

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Pınar GÜRSES

**KLORLANMIŞ İÇME VE HAVUZ SULARINDA SIVI-SIVI
EKSTARKSİYONU VE İYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
KARSİNOJENİK DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNİN TAYİNİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLORLANMIŞ İÇME VE HAVUZ SULARINDA SIVI-SIVI
EKSTARKSİYONU VE İYON KROMATOGRAFİSİ İLE
KARSİNOJENİK DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNİN TAYİNİ**

Fatma Pınar GÜRSES

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

Bu tez 27/09/2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....
Doç.Dr. Şermin GÜL
DANIŞMAN

İmza.....
Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

İmza.....
Dr.Arif HESENOV
ÜYE

Bu tez Enstitümüz KİMYA Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof.Dr.Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KLORLANMIŞ İÇME VE HAVUZ SULARINDA SIVI-SIVI
EKSTARKSİYONU VE İYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
KARSİNOJENİK DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNİN TAYİNİ**

Fatma Pınar GÜRSES

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Şermin GÜL

Yıl: 2006, Sayfa:52

Jüri : Doç.Dr.Şermin GÜL
: Doç.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
: Dr. Arif HESENOV

İçme ve havuz sularının dezenfeksiyonunda kullanılan klorlama yöntemi sonucu oluşan monokloro,dikloro ve trikloro asetik asit yapıları kanserojen etkili dezenfeksiyon yan ürünleri olarak bilinmektedir. Bu nedenle bu yapıların sudaki varlığını belirlemek için sıvı-sıvı ekstraksiyon ve iyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Uygun kolon ve hareketli faz belirlenmesi ve uygun yöntemin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler : DCAA, TCAA, IC, DBP's

ABSTRACT

MSC THESIS

**DETERMINATION OF CARCINOGENIC DISINFECTION BY
PRODUCTS IN CHLORINATED DRINKING AND SWIMMING-
POOL WATER WITH LIQUIT-LIQUIT EXTRACTION AND BY
ION CHROMOTOGRAPHY**

Fatma Pınar GÜRSES

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF BASIC AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT**

Adviser : Assoc.Prof.Dr.Şermin GÜL
: Year : 2006, Page : 52

Jury : Assoc.Prof.Dr. Şermin GÜL
: Asist. Prof.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
: Dr. Arif HESENOV

After chlorinated of drinking and swimming-pool waters; monochloro, dichloro and thrichloro acetic acids are formed in water. DCAA (Dichloro Acetic Acids) and TCAA (Thrichloro Acetic Acids) are known DBP's (Disinfection by Products) and they cause of cancer. DCAA and TCAA were studied in different concentrations of solutions with liquit-liquit extraction and by the ion chromatograpy. In this study, it is tested to use of colon and mobil phase which is the best sensible.

Key Words : DCAA, TCAA, IC, DBP's

TEŐEKKÖR

Tez çalıŐmalarım süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren ve çalıŐmalarımda desteklerini esirgemeyen, iyi ve kötü günde daima yanımda olan çok değerli hocam Doç. Dr. Şermin Gül' e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Her konuda bana yardımcı olan arkadaşım ArŐ. Gör Özlem Özcan'a ve diğer analitik grubu asistanlarına teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarımda sonuna kadar maddi manevi destek sağlayan, sevgili annem RuŐen Gürses, babam Mehmet Gürses ve kardeŐim Gamze Gürses' e ve her zaman yanımda olan arkadaşım Naime Dumral 'a minnettarım.

İÇİNDEKİLER	<u>SAYFA NO</u>
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	IX
EŞİTLİKLER DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Su Dezenfeksiyonu:.....	2
1.1.1. Klorla Dezenfeksiyon	3
1.1.2. Basit Klorlama İle Dezenfeksiyon	4
1.1.4. Serbest Klor Kalıntısı ile Klorlama (Süperklorasyon).....	5
1.1.5. Klordioksit (ClO ₂) ile Dezenfeksiyon.....	5
1.1.6. Hipokloritler	6
1.2.İçme Sularında ve Yüzme Havuzu Sularında Dezenfeksiyon.....	6
1.2.1. Yüzme Havuzlarında Sodyum Hipoklorit ile Dezenfeksiyon.....	8
1.2.2. Yüzme Havuzlarında Kalsiyum Hipokorit ile Dezenfeksiyon.....	9
1.2.3. Yüzme Havuzlarında Ozon ile Dezenfeksiyon.....	10
1.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DBP's).....	10
1.3.1. Trihalometanlar.....	11
1.3.2. Haloasetikasitler	12
1.3.3. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri	12
1.3.4. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri	13
1.3.5. Klorlama ve Ozonlama Tekniğine Bağlı Olarak Oluşan DBP' s	14
1.3.6. Klor İçeren Karsinojenik Dezenfeksiyon Yan Ürünleri.....	14
1.3.7. Genel Özellikleri.....	14
1.3.8 Tayin Yöntemleri.....	14
1.3.9.Toksik Özellikleri.....	15

