyun beraberinde getireceği tuzları toprakta depolayarak arazinin verimsiz hale dönüşmesine sebep olabilir.

6- Alkalitesi : Karbonat ve bikarbonat tuzları alkaliliği meydana getirir. Zayıf asit tuzları alkaliliğe neden olur, OH^- iyonlarının sayısını arttırır.

Analiz sonucunda suyun orta tuzlu ve az sodyumlu su, sınıfına girdiği görüldü. Özel bir tuzluluk kontrol tedbirine gerek kalmadan tuzluluğa orta derecede dayanıklı bitkiler yetiştirmek mümkündür.

3.1.2. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOD₅) Tayini

Aerobik koşullar altında bakteriler tarafından organik maddelerin parçalanmasında kullanılmak üzere, gerekli olan oksijen miktarı biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) olarak tanımlanır. Bu kavramda mg/lt birimi ile verilir.

Genellikle BOD denemesi kanalizasyon veya endüstri atıklarının kirlenme derecesini oksijen miktarı cinsinden ifade etmek için kullanılmaktadır.

Biyolojik oksijen ihtiyacı deneyinde oluşan tepkimeler biyolojik olayların bir sonucudur. Tepkimenin hızı su örneklerinde çözülmüş olan organik madde miktarı ve sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle deneyin sabit sıcaklıkta (20°C) yapılması gereklidir. Kuramsal olarak organik maddelerin tam biyolojik yükseltgenmeleri için sonsuz bir zamana ihtiyaç vardır. Fakat uygulamada 20 günlük bir zaman aralığının kabul edilmesine rağmen sürenin uzunluğu nedeni ile 5 günlük bir bekleme süresi kabul edilmiştir. BOD tayini için kullanılacak yöntemler kirliliğin derecesine ve suyun yapısına göre değişim gösterir. (Rand M.C. 1975)

Özel İyon Elektrodları İle Oksijen Tayini

Winkler metodunun dışında çözülmüş oksijen tayininde kullanılan diğer bir metot da membran elektrod sistemlerini içerir.

Oksijenmetre ve elektrodu 80 mV polarizasyon voltajı uygulanan elektron hücresinde gümüş anodu, platin katodu ile Clark yöntemine göre fonksiyon yapar. Platin katotta elektrolitte ki oksijen gazı OH^- iyonlarına dönüşür. Bunun sonucunda meydana çıkan akım sınırlanmış difüzyon olur, bu da örnek solüsyonda ki oksijen konsantrasyonuyla orantılıdır. Bu akım mg/lt çözülmüş oksijeni büyütür, ayarlar ve gösterir. Oksijen yoğunluğunda bile cereyan eden akım kalibrasyon sırasında giderilir.

OX11 elektrodun anot ve katodu, kararlılığı daha yüksek olan ve kısa zamanda polarlama kazandırmak için alkali fosfat çözeltisi ile doldurulmuş elektrod suya daldırılır.

Elektrolid bölümü örnek çözeltiden PTFE filmi ile ayrılır. Örnek çözeltiden iç elektrolide sadece gazlar geçer, iyonlar geçmez.

Elektrot reaksiyon hızı sıcaklığa bağlıdır. Bu yüzden belirli bir oksijen konsantrasyonu için daha yüksek ısılarda daha büyük, düşük ısılarda daha düşük olur. Bu ısı etkisi elektroda bağlanan NTC resistörü ile dengele-
nir. Sulu çözeltilerde oksijenmetre gerçek ısıdan bağımsız olarak doğru değer verir.

Membran vasıtasıyla difüzlener ve poligrafik indirgenmesi için 800 mV potansiyel yeterli olan bütün yan ürünler indirgenecektir. Yan ürünler mevcutsa bozucu bir akım sağlayacaktır.

İnterferens, gözenekli veya mekanik olarak hasar görmüş, membran yoluyla elektroda oksijenden başka diğer gazların difüzyonu ile olur. (Cl_2 , SO_2 ve H_2S) Bu maddeler elektrodta istenmeyen reaksiyonlar yaparlar. Asidik veya bazik gazlar (CO_2 , NH_3 vb.) elektrolitik çözeltinin pH'nı değiştirirler ve okumayı bozarlar. Bu özellikle küçük oksijen konsantrasyonlarını

ölçerken olur. Örnek çözeltilerde ki tuz miktarı okumayı yanıltabilir. Z200 oksijenmetresi % 40 kadar olan tuzluluk konsantrasyonunu salinitiy düğmesi ile düzeltir. % doygunluk miktarının hesaplanması kalibrasyon tablosunda ki değerlerin % 100 olduğu kabul edilerek yapılır.

Oksijen Elektrodunun Korunması

Elektrod kullanıldıktan sonra distile su içerisinde bekletilmelidir. Membran bazen doğru fonksiyon göstermeyebilir. Bu olay ya fazla kullanılmaktan ya da mekanik bir hatadandır. Bunun sonucunda okuma yanlış olabilir ve elektrod zarar görebilir. Bu gibi durumlarda membranın değişmesi gerekir. Elektrodun gövdesi, elektrot shaftı ve plak başlığı sonsuz bir kullanıma sahip olup, herhangi bir tamir gerektirmez. Fakat uzun süre yüksek oksijen içeren çözeltilerle kullanıldığı zaman gümüş anodu diaktive olur. Bu da gümüş fosfatın anod üzerinde birikmesidir. Bu olay elektrodun kalibre edilmemesi ile anlaşılır. Bu durumda ölçüm başlığı çıkarılarak dikkatlice elektrot üzerindeki fosfat filitre kağıdı ile uzaklaştırılır. Ölçüm başlığı tekrar çözeltiyle doldurularak elektrot yeniden kullanılır. (Güçer Ş. vd. 1981)

Deneyde Kullanılan Alet ve Çözeltiler

- 1- Oksijenmetre (Z200 Consord)
- 2- Enkübator 20 + 1°C de çalışan etüv
- 3- BOD şişeleri, bu deney için 300 ml hacminde cam kapaklı özel şişeler kullanılır. Şişelerin hacmi hashas olarak saptanır.
- 4- Saf su, çözeltiler ve seyrelme için kullanılan saf su yüksek kalitede olmalıdır. Camdan yapılmış bir cihazda destile edilmiş veya deiyonize olmalıdır. Bakır miktarı 0.01 mg/lt'den az olmalıdır. Ayrıca klor, kloramin kostik alkali, organi madde ve asit ihtiva etmemelidir.
- 5- Fosfat buffer çözeltisi

8.5 gr potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4), 21.75 gr dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4), 22.18 gr disodyum monohidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1.7 gr amonyum klorür (NH_4Cl) tartılır ve damıtık suda çözülür, litreye tamamlanır.

6- Magnezyum sülfat çözeltisi

22.5 gr kristal magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) damıtık suda çözülüp litreye tamamlanır.

7- Kalsiyum klorür çözeltisi

27.5 gr anhidrit kalsiyum klorür, damıtık suda çözülüp litreye tamamlanır.

8- Demir-III-klorür çözeltisi

0.25 gr demir-III-klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) damıtık suda çözülüp litreye tamamlanır.

9- Seyrelme suyunun hazırlanması

Saf su içinden temiz hava geçirilerek çözünmüş oksijen ile doyması sağlanır. Havalandırılmış suyun her litresi için birer mililitre magnezyum sülfat, kalsiyum klorür, demir-III-klorür ve fosfat buffer çözeltisi eklenir. Seyrelme suyu 20 ± 1 derecede olmalıdır. Havalandırılmış seyrelme suyu 24 saat bekletildikten sonra kullanılır.

10- Seyrelme tekniği

Beş günlük enkübasyon devresi tamamlanmadan numune içinde çözünmüş oksijen miktarının tamamen bitmesini önlemek için numuneler seyreltilir. Seyrelme oranı, numunenin BOD_5 'i hakkında yaklaşık bir tahmin yapıldıktan sonra ön denemeler yardımı ile saptanır. Enkübasyon devresi sonunda, numunenin DO miktarı 0.5 mg/lt den fazla olmalı ve şahit numunenin DO miktarı arasında en az 2 mg/lt DO farkı olmalıdır.

Deneyin Yapılışı

Seyrelme oranları saptanır, şişelere bir miktar seyrelme suyu konur. Üzerine belirlenen miktarda numune ilave edildikten sonra şişe seyrelme suyu ile doldurulur. Şişelerde hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilir. Şişe kapak-

ları kapatılır. Her seriden iki şişe hazırlanır, hazırlanan birinci şişelerin DO miktarı tesbit edilir, ikinci şişeler enkübatöre konur. Beş gün sonra DO miktarı tayin edilir.

BOD₅ Değerinin Hesaplanması

$$BOD_5 = DO_{(\text{şahit})} - DO_5 \times \frac{V_{\text{şişe}}}{A}$$

DO₅ : Numunenin beş günlük inkübasyonundan sonra ki çözülmüş oksijen miktarı

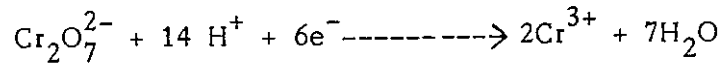
DO : Seyreltilmiş numunenin başlangıçtaki çözülmüş oksijen miktarı

V_{şişe} : Şişenin hacmi (ml)

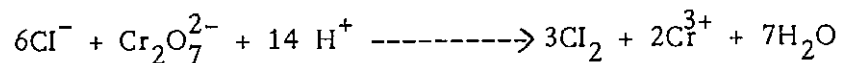
A : Atık su miktarı (ml)

3.1.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı, mikroorganizmaların aracılığı olmadan atık bir suyun oksijen ile beslenen kısımlarının oksijen harcamasıdır. Suda ki birçok organik maddeler sülfürik asit ile asitlendirilmiş ortamda potasyum bi kromat ile geri soğutucu altında iki saat süre ile ısıtılırsa tamamen kimyasal yükseltgenmeye uğrarlar. Potasyum bikromatın fazlası ferroin belirteci ile ayarlı amonyum demir-II-sülfat çözeltisi ile geri titre edilerek COD parametresi tayin edilir. Yükseltgenme sırasında bikromat iyonu aşağıdaki denkleme göre krom-III'e indirgenir.



Tepkimenin yeterli bir hızda oluşabilmesi için karışıma katalizör olarak gümüş sülfat katılmalıdır. Atık suda klorür iyonları bulunuyorsa



denkleme göre, klor iyonları da reaksiyona girerek sonucu etkileyebileceği

ve aynı zamanda gümüş iyonları ile çökerek gümüş sülfatın katalitik etkisini kaldırabileceği için ; klor iyonları daha önce civa iyonları ile çöktürülerek ortamdan ayrılmalıdır.

Daha hızlı COD tayini için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4-Ag_2SO_4$ içeren atık su çözeltisini $165^{\circ}C$ da 15 dakika kaynatarak bikromat testinin uygulamasıdır. Ayrıca hızlı COD tayini amacı ile A.B.D'de Aquo Rotor adlı bir aygıt geliştirilmiştir. Bunun ilkesi sudaki organik maddelerin özel bir yanma fırınında oksijen atmosferinde yakılmasına dayanır. Organik maddeler oksijen ve karbondioksit atmosferinde yakılınca oluşan karbon monoksit miktarı fırının çıkışında bulunan kırmızı ötesi (infrared) analizöründe ölçülür. Karbon monoksit miktarı COD parametresi ile orantılı olduğundan karbon monoksit miktarından kolayca COD hesaplanabilir.

Kullanılan Çözeltiler

1- Sülfürik asit - Gümüş sülfat çözeltisi

(d = 1.83gr/ml) Derişik bir litre sülfürik asit içinde 6.6 gr gümüş sülfat çözülerek hazırlanır. Çözünmenin tamamlanması bir iki gün sürer.

2- Standart potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi 0.25N

$103^{\circ}C$ 'de iki saat kurutulmuş potasyum dikromat'dan 12.2588 gr 0.1 mg hassasiyetle tartılır, damıtık suda çözülüp litreye tamamlanır.

3- Standart Amonyum-Demir-II-Sülfat çözeltisi 0.1N

39 gr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ damıtık suda çözülür, 20 ml derişik sülfürik asit ilave edilir, soğutulur ve litreye tamamlanır. Bu çözelti her kullanılışında potasyum dikromat'a karşı ayarlanır. Ayarlama 10 ml 0.25N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi damıtık su ile 100 ml'ye seyreltilir. 30 ml derişik sülfürik asit ilave edilir, soğutulur, 2-3 damla (0.10-0.15 ml) ferroin indikatörü ilave edilir ve 0.1N amonyum demir II sülfat çözeltisi ile titre edilir.

5- Ferroin Çözeltisi

1.735 gr 1,10- fenantrolin di hidrat 0.695 gr $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile birlikte damıtık suda çözülüp 100 ml'ye tamamlanır.

6 - Kristal HgSO_4 (analitik saflıkta)

Deneyin Yapılışı

20 ml atık su 500 ml'lik ağzı rodajlı bir balona alınır. 5 ml gümüş sülfatlı sülfürik asit ve 0.4 gr HgSO_4 ilave edilip karıştırılır. Üzerine 10 ml 0.25N potasyum di kromat çözeltisi eklenir. Daha sonra 25 ml gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi yavaşca ilave edilir ve balon iyice karıştırılarak hemen soğutucuya bağlanır. Geri soğutucu altında çözelti 2 saat kaynatılır. Kaynama sonunda balon soğutulur, soğutucu yıkanır ve balondaki çözelti yaklaşık 140 ml'ye damıtık su ile seyreltilir. Birkaç damla ferroin indikatörü ilave edilir. 0.1 N demir amonyum II sülfat çözeltisi ile indikatörün rengi kırmızıya dönünceye kadar titre edilir. Rengin kırmızıya geçişi, mavi-yeşil üzerinden olduğu için çok keskindir. (Rand M.C. 1975)

Hesaplama mg/lt olarak COD miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\text{mg/lt COD} = \frac{(V_0 - V_1) \times N \times 8000}{V}$$

V_0 = Şahite sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

V_1 = Numuneye sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı

V = Alınan ml numune miktarı

N = Demir amonyum sülfat normalitesi

Numunenin kirlilik durumuna göre gerekli reaktif miktarı Çizelge 3-1. de verilmiştir.

Her numune için bir şahit yapılmalıdır. Şahitte de numunedeki işlemler aynen uygulanır.

Deney Sonucu :

Atık su tesisinin girişinde COD : 491.28 mg/lt

Atık su tesisinin çıkışında COD : 170.88 mg/lt

Çizelge 3-1. COD Tayininde Numunenin Kirlilik Durumuna Göre Gerekli Reaktif Miktarı

Numune miktarı ml	0.25N standart ml	Derişik H_2SO_4 Gümüş sülfatlı ml	$HgSO_4$ gr	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ normalitesi	Titrasyondan önce son numune hacmi ml
10.0	5.0	15.0	0.2	0.05	70.0
20.0	10.0	30.0	0.4	0.10	140.0
30.0	15.0	45.0	0.6	0.15	210.0
40.0	20.0	60.0	0.8	0.20	280.0
50.0	25.0	75.0	1.0	0.25	350.0

Biyodegradasyonu karakterize etmede COD/BOD oranından yararlanılabilir.