1.4. İyon Kromatografisi ile Su Analizi.....	17
1.4.1. İyon Değişirme Reçinesinin Seçicilik Özelliği.....	17
1.4.2. Mobil Faz Parametreleri.....	18
1.4.3.İyon Değişirme Kromatografisinin Uygulama Alanları.....	19
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
3.MATERYAL VE METOD.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	27
3.1.3. Kolon Yapısı.....	28
3.1.4. Kolon Tipi ve Özellikleri.....	28
3.2. Metot.....	29
3.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	30
3.2.2. MTBE ile Ekstarksiyon.....	30
3.2.3. IC Analiz Çalışmaları.....	30
3.2.4. Metot Geliştirme.....	30
3.2.5. Yöntem.....	31
3.2.6. Hümik Madde Klorlama.....	32
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Uygun Hareketli Fazın Belirlenmesi.....	33
4.1.1 pH:4.0 Asetonitrilli Hareketli Faz İle Çalışma.....	33
4.1.2. pH: 4.0 Astonitrilsiz Hareketli Faz İle Çalışma.....	34
4.1.3. pH 3.7 Asetonitrilli Hareketli Faz İle Çalışma.....	34
4.1.4. pH 3.7 Asetonitrilsiz Hareketli Faz İle Çalışma.....	34
4.2. Yüzme Havuzlarından ve İçme Suyu Kaynaklarından Numune Alma	35
4.3. Standart Çözelti Hazırlama.....	36
4.3.1 Hümik Madde Standart Çözeltisi Hazırlama.....	36
4.3.2. Klorlu Hümik Madde Standart Çözeltisi Hazırlama.....	36
4.3.3. Klorlu Hümik Madde Standart Çözeltilerinin IC Analizi.....	37
5.SONUÇLAR VE YORUMLAR	40

5.1. Suppressorsuz Dedeksiyonlu IC Analiz ile DBP' s Tayininde Yöntem	40
Geliştirme Çalışmaları.....	40
5.1.1. Model Bileşik Olarak Hümik Madde Kullanımı.....	40
5.1.2. Farklı Kaynaklardan Su Numunesi Alma.....	40
5.1.3. Ekstraksiyon ve Pik Girişimleri.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	46
EKLER	
Ek 1.....	47
Ek 2.....	48
Ek 3.....	49
Ek 4.....	50
Ek 5.....	51
Ek 6.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

DCAA	: Mono Kloro Asetik Asit
DCAA	: Di Kloro Asetik Asit
TCAA	: Tri Kloro Asetik Asit
IC	: İyon Kromatografisi
MTBE	: Metil Tersiyer Butil Eter
FA	: Ftalik Anhidrit
DBP's	: Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
HPLC	: Sıvı Kromatografisi
mM	: Milimolar
GC	: Gaz Kromatografisi
TOC	: Toplam Organik Karbon
DOC	: Çözünmüş Organik Karbon
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
DSİ	: Devlet Su İşleri
ISKİ	: İstanbul Su Kanalizasyon İşleri
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü
UHE	: Ulusal Havuz Enstitüsü

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1 Şekil: 1.1. Hümik Maddelerin Klorla Reaksiyonu.....	11
Şekil 1.2. Klorlu Karsinojenik Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Düzlemsel Gösterimleri.....	14
Şekil 1.2. Haloasetik asitlerin Polimer Yapılı İletken Mikro Elektrolarla Analizi.....	24
Şekil 3.1. Quarterner Amonyum Grubu Şematik Gösterimi.....	17

TABLolar DİZİNİ	SAYFA
Tablo 1.1. Trihalometan Grubu.....	11
Tablo 1.2. Haloasetik Asit Grubu.....	12
Tablo:1.3. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri.....	13
Tablo:1.4. pH'a bağlı olarak DBP's.....	13
Tablo:1.5. Ozonlama ve Klorlamaya Bağlı olarak Oluşan DBP's.....	8
Tablo:2.1. Ozonlanmış ve Klorlanmış Yüzme Havuzlarında İyon Komatografik Analiz Sonuçları	22
Tablo:3.1. Kolon Tipi ve Özellikleri.....	28
Tablo:3.2. Kolon Tipi ve Özellikleri.....	29
Tablo:3.3. Analiz Yöntemi.....	31
Tablo:4.1. Su Numunelerinde ve Hümik Madde Çözeltsinde TOC Ölçümleri.....	38
Tablo:4.2. Su Numunelerinde pH, İletkenlik ve Klor Ölçümleri	39

EŞİTLİKLER DİZİNİ	SAYFA
Eşitlik 1.1. Klor; Hipokloröz Asit Reaksiyonu.....	3
Eşitlik 1.2. Hipokloröz Asit; Hipoklorit İyonu Reaksiyonu.....	3
Eşitlik 1.3. Sodyum Klorit, Klor Klordioksit.....	5
Eşitlik 1.4. Sodyum Hidroksit; Sodyum Hipoklorit Reaksiyonu.....	6
Eşitlik 1.5. İyon Değiştirici Reçine Çekim Kuvveti Formülü.....	17
Eşitlik 1.6. Zayıf Asitlerin İyonlaşma Reaksiyonu Gösterimi.....	18

1.GİRİŞ

Su arıtımı işlemlerinde dezenfeksiyon amacıyla klor ve türevleri kullanılmaktadır. Dezenfeksiyonun etkinliği, mikrop öldürücü olarak 30 saniye içinde % 99'unu öldürme etkisi ile tanımlanır. Bir dezenfektanın büyük ölçekte ve içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılabilmesi için bazı özellikleri taşıması gerekmektedir. En çok dikkat edilecek özelliklerinden birisi de dezenfektanın uygulanan dozlarında, toksik özellikler göstermemesidir.

Klor ve bazı bileşikler dışında, diğer dezenfektanların ve dezenfeksiyon yöntemlerinin içme suyu arıtım tesislerinde kullanılması açısından bazı sınırlamalar söz konusudur. Bu nedenle su arıtım tesislerinde dezenfeksiyon işlemlerinin çok büyük bir yüzdesi klorla yapılmaktadır.

Klor ile dezenfeksiyon ülkemizde en yaygın olarak kullanılan dezenfeksiyon yöntemidir. Bununla beraber suya klor ilavesi ile kanser yapan bileşikler dahil olmak üzere, zararlı bir takım maddeler meydana gelebileceği henüz yeni anlaşılmaya başlamıştır. (Prof. Dr. Yılmaz Muslu, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, " Su Temini ve Çevre Sağlığı")

Yüzme havuzlarında kullanılan klorun yan ürünlerinin (trihalometanlar) teneffüs edilerek neden olduğu "Yüzme Astımı", özellikle küçük çocuklarda görülmüştür. (Reuters Health; Toxicology Letters, 72)

Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DBP's) suyun kimyasal bileşiminde bulunan organik veya anorganik yapıların, dezenfektanlarla reaksiyonu sonucu oluşan yapılar olarak tanımlanır.

Gerek fareler ve gerekse diğer kobaylarla yapılan çalışmalarda böbrekte β Liyaz enzim aktivitesini yavaşlattığı; nefrotoksisiteye neden olduğu gözlenmiştir. Antioksidant sistemleri etkileyerek karaciğerde lipid peroksidasyonunu arttırdıkları incelenmiştir. Karaciğerde peroksimaz enzimini etkileyerek hepatokarsinojenik etkilere neden olurlar. DNA ' da mutajenik hasarlar ortaya çıkar.

Çevresel analizlerde en çok üzerinde çalışılan konu su analizleridir. İçme sularının dezenfeksiyonu sonucu oluşan haloasetik asitler daha çok suyun organik ve inorganik yapısına bağlıdır. İçme sularında en çok bulunan haloasetik asit ürünü ise

Dikloroasetikasit ve Trikloroasetikasitlerdir. Bu anyonların su içindeki varlığı karsinojenik etkileri nedeniyle önemlidir.

İçme sularında Trihalometanlar (THM) özellikle de kloroform tayini çalışmaları ilk kez 1974' de Hollanda'da yapılmıştır. Uluslararası Kanseri Araştırma Enstitüsü kloroformun kanserojen etkileri olduğunu bildirmiştir. (1976)

Haloasetik asitlerde ise Quimbey (1980); Chirstman (1983); Reckow ve Singer (1984); Krasner (1989) çalışmaları bilimsel ilk çalışmalardır.

DCAA ve TCAA'nın hayvan deneklerle çalışmaları Bull ve Kopfler (1991) ile Regli ve arkadaşlarının (1992) çalışmaları neticesinde karsinojenik etkilerine rastlanmıştır.

1.1. Su Dezenfeksiyonu

Suda hastalığa neden olan mikroorganizmaların seçimli olarak yok edilmesi işlemidir. Dezenfeksiyonun amacı su ile geçebilecek hastalıkların önlenmesidir. Ancak dezenfeksiyon tam bir sterilizasyon değildir. Suda yaşayan bazı mikroorganizmaların (*Escherichia coli*, *Leptospira*, *Salmonella typhi*, *Shigella*, *vibrio Cholerae*, *Enteroviruses*, *Hepatitis A*, *Balantidium Coli*, *Entamaeoba Histolytica*, *Ascaris humbricoides*) dezenfeksiyonla öldürülemediği unutulmamalıdır.

Bir dezenfektanın büyük ölçekte ve içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılabilmesi için bazı özellikleri taşıması gerekmektedir. Dezenfekte edilecek suyun bileşimi ve miktarında beklenen değişik durumlarda, beklenen sıcaklık aralığında ve sağlanan temas süresinde patojen organizmaların uzaklaştırılması için uygun olmalı, dayanıklı, ekonomik ve kullanımı kolay olmalı; dezenfeksiyon süresinin ve etkinliğinin kontrol edilebilmesi için dezenfektanın kolay, doğru ve patrik biçimde analizi mümkün olmalıdır. En çok dikkat edilecek özelliklerinden birisi de dezenfektanın uygulanan dozlarında, toksik özellikler göstermemesidir.

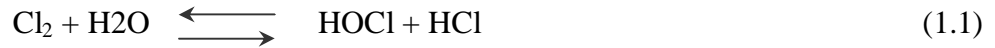
Klor ve bazı bileşikler dışında, diğer dezenfektanların ve dezenfeksiyon yöntemlerinin içme suyu arıtım tesislerinde kullanılması açısından bazı sınırlamalar söz konusudur. Bu nedenle su arıtım tesislerinde dezenfeksiyon işlemlerinin çok büyük bir yüzdesi klorla yapılmaktadır. Kimyasal maddelerle yapılan

dezenfeksiyonlarda klor ve klor bileşiklerinin dışında, brom, iyot, ozon, fenol, fenollü bileşikler, alkoller, ağır metaller ve tuzları, boyalar, sabunlar ve sentetik deterjanlar, kuarternler amonyum bileşikleri, hidrojen peroksit, çeşitli asitler ve alkaliler de kullanım alanına sahiptir.

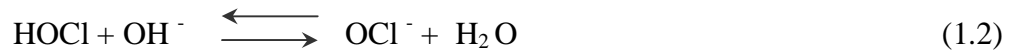
1.1.1. Klorla Dezenfeksiyon

Klorun su dezenfeksiyonundaki kullanım amacı oksitleme sayesinde bakterileri tahrip etmesidir. Dezenfeksiyon için; gaz klor (Cl_2) veya klordioksit (ClO_2) (klorizasyon), hipoklorit ($NaOCl$ veya $Ca(OCl)_2$) ile (javelizasyon) kullanılmaktadır. Suyun önce amonyakla karıştırılması ve daha sonra klorlanması (preaminasyon-klorasyon) ya da klorlandıktan sonra aktif kömür ya da antikor diğer maddelerle fazla klorun alınması (süperklorizasyon) işlemleri de dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadır.

Klorlamanın etkinliği klor miktarı, suyun sıcaklığı, temas süresi ve ortam pH'ına bağlıdır. Klor miktarı arttıkça bakteriyi yok eden dezenfeksiyonun etkisi artan klorla birlikte artacaktır. Klorun mikrop öldürücü etkisi suyun sıcaklığı ile yakından ilgilidir. Klor, soğuk suda kararlıdır, suyun sıcaklığı arttıkça dezenfeksiyonun etkinliği de artmaktadır. Klorla dezenfeksiyonun etkili olabilmesi için suyun klorla temas süresinin en az 10- 15 dakika ve tercihen birkaç saat olması gerekmektedir. pH değerinde bütün klor, hipokloröz asit şeklindedir.