Çizelge 3-2. Organik Bileşiklerin Biyodegradasyonlarının Karakterize Edilmesi

COD/BOD ₅	Karakter
1.7	Kolay ve organikce tam bozunan organik bileşikler
1.7-10	Tam olmayan bozunma
10	Bozunma göstermeyen organik bileşikler

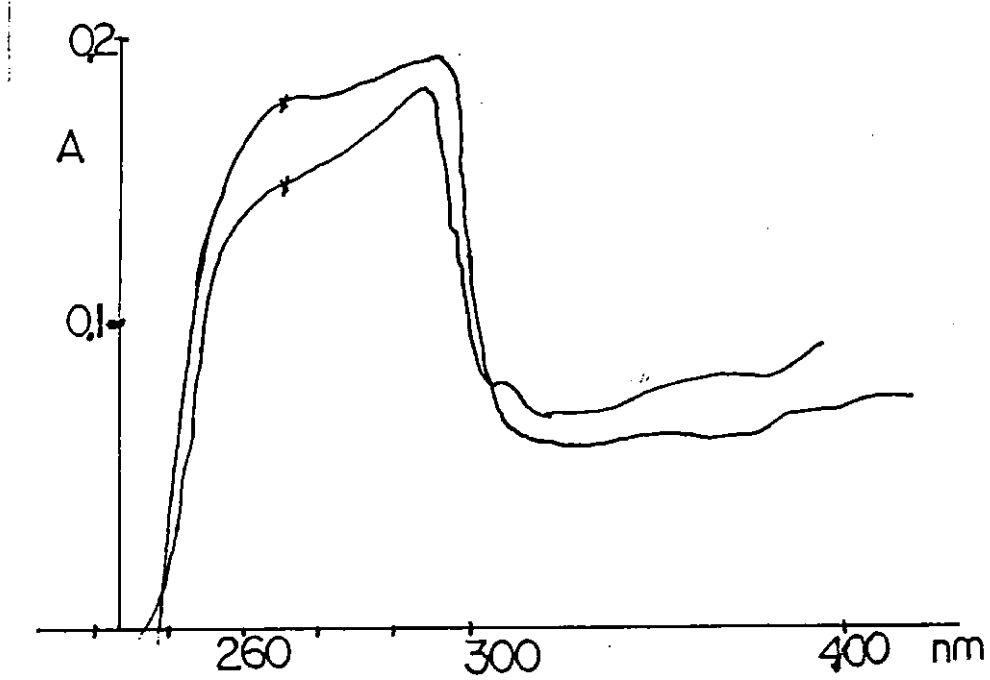
Giriş BOD₅ : 67.6 mg/lt ortalama değeri (57.3-90.1 değerleri arasındadır)

Çıkış BOD₅ 50.45 mg/lt " "dir. (20.28-57.0 aralığında değişmektedir.)

Arıtma tesisinin çıkışından alınan örneğin COD/BOD₅ = 170.88/50.45 =3.39

değeri bulunmuştur. COD/BOD₅ tablosuna göre tesisten çıkan arıtılmış atık suyun tam olmayan bozunma gösterdiğini söyleyebiliriz.

3.1.4. UV_{254} deki Denemeler



Şekil 3-2. Atık Suyun UV_{254} Piki

Atık suyun UV_{254} deki absorbanans değeri 0.191 absorbanstır. BOD_5 ve 254 nm deki optik yoğunluk değeri karşılaştırılsa

$$BOD/UV_{254} = 254.8 \quad \text{olduğu görülür.}$$

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Atık Su Analizi

İnönü Üniversitesi atık su arıtma tesisinden alınan su örneklerinde Cu, Co, Pb, Zn ve Cd metallerinin analizinin yapılmasına çalışıldı. AAS ile doğrudan analizi bu metallerin eser düzeyde olması nedeniyle yapılamadı. Bu nedenle bir deriştirme basamağı ilave edildikten sonra AAS'de tayin edilmeye çalışıldı.

İnönü Üniversitesi atık su tesisinin görüntüleri Şekil 3-3. de, tesisin tanıtımı ise Çizelge 3-3. de verilmektedir.

Çizelge 3-3. Arıtma Tesisi Prosesinin Tanıtımı

Sistemdeki Elemanlar	Kapasite	Ebatları	Miktarı
Evsel atık su ön toplama havuzu	1248 m ³	26x16x3.6 m	1adet
Havalandırma havuzu	770 m ³	çap yükseklik 20.5m 4.3m	"
Çökeltme havuzu	520 m ³	çap yükseklik 13m 4.3m	"
Çürütme havuzu	130 m ³	çap yükseklik 13m 4.3m	"
Çamur kurutma yatakları	500 m ²	27x19.4x1 m	1adet (10göz)
Çamur suyu toplama çukuru	11 m ³	3x1.9x2 m	1adet
Klorlama kanalı	10 m ³	8x1.5x0.8	"
Hypoklorit depo tankı	5000 lt	standart	"
Blover ve kontrol odası	50 m ³	6.5x5.7x3.5 ve blower odası, kontrol ve pano odası	1 adet

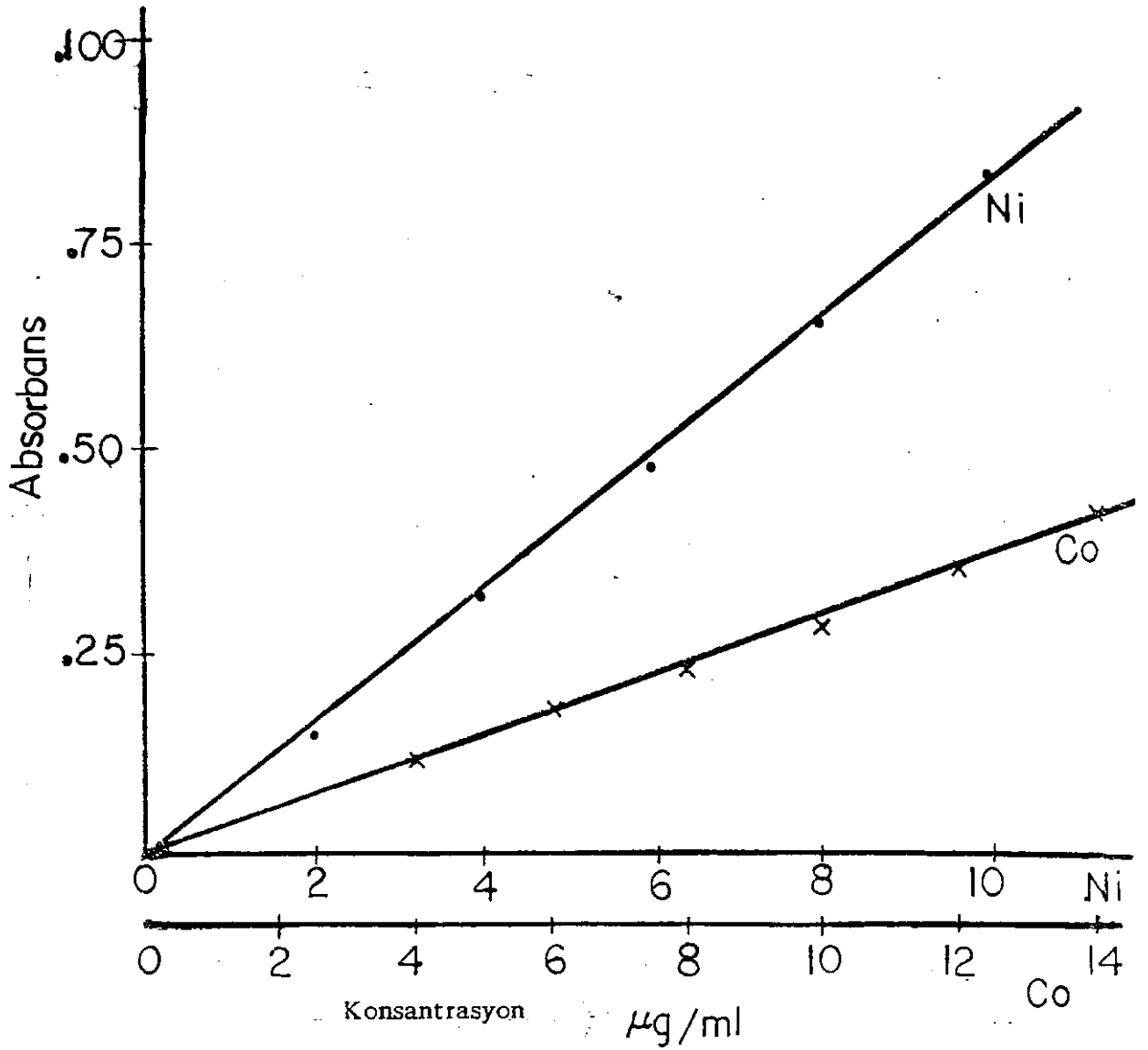
3.2.1. Standart ve Reaktiflerin Hazırlanması

a) Standart Çözeltilerin Hazırlanması

İncelenen her elementin 1000 ppm veya 2000 ppm'lik stok çözeltileri ilgili tuzlarından hazırlandı. Pb(NO₃)₂ Merck 7396, 2000 ppm ; Cu(NO₃)₂.3H₂O Merck 2751, 1000 ppm ; Co(NO₃)₂.6H₂O Merck 2534, 1000 ppm ;

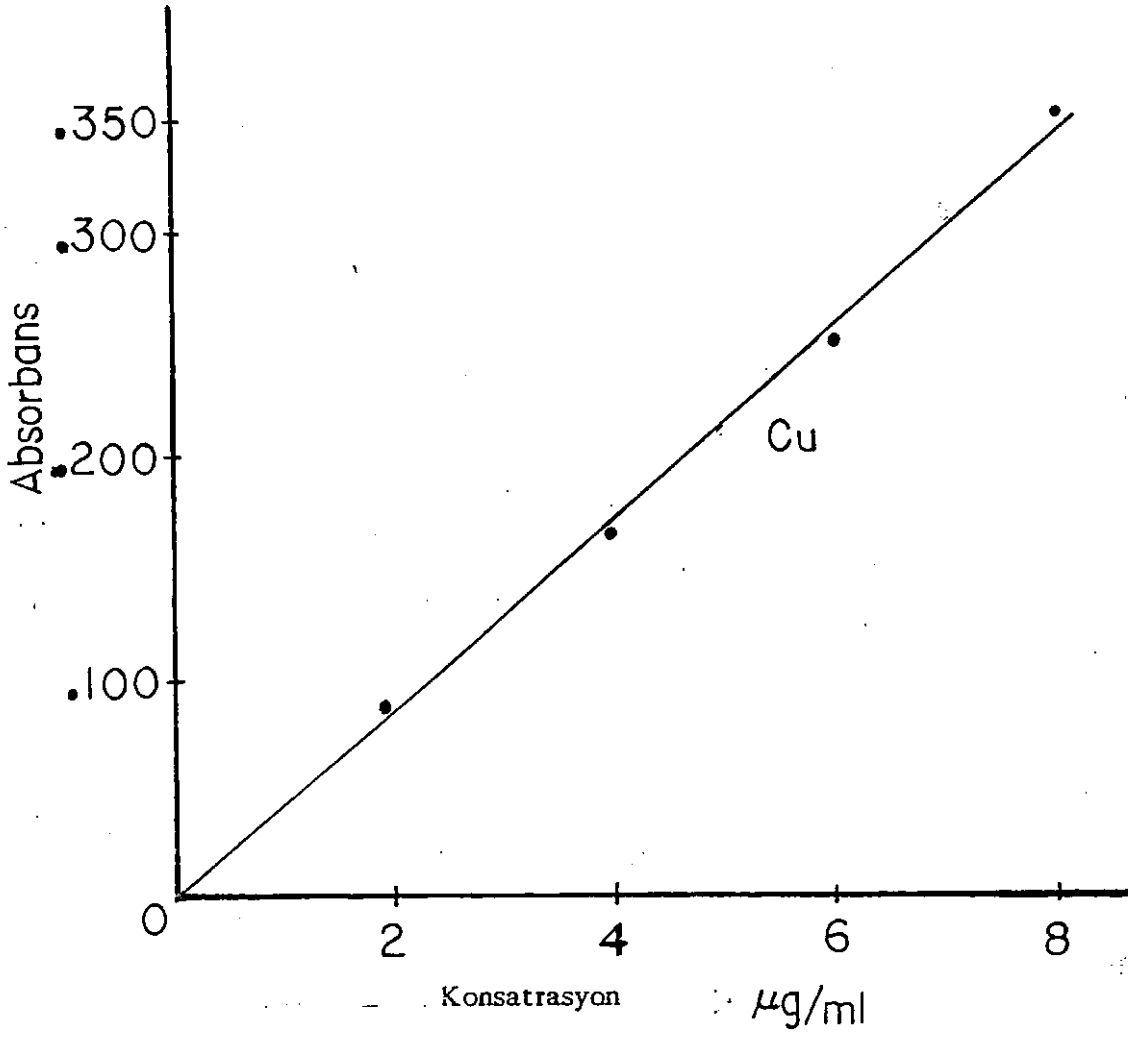


Şekil 3-3. Arıtma Tesisinin Fotoğrafları



Şekil 3- 4. Co ve Ni İçin Kalibrasyon Grafiği

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck 6743, 1000 ppm ; ZnCl_2 Riedel 14428, 1000 ppm ; $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Riedel 11709, 2000 ppm ; bu stok çözeltiler 2M HNO_3 'lü ortamda hazırlandı. Daha sonra herbir elementin optimum çalışma aralığında olacak şekilde 2M HNO_3 ortamında 5 ayrı karışım çözeltileri hazırlandı. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan karışım çözeltileri, 2M HNO_3 ortamında, $\mu\text{g}/\text{ml}$ olarak Çizelge 3-4. de verilmiştir.



Şekil 3-4: devamı Cu İçin Kalibrasyon Grafiği

Çizelge 3-4 Kalibrasyon Grafiği İçin Hazırlanan Karışım Çözeltileri

Element	Karışım No				
	1	2	3	4	5
Zn	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
Cd	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
Pb	1.0	1.5	0.20	0.25	3.0
Co	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Ni	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Cu	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0

b) Aktif Karbonun Hazırlanması

Aktif karbon (Merck 2514), derişik HCl içinde üç saat tutuldu. 3 nolu cam krozede süzöldü, deiyonize su ile yıkandı, kurutuldu. 1/3 HNO₃, HCl oranında ki asit karışımında bir gece bekletildi, tekrar süzöldü. Deiyonize su ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkandı. Etövde 110°C kurutuldu. Bu aktif karbondan 40 gr tartılıp, 1000 ml deiyonize su ile karıştırıldı. Böylece 40 mg/ml'lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmış oldu.

c) Kompleksleştirici olarak Amonyumpirolidinditiyokarbamat(APDC) APDC' nin (Hopkin-William 153700) %50'lik alkoideki %2'lik çözeltisi hazırlandı.

d) Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

pH-2 tamponu : Karışım halinde 0.4971 gr H₃P0₃, 0.5394 ml H₃P0₄ (Merck %85 d : 1.71), 0.46 ml CH₃C00H (Pure %99-100) hacmi 200 ml deiyonize suyla tamamlanıp üzerine 0.2 N NaOH çözeltisinden 11 ml ilave edildi.

pH-4 tamponu 0 15.4 gr CH₃C00H₄ (Merck 1115) ve 57.6 ml derişik CH₃C00H (Pure %99-100) deiyonize su ile 100 ml'ye tamamlandı.

pH-6 tamponu : 58.5 gr CH₃C00NH₄ (Merck 1115) ve 2.5 ml derişik CH₃C00H (Pure %99-100) deiyonize su ile 500 ml'ye tamamlandı.

pH-8 tamponu : 4 ml NH₄0h (Merck 5422 d : 0.91) ile 53.5 gr NH₄Cl (Panreac) ile hacmi 500 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.

pH-10 tamponu : 114 ml NH₃ (Merck 5422, d : 0.91) ve 14 gr NH₄Cl (Panreac) deiyonize su ile 200 ml'ye tamamlandı.

e) Atık su örneklerini çözünürleştirmek için kullanılan kimyasal maddeler

- 1- Derişik HNO₃
- 2- Derişik H₂SO₄
- 3- %35'lik H₂O₂ (Riedel 18304)

f) 2 M HNO₃ : 138.5 ml derişik HNO₃ deiyonize su ile litreye seyreltildi.

g) İzobütil metil keton (MIBK) Merck %99

3.2.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon ölçümleri sırasında kullanılan parametreler Çizelge 3-5. de gösterilmiştir.