Oluşan moleküller elektriksel olarak nötrdür ve bakteri hücrelerine kolaylıkla girebilirler. Yüksek pH değerinde ($pH > 6$) ise:



Oluşan negatif yüklü Hipoklorit iyonlarının (OCl^-) bakteri hücrelerine nüfus etmesi daha zordur. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde iyi bir dezenfeksiyon için daha fazla

klor gerekmektedir. Hipokloröz asitin (HOCl) mikroorganizma öldürme etkisi, hipoklorit iyonuna göre 40 -80 kat daha fazladır.

1.1.2 Basit Klorlama ile Dezenfeksiyon

Sulardaki patojen mikropları öldürecek ancak koku ve lezzet bozukluğu vermeyecek miktarda serbest klor verebilen klorlu bileşik ilavesiyle yapılan su dezenfeksiyonuna basit klorlama denir. Bu klorlama 10- 12 dakika temastan sonra 0,1- 0, 2 mg/L kalıntı klor (serbest klor ya da birleşik klor) konsantrasyonunu elde etmek için yeterli dozlarda bir klorlamadır. Genellikle uygulanan doz ham suların amonyağını tamamen oksitlemek için yetersiz kaldığından, kloraminler, organik klorlu bileşikler oluşmakta, klor tüketildiği için dezenfeksiyon etkinliği de azalmaktadır. Bu nedenle bu yöntem içme suyu dezenfeksiyonunda yetersiz kalmaktadır.

1.1.3. Kloraminle Dezenfeksiyon

Klorla amonyağın birleşmesi kloramin bileşiklerini oluşturur. Kloraminle yapılan dezenfeksiyonda klor ve klorun organik maddeler ve fenollerle yaptığı bileşiklere ait koku ve tad bozuklukları oluşmamaktadır.

Suya ilave edilen amonyak ve klor miktarına ve suyun pH ' ına bağlı olarak üç tür kloramin yapısı oluşur. Bunlar Monokloroamin (NH_2Cl) , Dikloroamin (NHCl_2) ve Trikloroamin (NCl_3) ' dir. Dezenfeksiyon etkinliği en fazla olan Dikloroamin (NHCl_2) ' dir. Organik madde içeriği fazla olan suların pH < 7,5 olursa kloraminlerle dezenfeksiyon, basit klorlama ile yapılan dezenfeksiyondan daha başarılı olmaktadır.

1.1.4. Serbest Klor Kalıntısı ile Klorlama (Süperklorasyon)

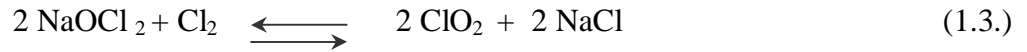
Yüksek klor dozlarının ilavesiyle yapılan klorlamaya “Kritik Noktada Klorlama” veya “Serbest Klor Kalıntısı ile Klorlama” denir. Ham suda bulunan serbest amonyağı oksitlemek için yeterli klor dozu, sonunda fazla klor, az aktif

bileşik klor veya kloramin yerine aktif serbest klor halinde bulunacak şekilde uygulanmaktadır.

Suya klor ilave edildikçe kolayca oksitlenebilen organik maddeler klor ile reaksiyona girer ve klorun belli kısmını tüketir. Klor daha sonra sudaki amonyakla reaksiyona girer ve kloraminleri oluşturur. Klorlama devam ettikçe kırılma noktası olarak bilinen kritik noktaya yaklaşılr. Bu esnada mono ve dikloroaminlerin bir kısmı trikloroaminlere dönüşür. Kloraminlele birlikte suda kloro-organik bileşikler de oluşur. Klor miktarının artışı ile kloroaminler ve organik bileşiklerin tahribi kırılma noktasından önce gerçekleşir. Kırılma noktasından sonra devam eden klorlama ile ortamde serbest klor oluşumu ve parçalanmamış kloro-organik bileşikler bulunur.

1.1.5. Klordioksit (ClO₂) ile Dezenfeksiyon

Klordioksit aktif bir dezenfektandır ve kuvvetli oksitleme özelliğine sahiptir , suda klordan 10 kat daha hızlı çözünür. Klordioksitin oksitlenme potansiyeli klorla kıyasla 1,15 kez daha fazladır. Oda sıcaklığında, sudaki çözünürlüğü 2,9 g ClO₂ /L ‘ dir. Klordioksit , sodyum kloritin klor ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

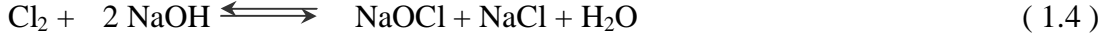


Klordioksitle dezenfeksiyon sırasında oluşan başlıca toksik maddeler klorit (ClO₂⁻) ve klorat (ClO₃⁻) bileşikleridir.

1.1.6. Hipokloritler

Sodyumhipoklorit (NaOCl) ; tekstilde ağartma (bleaching) amacıyla üretilen (çamaşır suyu) ve serbest klor açığa çıkarması nedeniyle dezenfeksiyon amaçlı da kullanılan bir bileşiktir. Süspansiyon sıvı şeklinde (javel suyu) % 3-%15 aktif klor içerirler ve yüksek alkalilikleri nedeniyle oldukça kararlıdır. Aktif klor içerikleri klorometrik derece ile değerlendirilir. (Klorometrik 1⁰; kilogramda 3,17 g Cl₂ a

karşılık gelmektedir). Sodyumhipoklorit eriyiği gazklorun bir sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde geçirilmesi veya kireç kaymağı ile sodyumkarbonatın karıştırılması ile hazırlanır.