Çizelge 3-5: Atomik Absorpsiyon Ölçümleri İle İlgili Parametreler

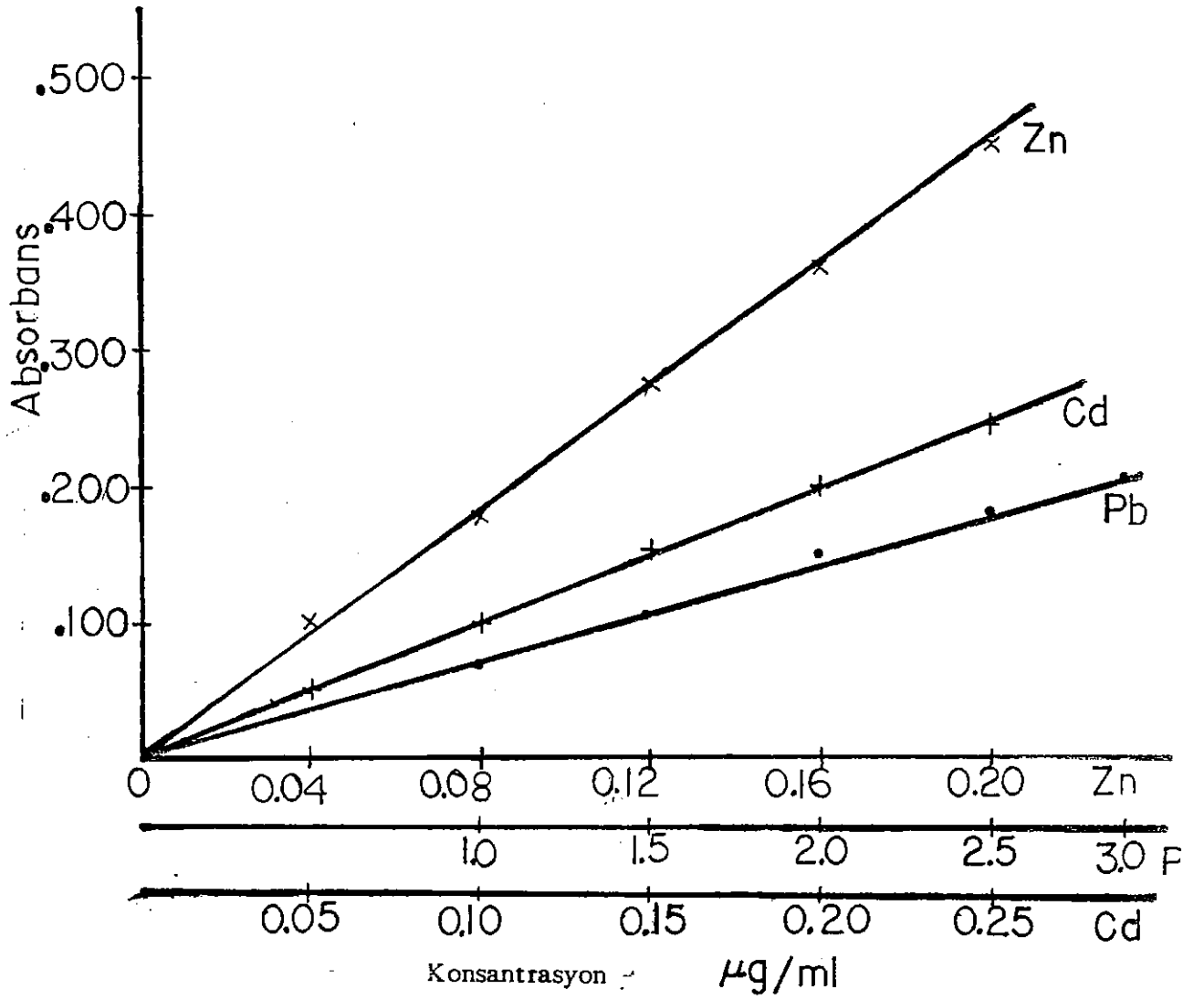
Element	Lamba Model	Dalga Boyu (nm)	Slit(nm)	Akım (mA)
Zn	S/C Juniper	213.8	2	15.0
Cd	"	228.8	2	10.0
Pb	"	283.3	2	8.0
Co	"	240.7	2	15.0
Ni	"	232.0	2	15.0
Cu	S/C Juniper Combine	324.7	2	25.0

Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada, Perkin-Elmer Model 400 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, 5 cm'lik bek başlığı, tekli ve 5'li oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır. Platin halka ölçümleri için kullanılan düzenek Spektrokimya enstitüsünde Berndt ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir.

Çalışmada Kullanılan Diğer Gereçler

- 1- Mikropipet, Witeg witoped marka, 25 ve 100 ul
- 2- Platin tel, 0.5 mm çap ve 5 cm uzunluğunda
- 3- Etüv, Nüve marka 400- FN
- 4- Santrifüj
- 5- Çalkalayıcı



Şekil 3-5. Zn, Pb ve Cd İçin Kalibrasyon Grafiği

6- Elektronik terazi

7- Conductivitymeter N.V Type CDM 2d Copehegen No 87952

8- pH metre H 4 Beckman

9- Flamfotometre M6a (Bausch and Lomb)

3.2.3. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

Ni, Co ve Cu elementleri için 5 ayrı standart çözeltisi ile 100 ul enjekte ederek AAS'de absorbens değerleri okunup, elde edilen bu değerler çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3-4. de elde edilmiştir.

Zn, Pb ve Cd elementlerinin kalibrasyon eğrileri için hazırlanan 5 ayrı standart çözeltiyle AAS'de platin halka tekniği ile 25 ul çözeltinin absorbens değerleri okunup, elde edilen bu değerler çözeltinin derişimine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3-5. elde edilmiştir.

3.2.4. Çözünürleştirme İşlemi

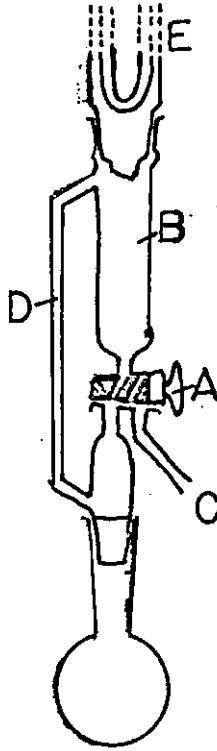
Elementlerin analizleri için birçok yöntemler geliştirilmiştir. Ancak her yöntemin kendine özgü bazı özellikleri vardır. Herbir yöntemde numunenin analize hazırlanması veya yöntemin tayin edilecek elemente olan duyarlılığı farklıdır. Analiz tekniği açısından iz element, bir ortamda elementin ppm mertebesinde veya daha az bulunması halidir.

Eser element analizleri, örnek matriksinin inorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde ele alınır. Bu iki tür örnek arasındaki en büyük fark örnek maddesinin analize hazırlanma aşamasıdır. Numunenin çözünürleştirilmesi ve organik matriks içinde analizlenecek elementin ayrılması ve eğer gerekiyorsa deriştirilmesi inorganik numuneler de organik numuneler den farklıdır.

Çözünürleştirme işlemini H_2SO_4 , HNO_3 ve H_2O_2 üçlü karışımının değişik oranları ile yapıldığında berrak bir çözelti elde edilemedi. Daha sonra HNO_3 , H_2O_2 karışımının farklı oranları ile çalıştım. Atık su örnekle-

ri (evsel atıklar) için 5/1 HNO_3 , H_2O_2 karışımı ile çözünürleştirmenin uygun olduğunu gözledim. Çözünürleştirme işlemi için kurulan düzenek Şekil 3-6. da görülmektedir. (Günther T. 1974)

Şekil 3-6. Çözünürleştirme Düzenegi İçin Kurulan Düzenek



- A : Çift .yollu musluk
- B :Yoğunlaştırma kabı
- C : Dışarı boşaltma borusu
- D : Buhar borusu
- E : Soğutucu

3.2.5. Zenginleştirme İşlemi

Atık su örneğinde eser elementlerin deriştirilmesi için yöntem seçiminde şu noktalar göz önüne alınmıştır. Çok sayıda eser metalin birlikte deriştirilebilmesi; kullanılan kimyasal maddelerin kolaylıkla sağlanabilir ve hazırlanabilir olması ; ucuz etkin ve hızlı olmasıdır. Bu amaçla çok yaygın olarak kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve aktif karbon zenginleştirme yöntemleri karşılaştırıldı.

Birçok elementin organik kelat yapıcı maddelerle aktif karbon üzerindeki zenginleştirilmeleri kullanılabilir bir metot olması dolayısıyla atık

sularda ki eser elementlerin tayininde kullanılmıştır. Organik kelat yapıcı bileşikler arasında APDC (amonyumpirolidinditiyokarbamat)'nin daha uygun olduğu görülmüştür. (Vanderborght B.M. ve Van Grieken R.E. 1977) Aktif karbon ve MIBK deriştirmelerinde kelat yapıcı olarak APDC kullanıldı.

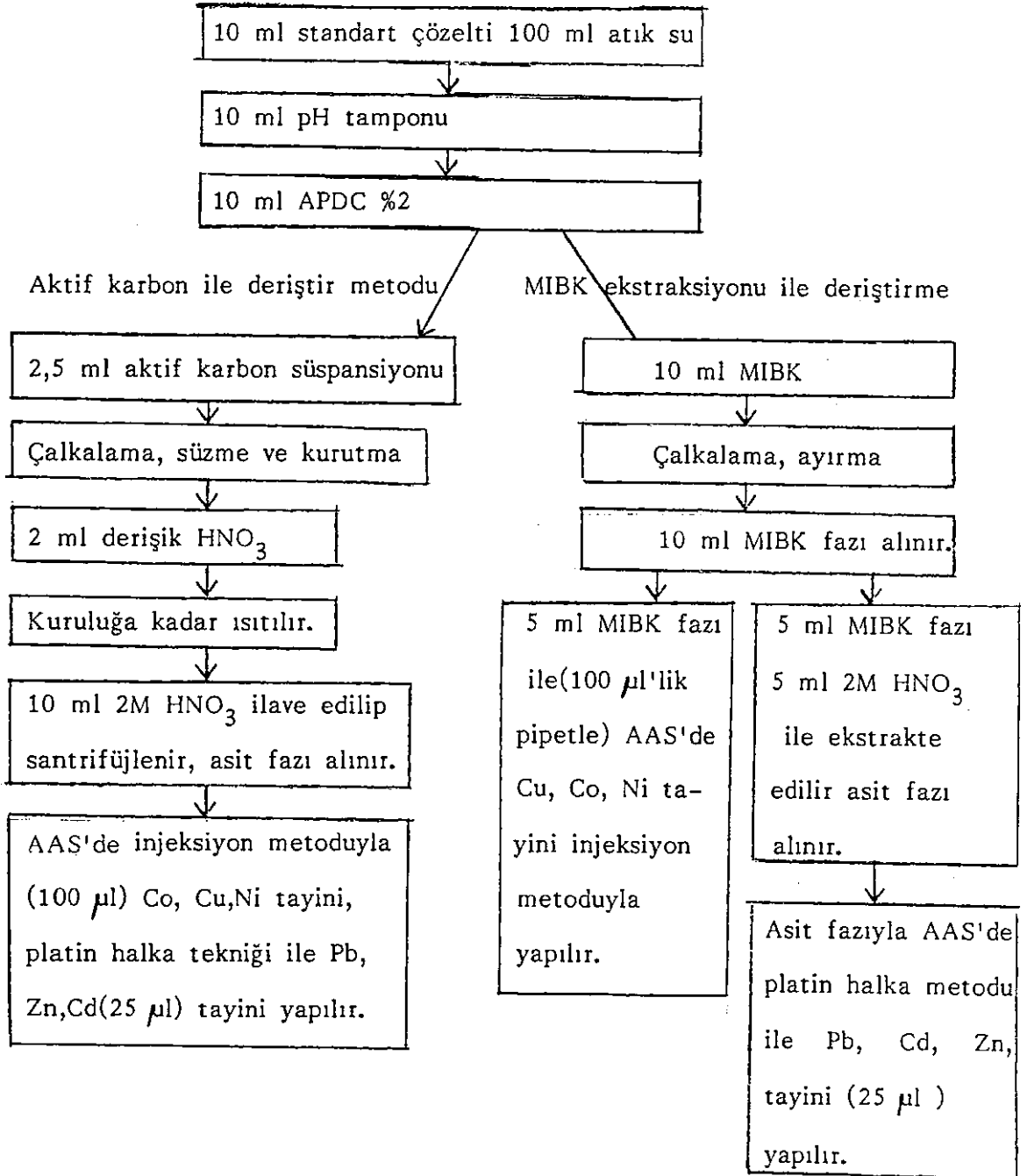
Çalışılacak pH Aralığının Bulunması

Hazırladığımız 3 nolu karışımdan beş ayrı erlene 10 ml alınıp, üzerine arıtma tesisinin çıkışından aldığımız örnekten 100 ml ilave ederiz. Bunlara sırasıyla pH 2, 4, 6, 8, 10 tampon çözeltilerinden 10 ml eklenir, ve pH metre yardımı ile pH'ları gerektiğinde derişik HCl veya NH₃ ile ilgili pH'lara ayarlanır. Üzerine 10 ml %2'lik APDC çözeltilisinden ilave edilir. Eğer aktif karbon ile deriştirme yapacaksak üzerine 2,5 ml (100 mg) aktif karbon süspansiyonu ilave edilir. Bir saat çalkalanır, süzülür ve kurutulur. 2 ml derişik nitrik asit ilave edilip, kuruluğa kadar buharlaştırılır. Daha sonra 2M nitrik asitten 10 ml ilave edilip, santrifüjlenir ve berrak kısım alınır. Bu alınan asit fazı AAS'de Co, Cu, Ni tayini için 100 µl'lik pipetle injeksiyon metoduyla, Zn, Cd, Pb tayini ise 25 µl'lik pipetle platin halka tekniği ile tayin edildi.

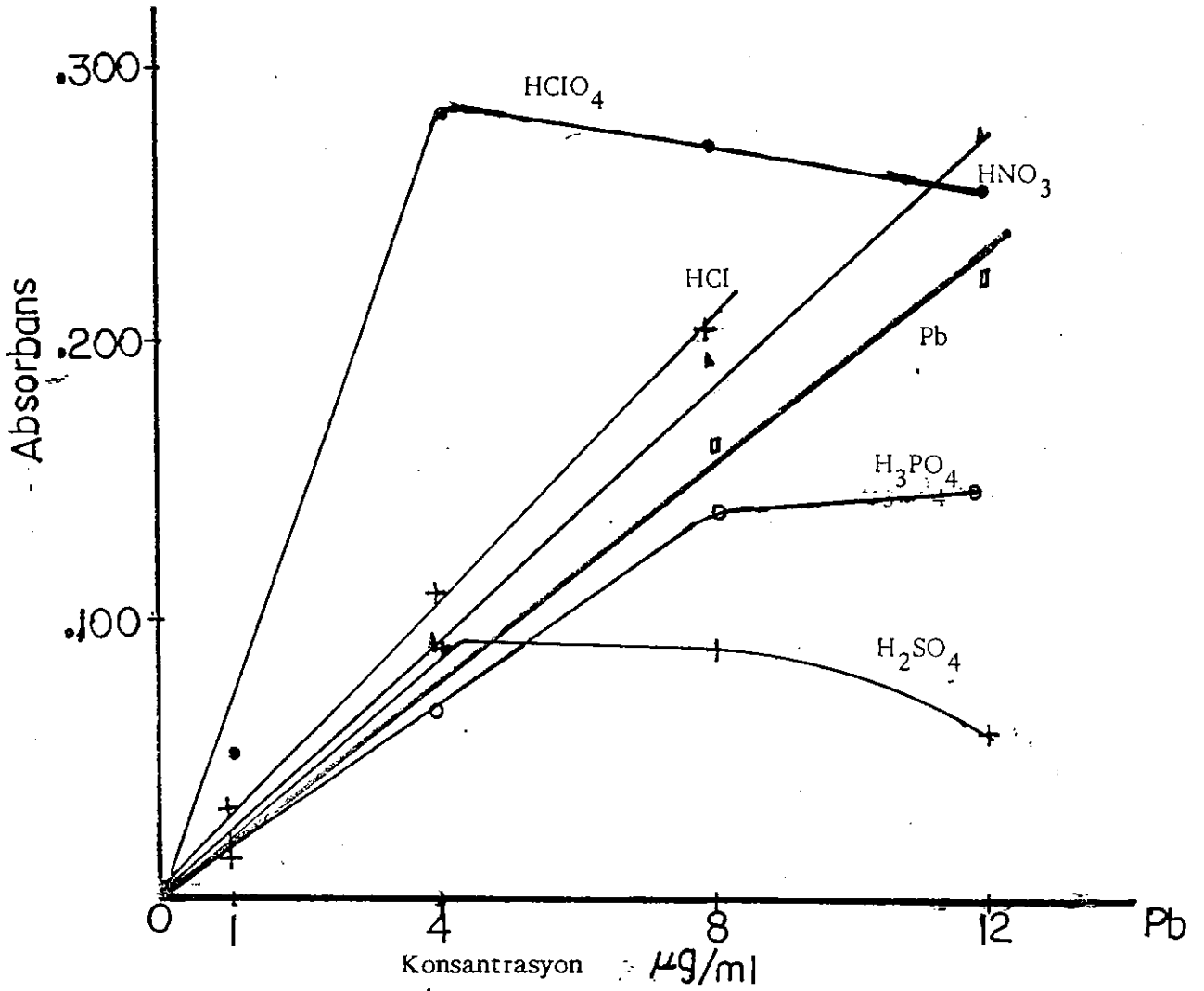
Deriştirme işlemini MIBK (izobütilmetilketon) ile yaptığımızda APDC ilavesinden sonra son hacmi 10 ml kalacak şekilde MIBK ilave edilir. 30 dakika çalkalanır ve 1,5 saat dinlendirilip ekstrakte edilir. MIBK fazı alınır. Alınan 10 ml MIBK'nın 5 ml'sini Co, Cu ve Ni tayini için ayırırız. Bu tayinler 100 µl'lik pipetle injeksiyon metodu ile olur. MIBK fazının diğer 5 ml'si ise 5 ml 2M nitrik asit ile geri ekstrakte edilerek asit fazı alınır. Bu 5 ml'lik asit fazı ile, platin halka tekniği kullanılarak 25 µl'lik pipetle Pb, Zn, Cd tayini yapılır. Platin halka tekniğinde örnek kurutulularak direkt aleve verildiğinden organik çözücülerle çalışmak uygun değildir.

Aktif karbon ve MIBK ile yapılan deriştirme işleminde ki basamaklar özet olarak Çizelge 3-6 da verilmiştir.

Çizelge 3-6. Aktif Karbon ve MIBK İle Atık Su Deriştirmede Çalışılacak pH Aralığının Bulunması İçin Çalışılan İşlem Sırası



Çalışılan asit olarak nitrik asidin kullanılmasının nedeni Şekil 3-7 de gösterilmektedir. Kurşun elementine asitlerin etkisi incelendi, en uygun asidin nitrik asit olduğu görüldü.

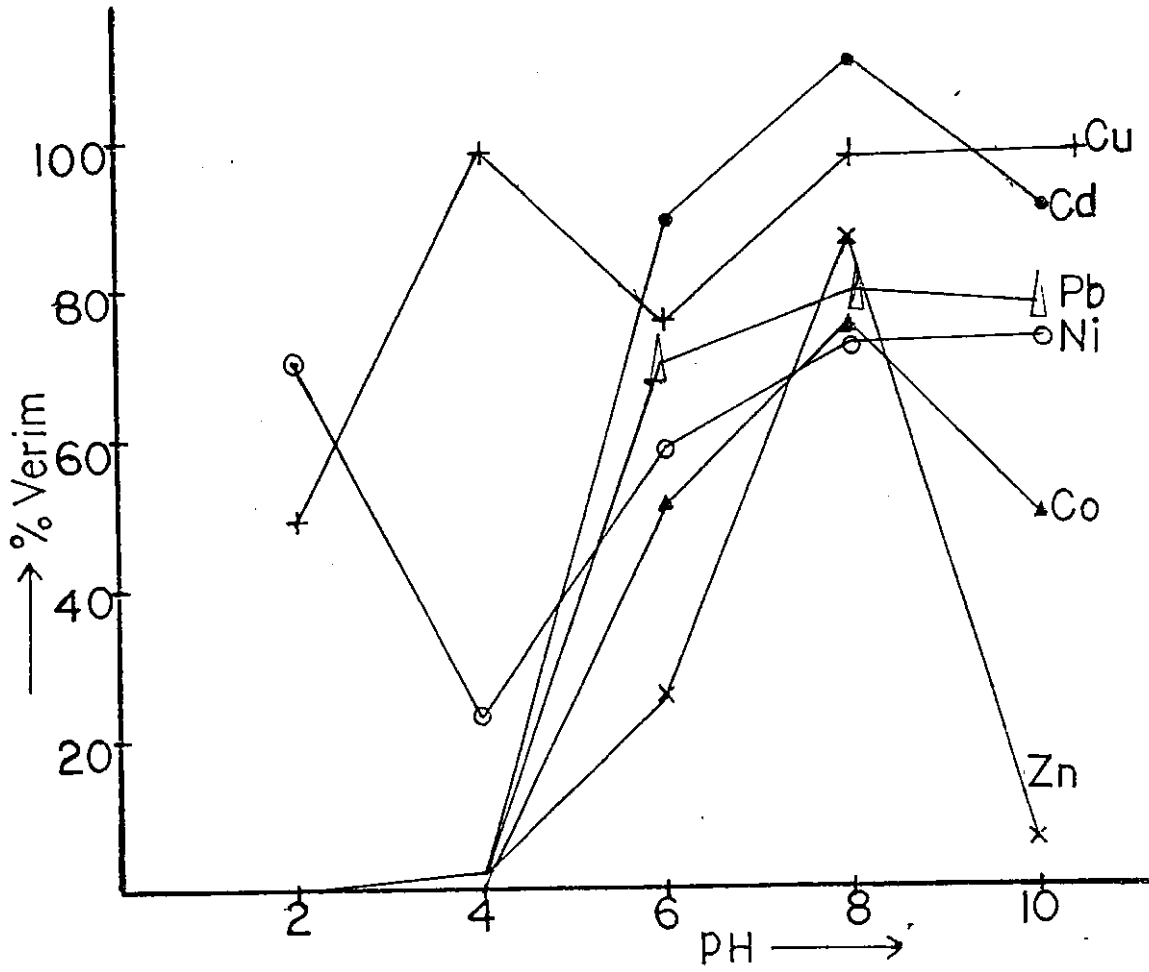


Şekil 3-7. Kurşun Elementine Asitlerin Etkisi

Atık su matrisli ortamında APDC-MIBK, APDC-aktif karbon ile yapılan deriştirmede pH'a bağılı olarak metallerin geri kazanma verimleri Şekil 3-8. ve Şekil 3-9 da görölmektedir.

Atık su matrisli ortamında nitrik asit ve hidrojen peroksit karışımı ile yapılan bir çözünürleştirme işleminden sonraki APDC-MIBK, APDC-aktif karbon deriştirmelerinden pH'a bağılı olarak metallerin geri kazanma verimleri ise Şekil 3-10 ve 3-11 de verilmektedir.

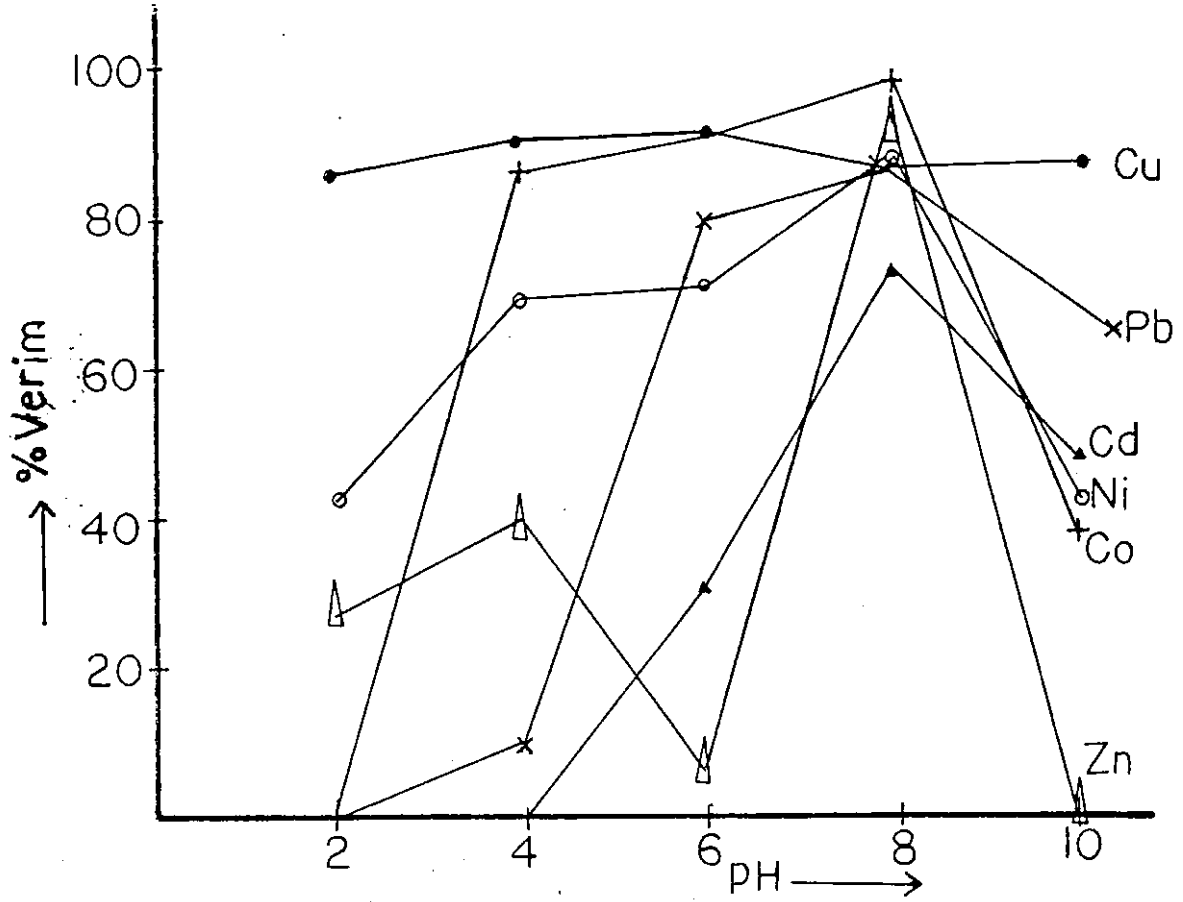
Yapılan deriştirme işlemlerinden sonra uygun pH'ın 8 olduğı göröldü.



Şekil 3-8. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-MIBK İle Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Çizelge 3-7 Atık Su Matriksli Ortamında APDC-MIBK Zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri (pH:8'de)

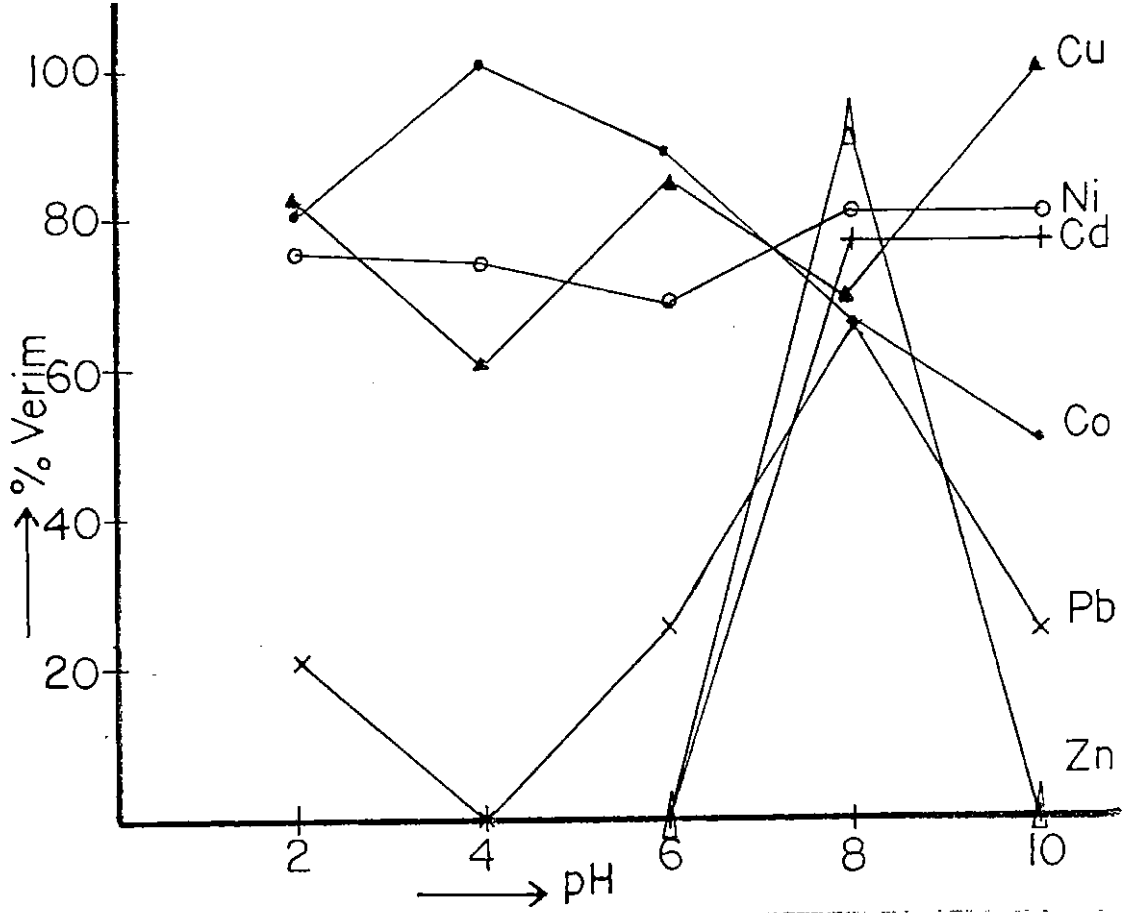
Element	Eklene µg/ml	Bulunan µg/ml	Verim %	Standart sapma	Bağlı standart sapma (%)
Cu	6.0	5.95	99.2	13.88	0.06
Co	10.0	9.3	93	8.8	3.2
Ni	6.0	4.88	74.6	6.5	1.6
Pb	2.0	1.62	81.0	2.16	0.73
Zn	0.12	0.11	92.0	1.0	0.26
Cd	0.15	0.168	112	12.68	4.55