Sodyum hipoklorit bilinen en eski klorlama yöntemidir. Alkali ve tahrip edici bir eriyiktir. Çözelti içinde %12- 15 klor vardır. Alkaliliğinden dolayı (pH=11) orta sertlikteki sulara aşılama yerinde kalkerleşmeden dolayı tıkanıklık olur. Havuz suyunun pH değeri bir asit dozajı ile dengelenmesi gerekir. Sodyum hipoklorit çözeltisi sağlam bir yapıya sahip değildir. Hipoklorit ışık, ısı ve tüm ağır metaller etkisi ile bozulur.

1.2. İçme Sularında ve Yüzme Havuzu Sularında Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyonun ilk görevi yüzücülerin enfeksiyon riskinden uzak kalabilmeleri için havuz suyu içine taşınmış hastalık yapıcı virüslerin tamamının yok edilmesidir. Dezenfeksiyonun etkinliği, mikrop öldürücü olarak 30 saniye içinde %99'unu öldürmeye dayanır. Mikrop öldürme hızı redoks potansiyeli ölçümü ile anlaşılır ve gereken 700 mV redoks potansiyeli elde etmek içinde iyi temizlenmiş suda serbest klor kesinlikle en az 0,2 mg/L olmalıdır. Gerilim, oksidasyon maddesinin (örneğin serbest klor), redüksiyon maddesine (örneğin, organik kirlilikler) olan oranına bağlıdır.

İçme sularının renksiz, berrak olması, hastalık yapıcı organizmaları, zararlı kimyasal maddeleri ihtiva etmemesi ve agresif olmaması gerekir. Sulara bu şartları sağlamak ve suda bulunması arzu edilmeyen maddelerin belirli bir seviyenin altında tutmak için çeşitli standartlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında dikkate değer olanı Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından verilen standartlardır. Ülkemiz için için kabul edilen içme suyu standardı ise TS-266 'dır.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), A.B.D. ve Hollanda İçme Suyu Standartlarına göre belirtilmiş olan içme suyu pH standart değeri 6,5 – 9,2' dir. Klorür için standart değer 600 mg/l ; hedef 200 mg/ l' dir. Bu değerler ülkemizde uygulanan TS 266 ' da da aynıdır. Bakiye klor ise TS 266 y a göre 0,5 mg/l ' dir. Hedeflenen değer bakiye klor için 0,1 mg/ l olarak belirtilmiştir. TS -266 içme suyunda toplam organik madde miktarının 3,5 mg/l'yi aşması durumunda bakteriyolojik muayenede özellikle titiz davranılması gerektiğini belirtmektedir. Havuzdaki bağlı klor miktarı 0,2 ppm ve daha yukarı ise organik atıkları oksitlemek için havuza "şok klorlama" işlemi uygulamak gereklidir. Serbest klor için ideal sınırlar: 0,3- 0,6 ppm'dir.

Havuz suyu kirliliği iki nedenle açıklanabilir; fiziksel kirlilik ve biyolojik kirlilik. Söz konusu kirlilikler, havuzun kullanımı ve çevre şartlarının etkisi ile oluşur. Havuz suyunda bu kirliliklere örnek olarak; üre, tükürük, vücut yağları, dışkı, karbon, kum, yağ, toz, ter, mukus, makyaj malzemeleri, vücut salgıları, saç, yara, hava ile gelen maddeler ile ot ve yapraklar gösterilebilir.

Son yıllarda havuzlardan kapılan hastalıklar artmaktadır. Kimyasal dengeli havuz suyu ve 2,0 mg/L serbest klor oranına karşın, *Cryptosporidium parvum*'u nötralize etmek için 4 güne kadar sürebilir. *Cryptosporidium parvum* şiddetli hastalığa yol açar ve havuz suyundan bulaşır. (CDC - Emerging Infectious Diseases)

Tahlil edilen 282 havuzdan, klor düzeyi 2,0 mg/L' dan fazla olan havuzların %50'sinden fazlasında, *E. Coli* ve *Pseudomonas* bakterileri bulunmuştur. (Dr. Peter Gaffney, Professor of Microbiology at Georgia State University, (Microbiological Evaluation of Swimming Pools in Fulton County Georgia) Sudaki klor (Cl₂ veya ClO₂) ya da kloraminler göz ve burun tahrişlerine, mide rahatsızlıklarına ve anemiye neden olur. (EPA-Safe Water Regulations). Spor sularından doğan salgın hastalıkları 2 yıl öncesi ile karşılaştığında, %228 arttığı gözlenmiştir. (Center for Disease Control , 2000)

Klor kullanımının yan ürünleri, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi problemlerine yol açar. Ayrıca kanser riskini de artırır. (EP -Safe Water Regulations)

1.2.1. Yüzme Havuzlarında Sodyum Hipoklorit ile Dezenfeksiyon

Türkiye'deki Sodyum Hipoklorit imalatları ve bu konudaki Türk Standartları, yalnız teknik kullanımları kapsamakta olup, farmostatik kullanım amacına yönelik değildir. Buna rağmen Sodyum Hipoklorit ülkemizde içme suyu dezenfeksiyonun da bile kullanılmaktadır. Tüm dünyada ise bu amaca yönelik üretilen Sodyum Hipoklorit, özel farmostatik şartlara uygun üretilmektedir. Nakliye ve depolama zorlukları, düşük aktif madde içeriği ve düşük stabilitesi nedeni ile Sodyum Hipoklorit yerine Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından %65 – 70 aktif madde içeren Kalsiyum Hipoklorit kullanılması özellikle tavsiye edilmektedir. (gaz klor kullanımından sonra).