Şekil 3-9. Atık Su Matriksli Ortamında APDC-Aktif Karbon ile Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Çizelge 3-8. Atık Su Matriksli Ortamında APDC- Aktif Karbon Zenginleştirilmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri(pH:8 de)

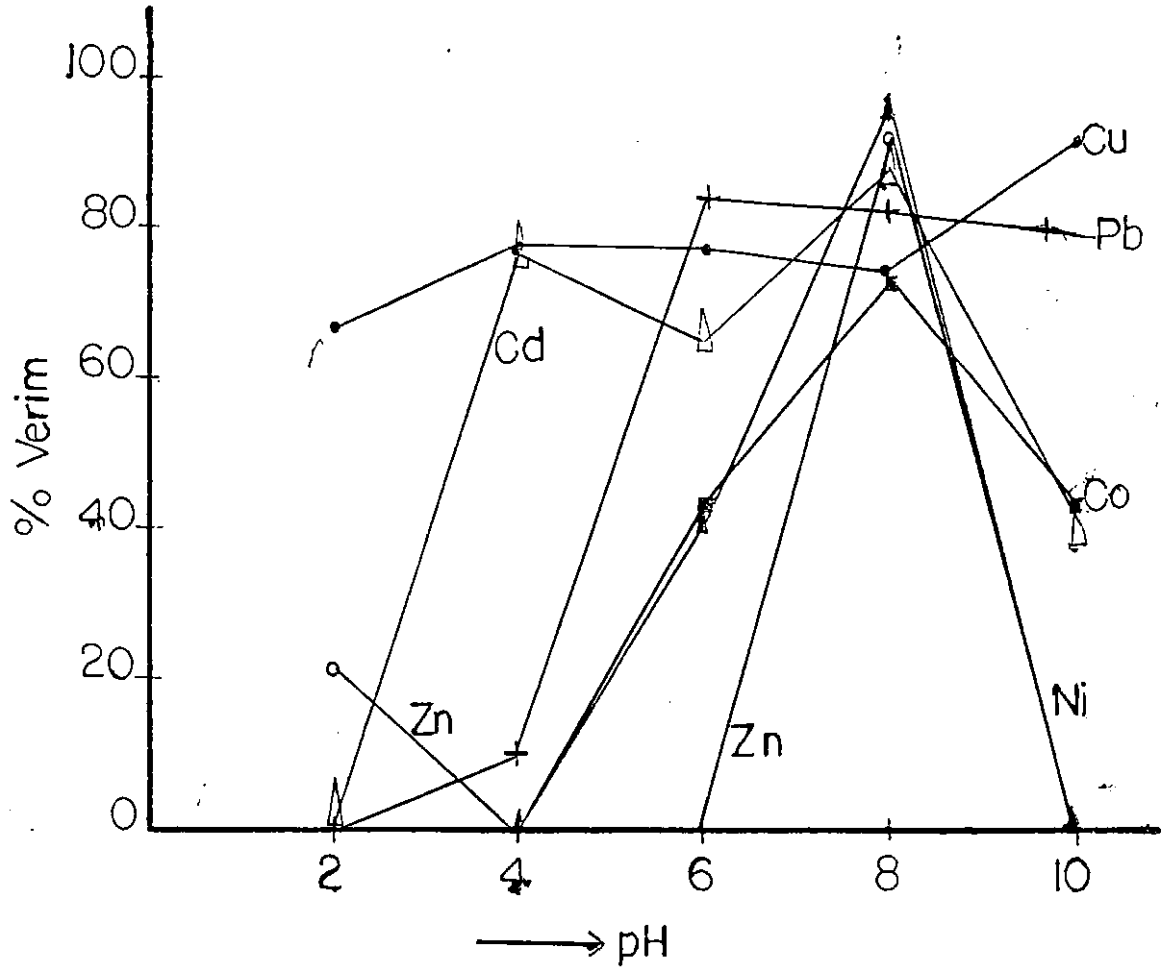
Element	Eklenen µg/ml	Bulunan µg/ml	Verim %	Standart sapma	Bağlı standart sapma (%)
Cu	6.0	5.2	86.6	10.1	4.7
Co	10.0	8.4	84	0.82	5.4
Ni	6.0	5.28	88	3.2	7.35
Pb	2.0	1.74	87	1.0	0.58
Zn	0.12	0.112	93.3	5.5	0.7
Cd	0.15	0.11	73.3	9.15	8.1



Şekil 3-10 Atık Su Matrisli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-MIBK ile Yapılan Deriştirme pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Çizelge 3-9 Atık Su Matrisli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-MIBK zenginleştirmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri (pH:8'de)

Element	Eklenen $\mu\text{g/ml}$	Bulunan $\mu\text{g/ml}$	Verim %	Standart sapma	Bağlı standart sapma (%)
Cu	6.0	4.2	70	10.8	2.6
Co	10.0	6.72	67.2	4.3	3.8
Ni	6.0	4.88	81.3	4.5	3.5
Pb	2.0	1.52	76	4.96	3.2
Zn	0.12	0.11	92	6.83	0.82
Cd	0.15	0.12	77.3	2.5	1.5



Şekil 3-11. Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-Aktif Karbon ile Yapılan Deriştirmede pH'a Bağlı Olarak Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Çizelge 3-10 Atık Su Matriksli Ortamında Çözünürleştirme Basamağı İlave Edilerek APDC-Aktif Karbon Zenginleştirilmesinden Sonraki Geri Kazanma Verimleri (pH: 8'de)

Element	Eklene µg/ml	Bulunan µg/ml	Verim %	Standart sapma	Bağlı standart sapma (%)
Cu	6.0	4.45	74.2	1.5	0.83
Co	10.0	8.96	89.6	0.0	0.0
Ni	6.0	5.76	96	2.49	1.44
Pb	2.0	1.64	82	7.0	4.3
Zn	0.12	0.11	92	1.7	0.21
Cd	0.15	0.11	73.3	4.15	3.8

pH 8'de eser elementlerin geri kazanma verimlerinde Çizelge 3-7 ; 3-8 ; 3-9 ve 3-10 da verilmektedir.

Atık su matriksli ortamında APDC-MIBK ve APDC-Aktif karbonla yapılan deriştirmelerde pH'a bağlı olarak metallerin geri kazanma verimleri sulu standarda göre hesaplanmıştır.

3.2.6. Atık Su Örneğinde Co, Cu, Ni, Cd, Pb ve Zn Tayini

Bu elementler atık suda direkt olarak tayin edilemedi. Çözünürleştirme basamağından sonra çinko elementinin analizi yapılmaya çalışıldığında, standart sapmanın fazla olduğu, sonuçların güvenilir olmadığı görüldü. Bu nedenle tayin edilecek diğer elementler gibi çinko elementide deriştirme basamağından sonra tayin edilmeye çalışıldı.

Evsel kaynaklı atık su örneğinin 100 ml miktarından başlıyarak 4 litreye gelinceye kadar değişik miktarları değiştirildi. Sonuçta ancak 4 lt numuneyi 30 ml'ye deriştirdiğimizde elde edilebildi. eser element tayininde HNO₃, H₂O₂ ile çözünürleştirmeyi bir basamak olarak uyguladığımızda verimde artış olmadı fakat standart sapmalarda düşüş olduğu gözlemlendi.

4 litre numuneyi aktif karbon ile 30 ml'ye deriştirdiğimizde zenginleştirme faktörü 133.33 oldu. Zenginleştirmeden sonra tayin edilen miktarlar aşağıda verilmiştir.

		Standart Sapma
Kobalt (Co)	: 0.53 µg/lt	0.1
Nikel (Ni)	: 0.45 µg/lt	2.5
Bakır (Cu)	: 1.58 µg/lt	1.5
Kurşun (Pb)	: 0.26 µg/lt	2.86
Çinko (Zn)	: 0.34 µg/lt	1.8
Kadmiyum (Cd)	: 0.006 µg/lt	4.2

Sonuç hesaplamaları sulu standartların seyreltilip aktif karbonla tekrar aynı hacme deriştirilmesi ile bulunan verim hesaplarına göre yapıldı.

3.2.6. Girişimler

İzlenen absorpsiyon sinyali sadece aranan elementten ileri gelirse ve absorbans, numune çözeltinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine değil sadece sözkonusu elementin konsantrasyonuna bağlı olursa AAS kimyasal analizler için ideal bir uygulamadır. Ancak bu ideal durum girişimler nedeniyle her zaman düşünülemez.

Numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurum sinyalini, pozitif ve negatif yönde etkiler ki buna girişim denir.

Atomlaştırıcı türüne bağlı olarak girişim olayındaki fiziksel ve kimyasal özellik farklılık gösterebilir girişimleri dört grupta toplayabiliriz.

- 1- Matriks Girişimi (Fiziksel)
- 2- Kimyasal
- 3- İyonlaşma
- 4- Spektral (Atomik, Moleküler, Işın saçılması)

Yöntemin uygulanacağı örneklerin matriks yapıları hakkında yeterli bilgi sahibi olunursa, ele alınacak girişim sonuçları belirlenebilir. Bu sorunları en iyi şekilde çözebilecek spektrometrik yöntem seçilmelidir. İzlenecek diğer bir yol da tayini istenen elementin matriksten kimyasal işlemlerle ayrılmasıdır. Bu işlemlerin ve kullanılan reaktiflerin sayısının en az olması kirlilik sorunları açısından tercih edilmelidir. (Ataman Y.1986).

Matriks Girişimi

Analiz çözeltisinin vizkozitesi yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri standart çözeltisiyle aynı değilse atom oluşum hızlarında farklılık gözlenir. Daha

çok alevli atomlaştırıcıda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinin ve standartlardan oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasına dolayısıyla yanıcı, yakıcı gaz karışımı ile alev başına oluşan çözelti oranları arasında ki değişiklikten kaynaklanır. %5 den fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde de bu etki bariz olarak gözlenir.

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya yüzey gerilimini azaltıcı (Örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltisinde aynı oranda eklenmelidir. Diğer bir yöntemde standart ekleme metodudur. Grafit atomlaştırıcılar da bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya injeksiyonu esnasında gözlenir.

Organik çözücü kullanıldığında vizkozite ve yüzey gerilimi suya göre az olacağından aleve ulaşan sis oranında artış dolayısıyla sinyaldede bir artış gözlenmektedir. organik çözücüler alev ortamının denge bileşimlerini değiştirdiği gibi alev sıcaklığında kısmen arttırmaktadır.

Kimyasal Girişim

Analiz elementinin atomlaştırıcı ortamındaki anyon, katyon ve radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır.

Kimyasal girişimin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır Ya zor eriyen veya buharlaşan toz oluşur ; ya da serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerin başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur bu tür girişimin sonucu olarak 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde

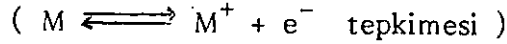
kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler. (lantanitler, alüminyum, silisyum ve bor vb.) (Akman S. 1988)

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa, kimyasal girişimler kimyasal olarak giderilir. Prensipde üç yöntem elverişlidir.

- 1- Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
- 2- Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
- 3- Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K, Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında kısmen iyonlaşır.



Bu tip elementlerin sinyallerinde ortamdaki atomların sayılarında iyon oluşum nedeni ile azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tip girişimi önlemek için ya daha düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır. Veya analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilerek elementin derişimi arttırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tip girişimler azot protoksit/asetilen alevinde etkin olmaktadır.

Spektral Girişim

Analiz element hattı örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir. AAS'de bu tür girişim pek fazla gözlenme-

mesine rağmen bazı örnekleri vardır. (Güçer Ş. 1974)

Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamda bulunan molekül ve radikallerin soğurum bandı ile çakışıyor ise moleküler spektral girişim denir. Ölçülen soğurum, atomik moleküler soğurum değerlerinin toplamına eşit olur. Grafit atomlaştırıcılarda bilhassa sorun olan bu tip girişim, analiz elementi matriksine oldukça bağımlıdır. Bu tür girişimi yok etmek için analiz elementi özütlenerek girişim yapan matrikslerden uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimini soğurum yapmayacak düzeye indirebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

2500 Å dan daha kısa dalgaboylarında hava/asetilen alevi ortamındaki radikal ve molekülleri soğurmasında söz konusudur. Bu tür girişim spektrofotometrenin sıfır ayarı ile yok edilir. Atomlaştırıcı ortamında tamamen buharlaşmamış katı parçacıklardan ışığın saçılmasında atomik soğurum sinyalini gerçek değerinden fazlaymış gibi gösterir.

Fiziksel Girişim

Fiziksel girişim alev alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel işlemler veya çözeltilinin fiziksel özelliklerini değiştiren elementlerin toplamı olarak tanımlanır. Fiziksel işlemler çözeltilinin akışı, çözgen buharlaşması, sisleşme çözünenin buharlaşması ve ışık saçılmasıdır.