Sıvı Klor (Sodyum Hipoklorit) bileşimi :

- | | | |
|--------------------|------------------|-----------------------------|
| • NaOCl | Aktif Madde | % 12 – 15 Sodyum Hipoklorit |
| • NaCl | Tuz | % 8 Normal Tuz |
| • NaOH | Sodyum Hidroksit | % 1 Kostik |
| • H ₂ O | Su | % 81 – 76 Su |

Ticari sıvı klor en iyi şartlarda % 12 –13 hacimsel olarak klor verebilecek şekilde pazarlanır. Bu, TS 5682 ile resmen belgelenmiştir. Bu standarda göre özel şartlarda (20⁰C, kapalı ve tamamen karanlık bir yerde) 14 gün sonra yapılan ölçümde %15 M/V 'den , %13 M/V 'ye kendi kendine düşmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi tanker, bidon vs. gibi taşıma ve depolama şartlarındaki klor kayıpları çok daha üst seviyede olmaktadır.

Sıvı klorun içindeki işe yarayan klor ölçümü de son derece karmaşık ve zor bir işlemdir. Normal yöntemlerle yapılan ölçümlerde (gümüş nitrat) kesin bir sonuç alınamamakta, mamul içindeki tuzdaki klorür de tayin edilmektedir. Kesin sonuç, çok hassas ve karmaşık bir işlemle elde edilebilmektedir. Yüksek alkali karakterde olan bir suyun pH dengelemesini sağlamak için asit gerekir bu nedenle sıvı klorla şartlandırma tercih ediliyorsa öncelikle hidroklorik asit havuz suyuna atılmaktadır.

1.2.2. Yüzme Havuzlarında Kalsiyum Hipoklorit ile Dezenfeksiyon

Kalsiyumhipoklorit [$Ca(OCl)_2$]; konsantre kalsiyumhipoklorit ticari olarak 5 g'lık komprimeler halinde bulunabilmektedir. Bu da uygulamada önemli kolaylıklar sağlamaktadır. Klor kayba uğramadan en az iki hafta depolanabilmektedir. Ticari ambalajlarda % 65, % 70, % 90 oranında aktif klor içerikli kalsiyum hipokloritler havuz suyu dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır.

Sodyumdiklorisosiyanürat (Hızlı çözünür) ve Triklorisosiyanürikasit (Yavaş çözünür) tablet veya granül formda bulunurlar. TSE 11899 ve UHE-1 de kullanımına müsaade edilmemesine rağmen her iki üründe geniş bir pazar bulmuştur. Kullanımı kolaydır. Etkili klor içeriği (%56- 90) yüksektir. Ancak etkili bir dezenfeksiyon etkisi sağlayabilmesi için havuz suyundaki klor konsantrasyonunun yüksek olması (DPD ölçümlerinde 0,6-1,2 mg/l) gerekmektedir. Ancak bu etki izosiyanüratın havuz suyundaki konsantrasyonunun en çok 30/ 40 mg/L' ye kadar olduğu durumda söz konusudur. İzosiyanürik asitin varlığından doğan bir kavramda “ Toplam Mevcut Klor” dur. Bundan toplam serbest klor ile siyanür asite bağlı bulunan klor anlaşılmaktadır. Serbest klorun gerçek miktarının bulunması için sudaki siyanür asit konsantrasyonunun bilinmesi zorunludur. Yani serbest klor doğrudan ölçümle bulunamaz. Bu sorunları asgariye indirmek amacıyla klor destek sistemleri yaygınlaşmaktadır. Bunlar arasında oksijen/ ozon üreterek (ozonlama, hidroliz), mineral sistemler (Pool Wizard) ve iyonlaşma üniteleri (bakır ve gümüş) yer alır. Bunlar kullanıldığında klor tüketimi azalır ve dezenfeksiyon daha hızlı ve güvenilir şekilde devam eder.

Klorlamada en önemli noktalardan biri THM ölçümleri. Mikro kirleticilerin ölçülme zamanı geldi. Suyu asıl zarar verenler mikro seviyedeki maddeler çünkü. Bu çalışma da İstanbul ' da yapılmıştır. Türkiye için çok önemli bir gelişmedir. Bu ölçümler İstanbul'da ilk yapıldığında çok yüksek değerlerle karşılaşılmıştır. O dönemde DSİ Genel Müdürü Prof. Dr. Veysel Eroğlu'nun isabetli bir kararı ile ön klorlamayı kesilmiştir. Onun yerine ön ozonlama yapılmasına karar verilmiştir.

1.2.3. Yüzme Havuzlarında Ozon ile Dezenfeksiyon

Ozon (O₃) aktif formdaki oksijendir, kuvvetli bir oksidasyon malzemesidir. Ozon jeneratörlerinde elektrotlar arasından geçirilen hava veya saf oksijene yüksek voltaj uygulanmasıyla üretilir. Ozon üretiminde besleyici gaz olarak hava kullanıldığında ağırlıkça % 0,0-3,0; saf oksijen kullanıldığında % 1,0-6,0 ozon üretilmektedir.

Çok zehirli bir gaz olan ozon havuz suyuna çok az ve kontrollü olarak verilebilir. (Sınır maksimum 0,01 g/m³). Ozon ile birlikte ilave bir dezenfeksiyon sistemi mutlaka uygulanmalıdır. Genel olarak klor ile başarılı olarak uygulanabilir. Alman sağlık dairesi, DIN, UHE, TSE yalnızca klor ile birlikte uygulandığında bu yönteme müsaade etmektedir.

Ozon, klorla karşılaştırıldığında en önemli avantajı kanserojen trihalometanları oluşturmamasıdır. Ozon klordan 352 kat daha yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olup etki süresi 3000 kat daha hızlıdır. Ancak ozon ile birlikte temiz suya şebekeyi koruma amaçlı olarak çok az miktarda klor verilmektedir. Çünkü ozonun temas süresi kısa ve suda kalma süresi de sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Ozon ünitesi mevsim koşullarına göre uygun olduğu süreler içerisinde çalıştırılmaktadır. Şu anda uygulanan ozon dozu 350 mg / m³ dür. Bu suyun; kalitesine, mevsime ve bulunan artık ozon miktarına göre değişmektedir.

Ülkemizde içme sularında ozonlama ilk olarak 1994 yılında İSKİ' de Elmalı İçme Suyu Tesisleri'nde uygulanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

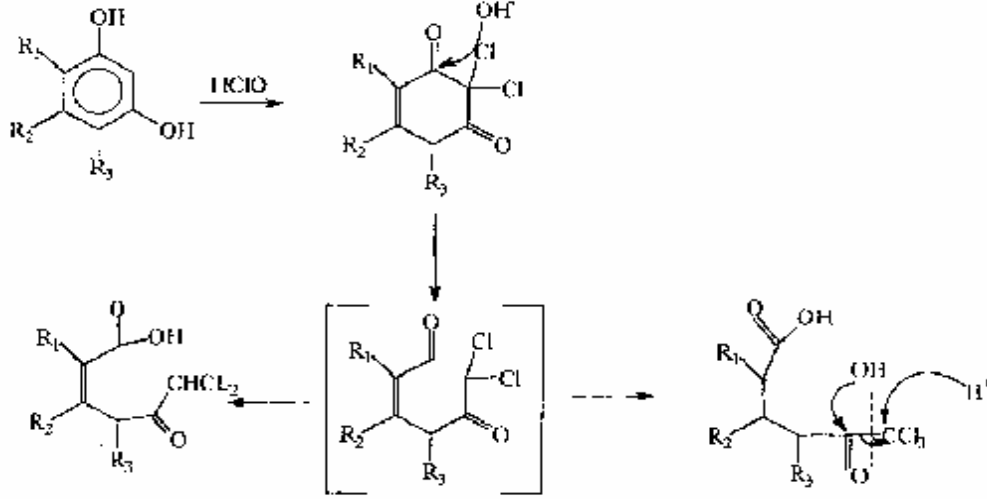
1.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DBP's)

Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DBP's) suyun kimyasal bileşiminde bulunan organik veya anorganik yapıların, dezenfektanlarla reaksiyonu sonucu oluşan yapılar olarak tanımlanır. Bu nedenle DBP' nin sudaki yapısı, kullanılan dezenfektana, mevcut kimyasal yapısına, hazırlanan reaksiyon ortamına bağlı olarak değişir.

Doğal sularda bulunan çözünmüş organik karbon bileşiklerinin başlıcası hümik maddelerdir. Hümik maddeler orta derecede aromatik karaktere sahiptir (toplam karbonun %25'i). Hümik maddelerin yapısında korboksilik gruplar, fenolik

gruplar, alkoller, metoksi grupları, ketonlar ve aldehitler bulunmaktadır. Hümik maddelerin yapısında bulunan meta pozisyonundaki OH grupları haloform oluşumunda aktif merkezler olarak davranmaktadırlar (Reckhow ve ark., 1990).

Şekil: 1.1. Hümik Maddelerin Klorla Reaksiyonu



1.3.1. Trihalometanlar

Tablo 1.1 Trihalometan Grubu

DBP Sınıfı	DBP	Kimyasal Formülü
Trihalometanlar	Kloroform	CHCl ₃
	Bromodiklorometan	CHCl ₂ Br
	Dibromoklorometan	CHClBr ₂
	Bromoform	CHBr ₃

1.3.2. Haloasetik asitler

Haloasetik asitler (HAA) dezenfektan olarak Cl_2 'nin kullanılmasıyla suda bulunan dezenfektan yan ürünlerin içerisindeki en büyük gruptur. Haloasetik asitler hidrofilik karakterdedir; uçucu değildirler; buhar fazında ve cilt teması ile güçlü etki mekanizmasına sahiptirler. HAA lerin uçucu olmayan klorlanmış organik bileşikleri olarak bilinen en önemli yapılar DCAA ve TCAA 'dır.

Tablo 1.2 Haloasetik Asit Grubu

DBP Sınıfı	DBP	Kimyasal Formülü
Haloasetik asitler	Dibromokloroasetik asit	$CBr_2ClCOOH$
	Monobromoasetik asit	$CH_2BrCOOH$
	Dibromoasetik asit	$CHBr_2COOH$
	Tribromoasetik asit	$CBBr_3COOH$

1.3.3. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri

Tablo:1.3. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri

Parametre	Trihalo metanlar (THM)	Haloasetik asitler (HAA)	Aldehitler	Klorit/Klorat
pH	pH artışı ile paralel olarak değişirler. pH 7 ile 9.5 arasında etkindirler.	DCAA DBAA ve TCAA farklı pH aralığında etkindir pH 9 un üstün de etkinlikleri azalır. DCAA pH7-7.5 arasında max değerdedir.	Olumsuz etkileri (moleküler ozon yapısı içinde) pH 7-8.5 arasında iken % 25 azalır	Hipokloritin dezenfektan olarak etkinliği pH artışı ile azalır.Ozonlama ile Hipoklorit oksidasyonu düşer.