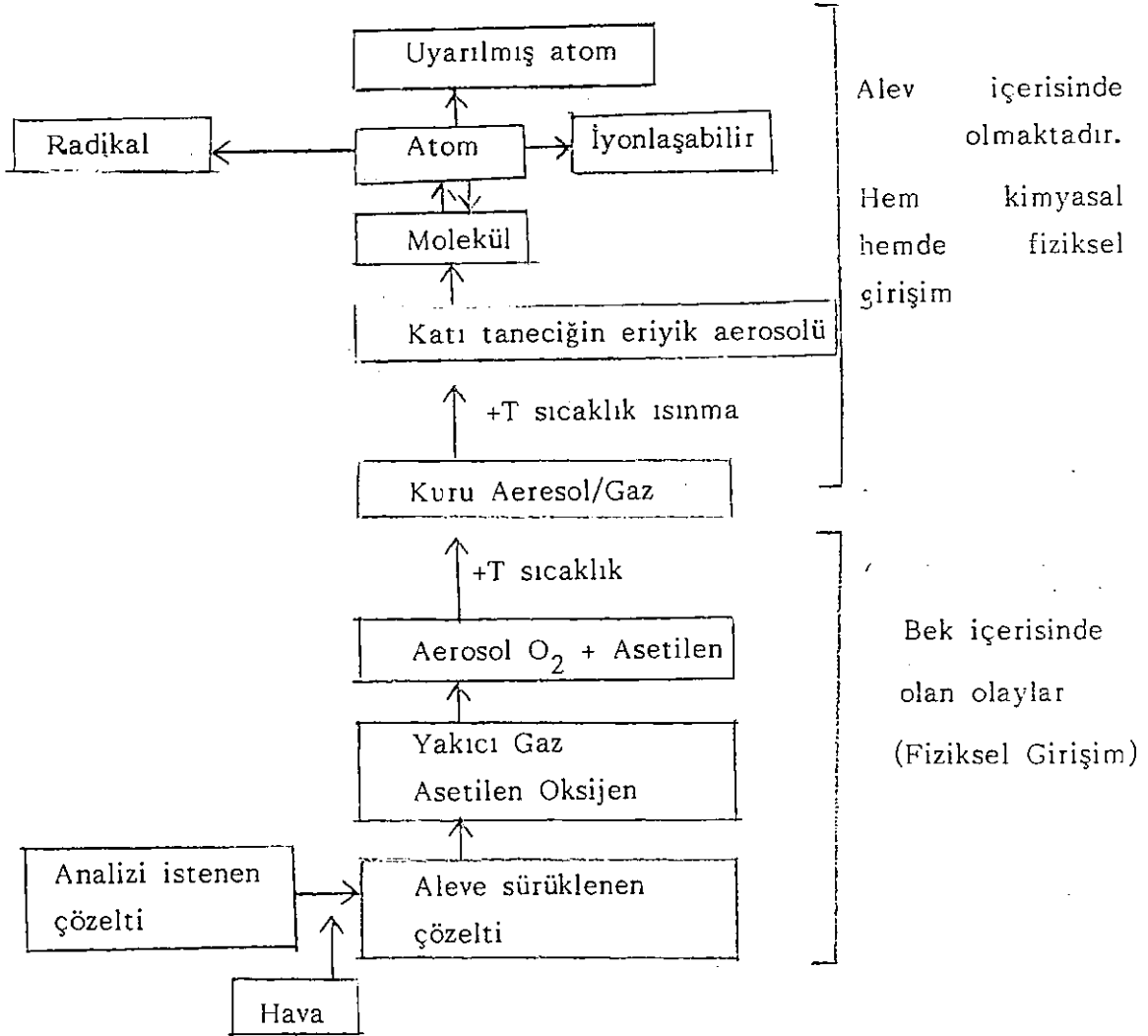
Çözeltilinin fiziksel özellikleri olarakta vizkozite, yüzey gerilim, buhar basıncı ve sıcaklık gösterilebilir. Bu fiziksel özellikleri veya işlemlerden birini diğerinin etkisi olmaksızın değiştirme imkanı nadir rastlanan hallerdir. (Kaya S.1987)

Özelliklerin tek olarak girişimlerini etkileyen diğer bir etmende kimyasal ve fiziksel işlemlerin birbirinden tam olarak ayrılmaması durumudur. Bu durum özellikle çözünen maddenin buharlaşması veya organik çözücülerle çalışılması halinde görülür.

Çizelge 3-11. dealev içerisinde ve bek sisteminde olan olaylar

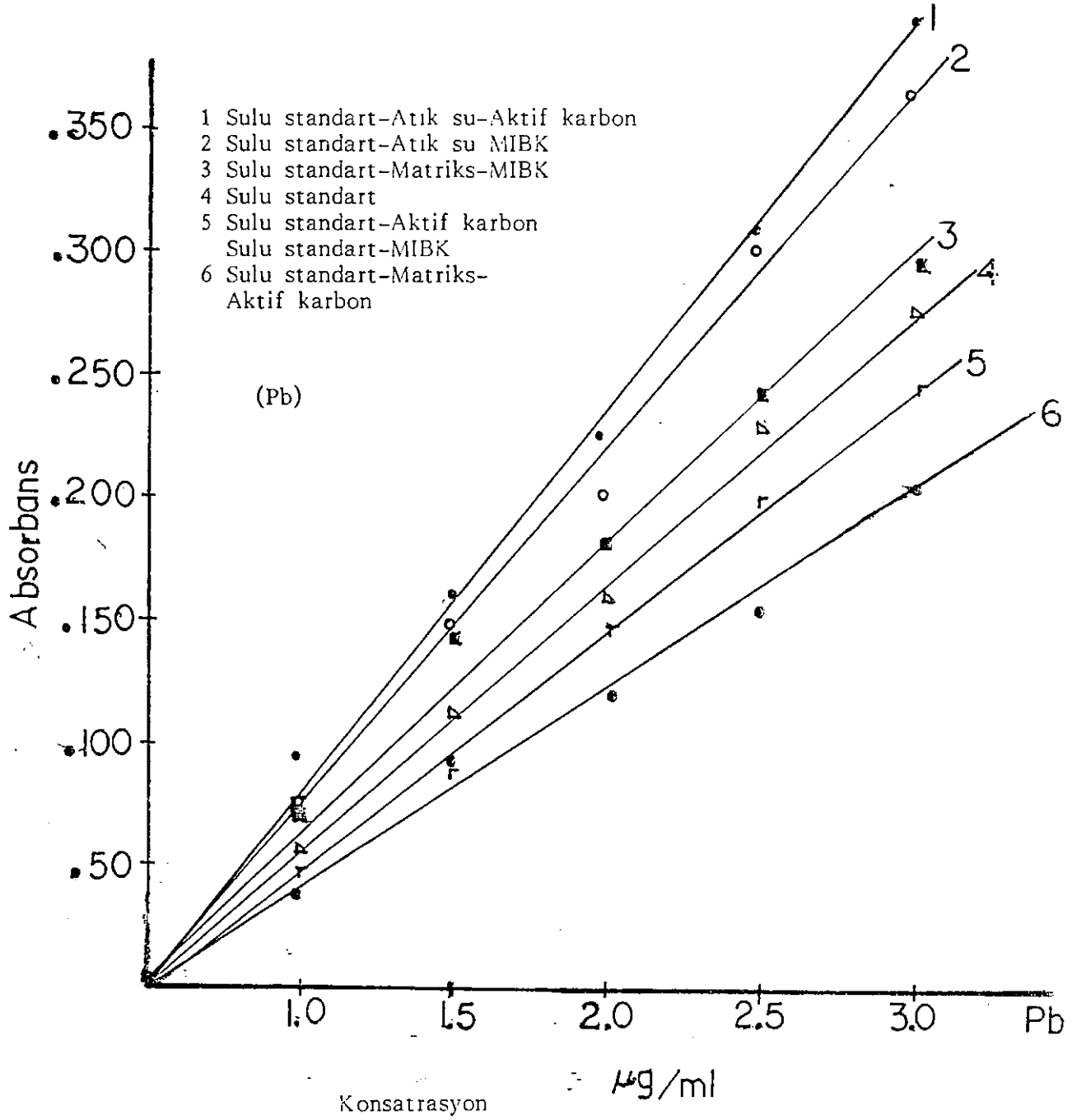
özetlenmektedir.

Çizelge 3-11. Alev İçerisinde ve Bek Sisteminde Olan Olaylar



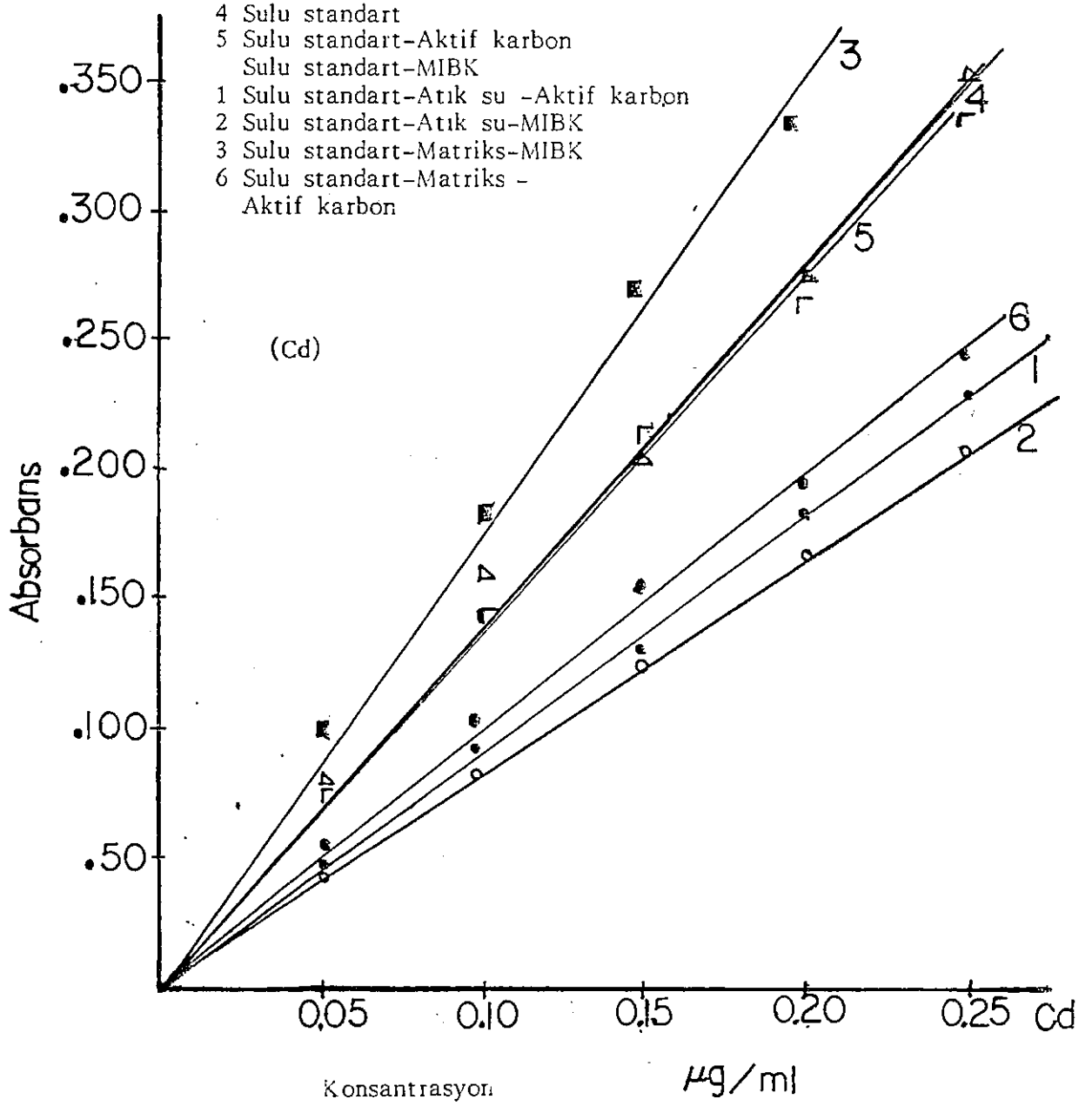
3.2.8. Atık Suda Eser Element Tayininde Yapılan Girişim Çalışmaları

EVsel kaynaklı atık su ile eser element tayini yapıldığında girişimlere neden olacak matriks olarak, PO_4^{-2} ve deterjan alınarak matriks etkisi gözlenmeye çalışıldı. Tayin edeceğimiz elementlerden Çizelge 3-4 de görüldüğü gibi değişik konsantrasyonlarda karışımlar hazırlandı. Bu 5 karışımın her birinden 10'ar ml ayrı kaplara alınıp üzerine hazırladığımız matriks çözeltisinden 100 ml ilave ettik. Matriks çözeltisi 1000 ppm



Şekil' 3-12. Kurşun'a Matriks Etkisi

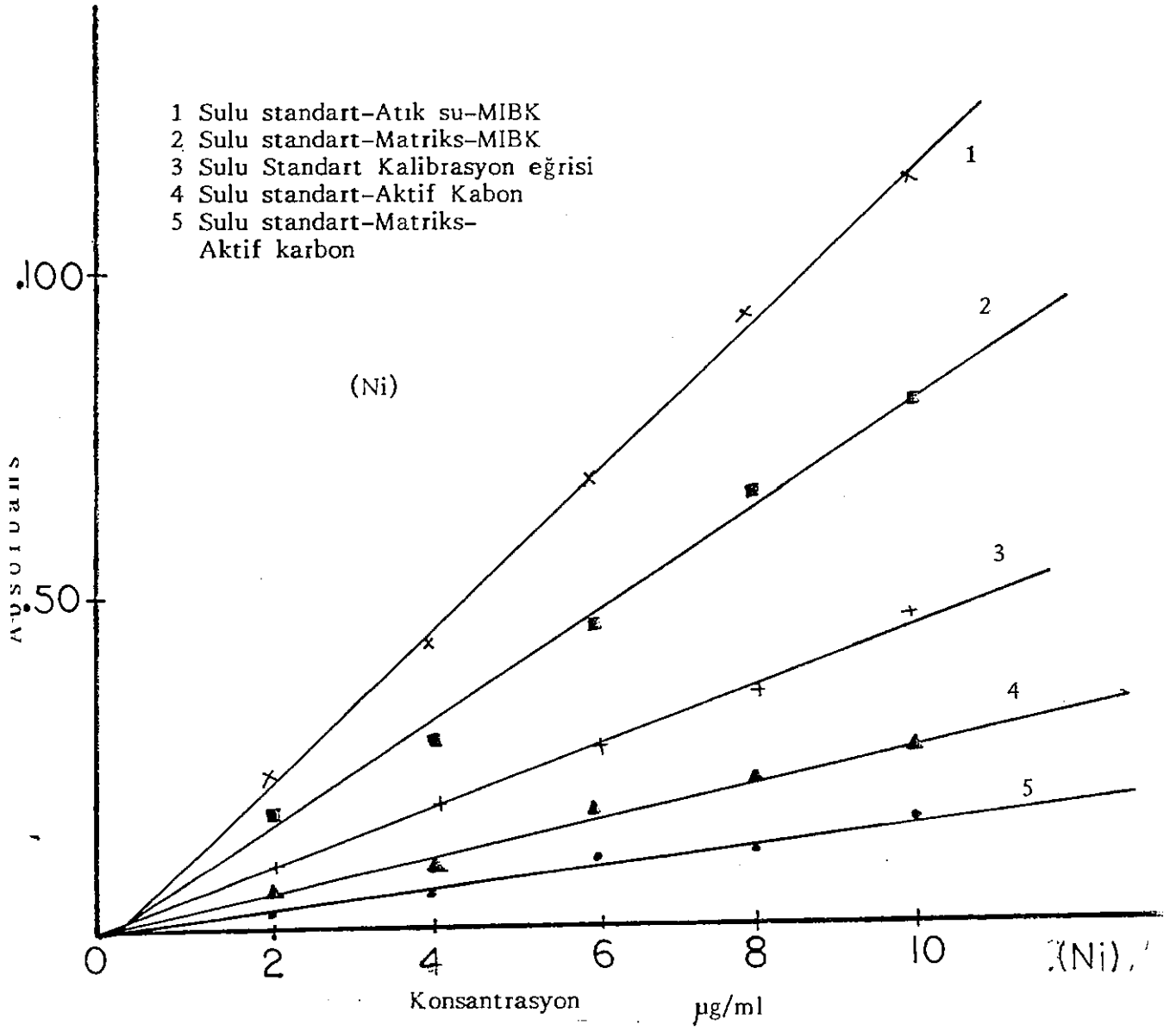
Şekil 3-12'de 4 nolu eğri kurşun için sulu standart kalibrasyon eğrisini, 5 nolu eğri sulu standartların 100 ml ye seyreltilip aktif karbon ve MIBK ile tekrar eski hacmine deriştirildikten sonra AAS'de okunan absorbans değerinin konsantrasyona karşı çizilen grafiğidir. 1 nolu eğri sulu standartın atık su ile seyreltilip aktif karbonla deriştirilmesinden elde edilmiştir. 2 nolu eğri sulu standart çözeltilerin atık su ile seyrelti-



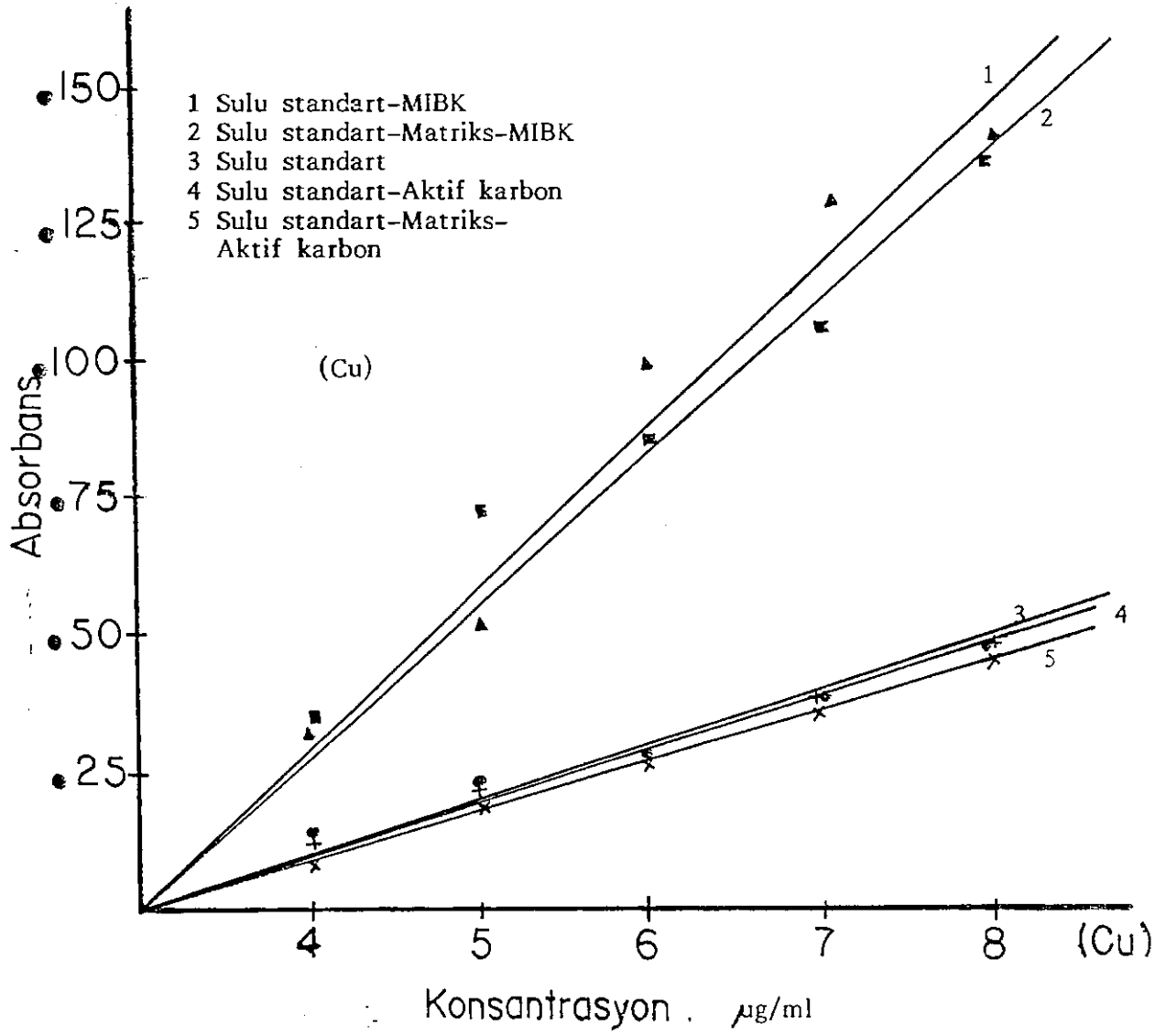
Şekil 3-13. Kadmiyuma Matriks Etkisi

lip MIBK ile zenginleştirilmesinden, 3 nolu eğri sulu standart çözeltisinin hazırlanan sentetik matriks (fosfat,deterjan) ile seyreltikten sonra MIBK ile ilk hacmine deriştirilmesinden, 6 nolu eğri ise sulu standart çözeltilerinin sentetik matriks ile sereltilir Aktif karbon ile deriştirilmesinden elde edilmiştir.

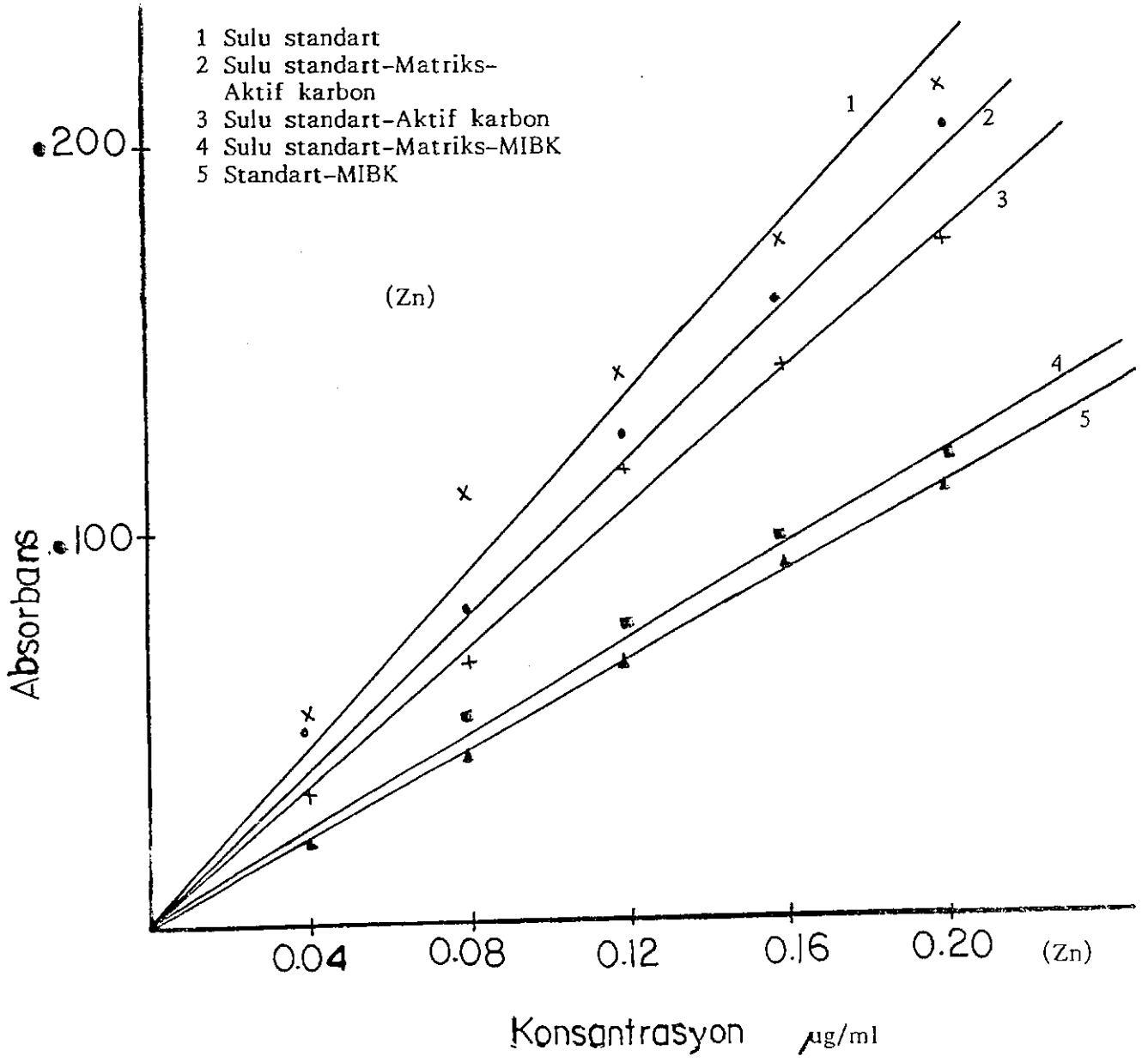
Şekil 3-13'de ki eğrilerin numaraların anlamları Şekil 3-12. ile aynı anlamdadır.



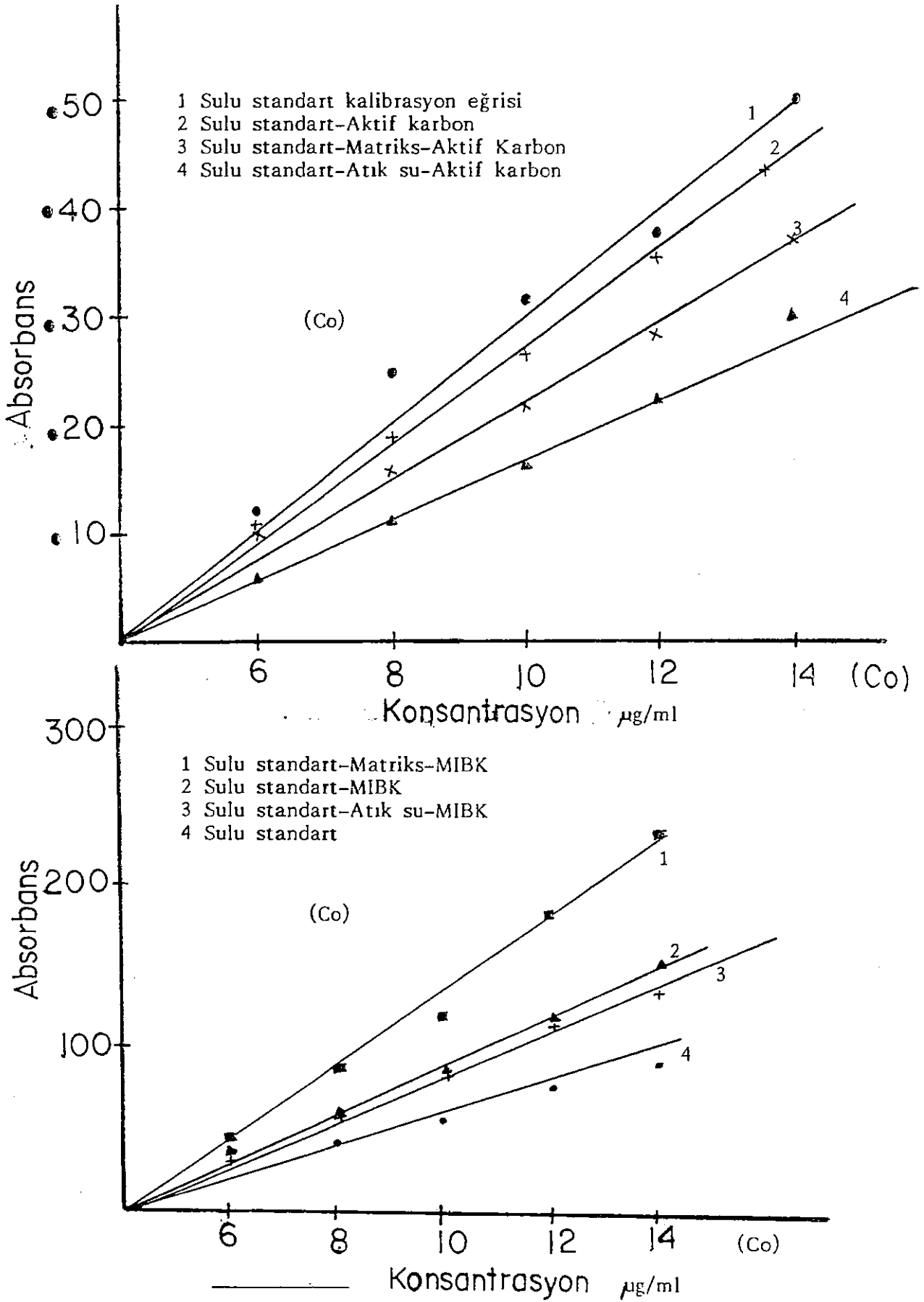
Şekil 3-14. Nikel'e Matriks Etkisi



Şekil 3-15. Bakır'a Matriks Etkisi



Şekil 3-16. Çinköya Matriks Etkisi



Şekil 3-17. Kobalt'a Matriks Etkisi

PO_4^{-2} (Na_2HPO_4 den hazırlandı.) ve 500 ppm toz deterjan içermektedir. Üzerine pH 8 tampon çözeltisinden 10 ml ilave ettikten sonra Çizelge 3-6 daki işlem basamaklarını uyguladık. Kurşun, kadmiyum, nikel, bakır çinko ve kobalt için elde edilen değerler grafiğe geçirildi. Bunlar sırasıyla Şekil 3-12 ; 3-13 ; 3-14 ; 3-15 ;3-16 ; 3-17 de gösterilmiştir.

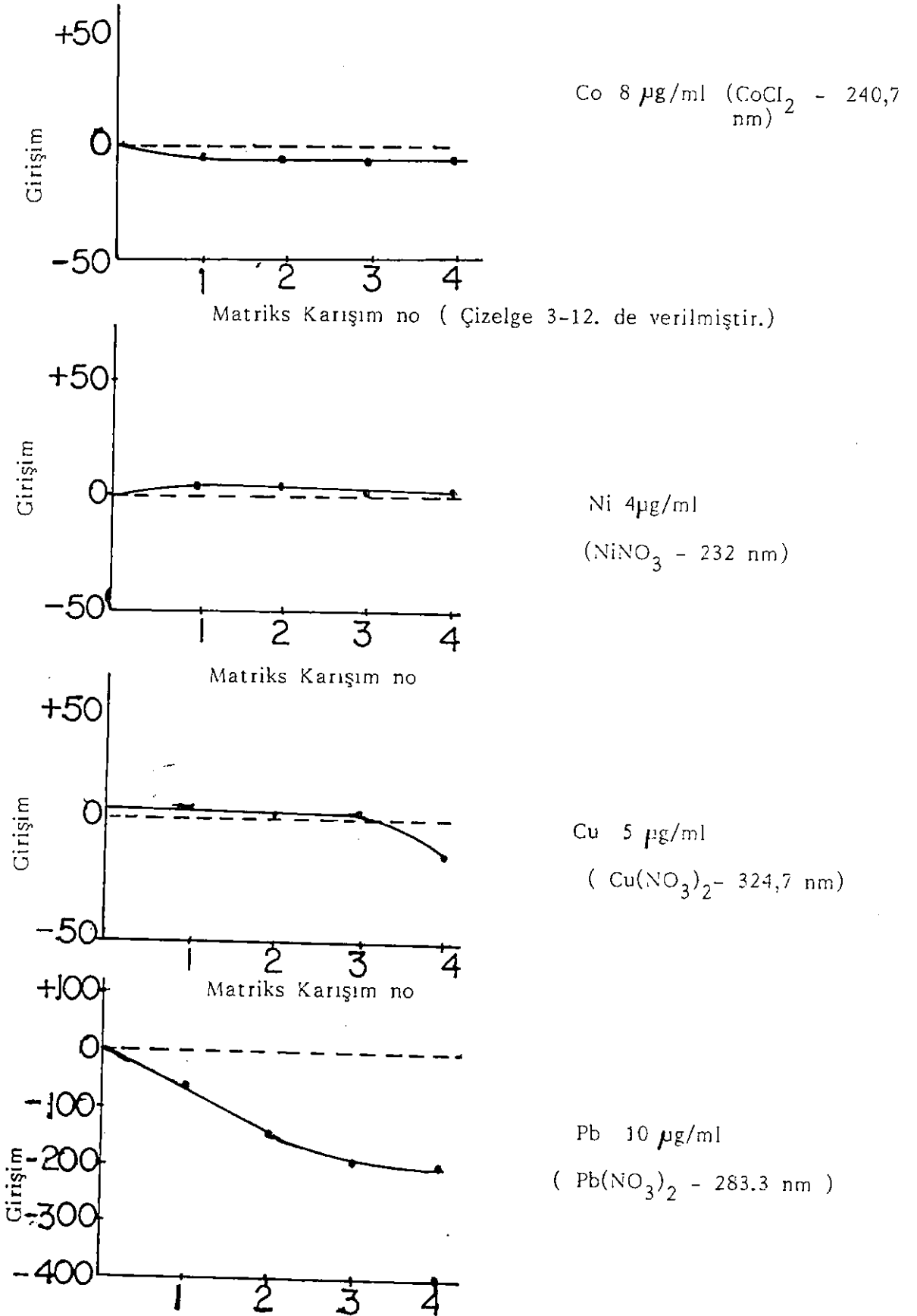
Atık sularda bulunan sodyum, potasyum, demir ve alüminyum metallere tayin edeceğimiz metallere girişim etkisinin olup olmadığına bakıldı. Tayin edeceğimiz elementin analitik bölge içerisindeki bir konsantrasyonunu sabit tutarak girişime neden olabilecek matriks miktarını değiştirip AAS'de okuma yapıldı.

Hazırlanan matriks ug/ml olarak Çizelge 3-12 de verilmiştir.

Çizelge 3-12 Atık Suda Girişime Neden Olabilecek Anorganik Matriksin Hazırlanan Karışımı

Element	Karışım No			
	1	2	3	4
Na	25	50	100	200
K	10	25	50	100
Al	2	5	10	20
Fe	2	5	10	20

Şekil 3-18 de tayin edeceğimiz eser elementlere anorganik matriksin neden olduğu girişim etkileri görülmektedir. Hazırlanan matriks karışımlarına karşı girişim grafiğe geçirildi.



Şekil 3-18. Bakır, Kobalt, Nikel ve Kurşun'a Anorganik Matriksin Neden Olduğu Girişim Etkileri

IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Atık suyun organik içeriğinin saptanmasında BOD₅, COD ve UV₂₅₄ parametrelerinden yararlanılmış oldu. Beş örneğin ortalamaları giriş ve çıkış örnekleri dikkate alınarak giriş BOD₅: 67.6 mg/lt, çıkış BOD₅: 50.45 mg/lt, giriş COD: 491.2 mg/lt, çıkış COD: 170.88 mg/lt ve UV₂₅₄ de 0.191 Absorb. değerler bulunmuştur. 3.39 olarak saptanan COD/BOD₅ oranı Çizelge 3-2. ye göre tam bozunmayı karakterize etmektedir. Arıtma tesisinin çıkışında biyodegratasyon açısından tam bozunmadığı gözlenmektedir.

Çalışılan atık suların anorganik içeriğinin toplam parametre olarak ifadesinde elektriksel iletkenlikten yararlanırken, tekli parametrelerden klorür, bikarbonat ile sodyum, potasyum, kalsiyum-magnezyum içerikleri analizlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3-13. de verilmiştir.

Elektriksel iletkenlik ECx10 ⁶	% toplam tuz ppm	Sodyum	Potasyum	Kalsiyum Magnezyum	Bikar- bonat	Klorür
		mg/lt				
725	464	1.6	0.24	6.04	5.59	1.53

Çizelge 3-13. Atık Sularda Anorganik Parametreler

Bu çalışmada evsel kaynaklı atık su örneğinde eser elementlerin tayini amaçlanmıştır. Tayin yöntemi olarak ucuz, etkin ve hızlı oluşu nedeniyle AAS ile tayin yöntemi seçilmiştir. Deneyde arıtılmış atık su kullanılmıştır. Tayin için seçilen eser elementler bakır, kobalt, çinko, nikel, kadmiyum ve kurşundur. Bu metallerin alevli atomik absorpsiyon ile doğrudan tayini denenmiş ; olumlu sonuç alınamamıştır. Doğrudan tayinde karşılaşılan en önemli problem matrix etkisidir. Atık suda bulunan potas-

yum, sodyum, alüminyum, demir, fosfat ve deterjan ile suni matriks yapılarak bunların eser element tayinine neden olacak matriks etkisi incelendi.

AAS ile kobalt, nikel, bakır, kurşun analizlerinde öncelikle anorganik içeriğin neden olduğu matriks çalışmaları sulu standart çözeltiler üzerine tek tek sodyum, potasyum, alüminyum ve demir karışımından hazırlanan matriksler katılarak araştırılmış ve sonuçta Şekil 3-18 de gösterilen değişimler gözlenmiştir. Pik yüksekliğine göre absorbans değerlerine matriks konsantrasyonları değişimleri Çizelge 3-12. de atık su anorganik kompozisyonunu temsil edecek girişime neden olan elementlerin klorürlerini Şekil 3-18. de gösterilen elementlerin matriks çalışmaları araştırılmıştır. Bunlardan sadece kurşun tayininde önemli girişimler gözlenmektedir. Buda atık suda değinilen elementin yüksek derişimde bulunsa dahi analizin zorlaştığını gösterir.

Kurşun, kadmiyum ve çinko tayininde platin halka tekniğinden yararlanılmıştır. Kurşunun 0-3 ppm aralığındaki analitik eğrisinin deriştirme basamakları uygulanarak tekrar çizildiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 3-12 de gösterilmektedir. Buna göre şekilde değinilen 4 nolu sulu standart kalibrasyon doğrusunun altında kalan 5 nolu eğrinin aktif karbon ve MIBK deriştirme basamağındaki verimi aynı olduğunu göstermesine karşı 6 nolu doğrunun eğiminin düşmesi kurşun üzerine fosfat ve deterjan etkisiyle izah edilebilir. Geçekte Pinta çalışmalarında bu konuya değinmiştir.

Aksine sulu standart üzerine matriks katılarak MIBK deriştirmesi ile elde edilen doğru pozitif girişim göstermiştir. Aynı şekilde sulu standart üzerine atık su konup aktif karbon ve MIBK ile deriştirdiğimizde aktif karbon deriştirmesinde verimin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kadmiyum elementine matriks etkisi Şekil 3-13. de verilmiştir. 4 nolu doğru sulu standart kalibrasyon grafiğini, 5 nolu doğru sulu standartın seyreltikten sonra MIBK ve aktif karbonla deriştirilmesinden elde edilen verimin % 100 e yakın olduğu görülmektedir.

Sulu standarta matriks ilave edip MIBK ile deriştirdiğimizde (3 nolu) pozitif girişim olduğunu ; Atık su ilave edip MIBK ile deriştirdiğimizde negatif girişim olduğunu gördük. Sulu standarta matriks katıp aktif karbon ile deriştirdiğimizde 6 nolu doğru ; atık su katıp aktif karbonla deriştirdiğimizde 1 nolu doğru elde edildi. Atık su matrikse ve sulu standarta göre negatif girişim göstermektedir.

şekil 3-16'da çinko elementinin sulu standarta göre matriks etkisi MIBK ve aktif karbon deriştirmesinde girişim pozitifdir.

Nikel, kobalt ve bakır elementlerinin tayininde injeksiyon yn-temi ile çalışıldı. şekil 3-16 da çinko elementinin sulu standarta göre matriks etkisi, MIBK ve Aktif karbon deriştirmelerinde gösterdiği girişim pozitifdir.

Bakır elementi MIBK ve aktif karbon ile deriştirildiğinde mat-riks girişimi negatiftir, bu da şekil 3-15 de verilmiştir.

şekil 3-17 de grldği gibi kobalt aktif karbon ile deriştirildiğinde atık suyun matriksten daha fazla negatif girişim ; MIBK ile derişti-rildiğinde atık suyun negatif matriksin pozitif girişim gösterdiği görülmüş-tür.

Metallerin aktif karbon yüzeyinde doğrudan absorblanması düşük oranlarda gerçekleşirken metal-organik şelatları halinde absorblanma yüksek oranda gerçekleşmektedir. Metallerin aktif karbondaki absorblanma-sında uygun kompleksleştirici ile uygun pH da metal şelatlarının oluşturul-masıyla seçimli olarak ayırma ve deriştirme mümkündür. Atık sularda MIBK ile deriştirme yaptığımızda Co, Zn, Cd, Pb, Ni ve Cu için pH 8'in ; Aktif karbon deriştirilmesinde Cd, Co, Zn, Ni, ve Pb için pH 8 Cu için pH 6'nın uygun olduğu grld.

Çözünürleştirme basamağından sonra, aktif karbon ile deriştirme yaptığımızda Ni, Co, Cd, ve Zn pH 8 de Cu ve Co pH 6 da ;MIBK ile

deriştirme yaptığımızda Zn, Pb, Cd, Ni, pH 8 de Cu pH 10 da, Co ise pH 4'de geri kazanma verimleri yüksektir.

Deriştirme ve tayin sırasında analitik kör örnek üzerinde önemle durulmuştur. Kullanılan kimyasal maddeler ve labaratuvarдан gelebilecek ağır metal kirlenmesi standart ve örnek derişimlerini arttıracığından kör örnek için elde edilen absorbans değeri diğerlerinden çıkarılmıştır.

Eser element tayini için injeksiyon ve platin halkalı atomik absorpsiyon yöntemlerinden yararlanılmıştır. İnjesiyon yönteminin sürekli aspirasyon yöntemine üstünlüğü, kesikli oluşu ve çok küçük hacimlerle çalışabildiğı için az miktardaki çözelti ile çok sayıda elementin tayini yapılabilmektedir. Platin halka yöntemi ise duyarlılığı arttırarak tayin sınırını düşürmektedir. Bu yöntemde sisleştirici kullanılmadığı için aerosol oluşturulamaz ; örnek alev dışında kurutulduktan sonra aleve verilir, aspirasyon yöntemine göre daha etkindir.

Tayinlerde injeksiyon yönteminde MIBK ve asit fazı kullanıldı. Sonuçta eser elementler Co: 0.53, Cu: 1.58, Ni: 0.45, Pb: 0.26, Zn: 0.34, Cd: 0.006 $\mu\text{g}/\text{lt}$ olarak bulunmuştur.

V. BİBLİYOGRAFYA

KİTAPLAR

ATAMAN, Yavuz, Analitik Kimya Açısından Spektroskopik Yöntemlerin Seçimi, Kimya Bölümü, ODTÜ, Ankara, 1986.

ESEN, Türkan, Malatya Kayıslarının İz Element İçerikleri, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, İnönü Üniversitesi, 1987.

GÜÇER, Şeref, AAS'de Tekli ve Çoklu Katod Lambalarında Gözlenen Bazı İnterferenslerin İncelenmesi ve Giderilme Çareleri, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizikokimya Kürsüsü, Ocak, 1974.

GÜÇER, Şeref, vd. Deniz Kimyası Laboratuvar Deneylei, Ege Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Ders Notları Yayın Çoğaltma, İzmir, 1981.

HAMMER, Mark J., Water and Waste-Water Technology, John Wiley & Sons, United Stated of America, 1977.

KAYA, Satılmış, Türkiye Kaya Göl ve Deniz Suları İçinde Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 1987.

MAEHLY A. ve L. STRÖMBERG, Chemical Criminalistics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, NewYork, 1981.

MINCZEWSKI, J. vd. Seperation and Preconcetration Methods in Inorganic Trace Analysis, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne/Ellis Horwood Limited, England, 1982

MİZUIKE, A. Enrichment Techniques for Inorganik Trace Analysis, Springer Verlag Berlin Heidelberg NewYork, 1983.

PEKİN, Burhan, Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji), Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İzmir, 1983.

PEKİN B. ve GÜÇER Ş. Su Kimyası ve Teknolojisindeki Son Gelişmeler Semineri, Düzenleyen Ege Üniversitesi Kimya Fak. ve Karlsruhe Teknik Üniversitesi Su Kimyası Kürsüsü, İzmir 1982

RAND, M.C. Standart Methods For The Examination of Water and Wastewater 14 th. Edition APHA-AWWA-WPCF Washington, 1975.

THCHOBANOGLIOUS, George, Wastewater Engineering Treatment Disp. Sal, Reuse Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd. New Delhi, 1984.

MAKALELER

AKMAN, S. "Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)" Atomik Spektroskopisi Spektroskopisi 88 Yaz Okulu Semineri, Trabzon, 1988.

BERNDT, H. "Comparison of Micro-Techniques of Flame Atomik Absorption Spectrometry (Injection Method, Boat and Cup System and Platinum Loop Method) Trace and Ultratrace analysis August, 1981. 353-356

BERNDT, H. ve SLAVİN, W. "Automated Trace Analysis of Small Samples Using The "Injection Method" of Flame Atomic Absorption Spectrometry At. Absorp. Newsl. 17 (5), 109-112, 1982

BERNDT, H. ve MESSERSCHMIDT, J. "Improvements in Loop Atomic Absorption Spectrometry by Application of an Iridium Loop and a Ceramic Collection Tube." Anal. Chim. Acta, 136, 1982, 407-411

BROOKS, R.R, vd. "APDC-MIBK Extraction System For The Determination of Trace Elements in Saline Waters by Atomic Absorption Spectrophotometri" Talanta 14, 809-816, 1967

BUNDA, K.W. ve KNAPP G. "Kontinuierlicher Aufschluß Organischer Materialien Mit $H_2O_2-H_2SO_4$ " Fresenius Z. Anal. Chem. 294 1979,122-124

GRETZINGER, K. vd."Causes and Elimination of Systematic Errors in The Determination of Iron and Cobalt in AQUEOUS Solution in The ng/ml an pg/ml Range" Talanta,Vol 29 pp, 1982, 1011-1018.

GÜÇER,Ş. ve İLKME, B. "Su Kirliliği Denetiminde Kullanılan Kimyasal Parametreler" Çevre "82" Sempozyumu, E.Ü., Atatürk Kültür Merkezi, 3-5 Haziran 1982, İzmir.

GÜNTHER, Tölg. " The Basic of Trace Analysis" Methodicum Chemicum Volume 1 Part B, 1974, 698-710.

HARTİNGER, L. " Advanced Methods in Elimination of " Heavy Metals" Jupac Commission on Water Chemistry, 15-16 Ocak, 1986.

HUBER , L. " Effluent-and Discharge-Standards Chemical Aspects" Workshorp Proceedings JUPAC 15-16 Ocak, 1986.

LINDFORS L. G. " Removal of Chlorinated Hydrocarbons and Heavy Metals From Wastewaters by Advanced Treatment Systems" Jupac Commission on WATER Chemistry (VI.6), 15-16 October, 1986.

MULFORD, C.E. " Solvent Extraction Techiques For Atomic Absorption Spectroscopy", At. Absorpt. Newsl., (5) 88-90, 1966.

ROSSİN, A.C. vd." The Influence of Process Parameters On The Removal of The Heavy Metals in Aktivated Sludge" Water, Air,on Soil Pollut., (17) 185-198, 1982.

SIGWORTH, E.A. and SMITH, S.B., "Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon" Water Technology Journal AWWA, Nov.9, 385, 1971.

SONTHEIMER, H, "Chemie in Unserer Zeit", (6), 175-183, 1972.

VAN DERBORGHT, M.B. ve VAN GRIEKEN R. " Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption on Activated Carbon" Analytical Chemistry 49, 311, January 1977.

VAN DERBORGHT, B, ve VAN GRIEKEN R. "Reduction of Trace Metal Levels in Analytical-Grade Activated Carbon" Analytica. Chim. Acta, 89 399-402, 1977.