1.3.4. Su Kalitesi ve Şartlandırmasını Etkileyen DBP's Parametreleri

Tablo:1.4. pH' bağı olarak DBP's

DBP's	PH: 5.0	PH: 7.0	PH: 9.4
TCAA	Gözlenmez	Gözlenir	Düşük Konsantrasyon
DCAA	Gözlenmez	İhmal Edilebilir Derecede Artış	Gözlenir
DCAN	Yüksek Konsantrasyon	Gözlenir	Düşük Konsantrasyon

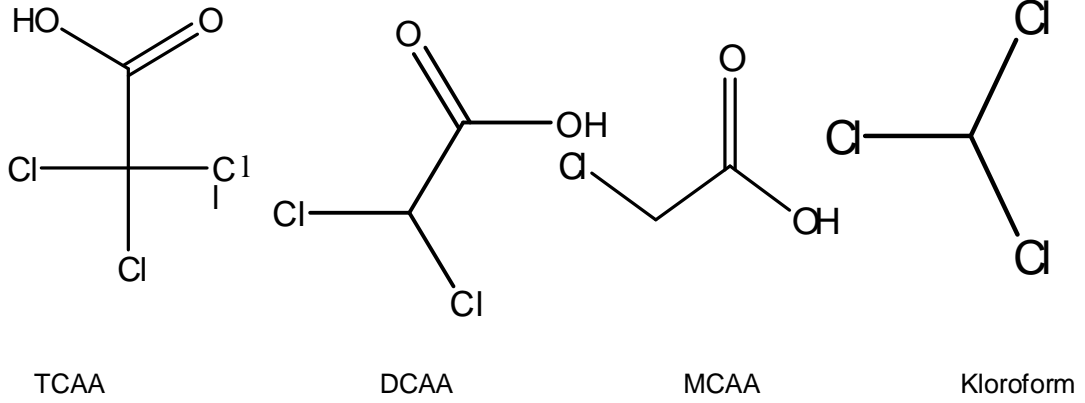
1.3.5. Klorlama ve Ozonlama Tekniğine Bağlı Olarak Oluşan DBP' s

Tablo:1.5. Klorlama ve Ozonlama ile Oluşan DBP's

DBP lar	Ortalama Konsantrasyon (µg/L): Klorlama	Ortalama Konsantrasyon (µg/L): Ozonlama
MCA	20	< 5,0
DCA	1,2	-
TCA	5,8	-
MBA	<0,5	-
DBA	1,5	< 1,0
		< 5,0

1.3.6. Klor İçeren Karsinojenik Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Şekil 1.2.Klorlu Dezenfeksiyon Yan Ürünleri'nin Düzlemsel Gösterimleri



1.3.7. Genel Özellikleri

Çeşitli organik maddelerin HCl ile reaksiyonları ClO_2^- ve ClO_3^- gibi değişik oksihalojenür yan ürünlerinin oluşumuna neden olur. Haloasetik asitler (HAA) dezenfektan olarak Cl_2 'nin kullanılmasıyla suda bulunan dezenfektan yan ürünlerin içerisindeki en büyük gruptur.

HAA lerin uçucu olmayan klorlanmış organik bileşikler olarak bilinen en önemli yapılar dikloroasetik asit (DCAA) ve trikloroasetik asit (TCAA) 'dır.

1.3.8 Tayin Yöntemleri

Standart Metot 6233; Asidik metanol metilasyon tekniğine dayanır ve su örneklerini konsantre etmek için sıvı-katı ekstraksiyonu kullanılır.

U.S. EPA Metot 552; Asitlendirilmiş su örneğinin MTBE ile ekstraksiyonunu kapsayan Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE); fonksiyonel OH gruplarını metillemek için

diazometanlı reaksiyon yöntemi ve elektron yakalama dedeksiyonu (ECD) ile yapılan GC analizini içermektedir. (Peter ve ark)

US EPA Metot 552.1; US. EPA Metot 552 Xie tarafından Sıvı-Sıvı Çözücü Mikroekstraksiyon Tekniği uygulamasıyla geliştirilmiştir.

US EPA Metot 552.1; US EPA Metot 552.1 ' in geliştirilmiştir. MTBE ile ekstraksiyon, ve elektron yakalama dedeksiyon (ECD) ve Kapiler Gaz Kromatografisi ile çalışılmıştır.

1.3.9.Toksik Özellikleri

Analiz sonucu bulunan ClO_3^- ile fareler üzerinde yapılan çalışmalarda hemolitik anemiye neden olabilecek toksikolojik etkilerinin olduğu anlaşılmıştır.

Fare ve diğer kobaylarla yapılan çalışmalar Haloastikasit (DCAA, TCAA) ve Trihalometanların (kloroform), böbrekte β lyaz enzim aktivitesini yavaşlattığı; fonksiyon bozukluklarına ve nefrotoksisiteye neden olduğunu göstermiştir. Santral sinir sistemini etkileyerek kanser olma riskini arttırdığı bilinmektedir.

Antioksidan sistemleri etkiler ve karaciğerde lipit peroksidasyonunu artırır. Karaciğerde peroksimaz enzimini etkileyerek hepatokarsinogenik etkilere neden olurlar. DNA ' da mutajenik hasarların ortaya çıkmasına neden olurlar.

1.4. İyon Kromatografisi ile Su Analizi

Kromatografi iki tür arasındaki (sabit ve mobil faz) dağılımları yoluyla maddelerin ayırımı için kullanılan fiziksel bir tekniktir. IC; HPLC' den türetilen likit kromatografisi tekniklerinin bir bölümüdür. Bileşenlerin ayırımı iyonların büyüklüğüne ve yüklerine bağlıdır.

Geniş bir dizi iyonik türlerin artırılmış veya küçük yoğunluklarda tek örneklerini karakterize etmekte uygulanabilir veya otomasyonla yılda birkaç bin örnek üzerinde birçok ortak iyonun tespitinde kullanılabilir. Bu çevreyi ilgilendiren geniş bir dizi örnek tipinde uygulanmıştır.

IC çevresel analizlerde en çok kullanılan yöntemdir. Ekosistemde yer alan bir çok anyon veya katyon bu yöntemle tayin edilebilir.

IC tekniği birçok belirleme yönteminde standart metot olarak kabul edilmektedir. İçme suyu kadar tatlı sularda; yer altı ve yüzey sularında genel iyon tespiti için yeni bir standart metot olarak kullanılmaktadır.

Kullanılan IC cihazında pompa, koruyucu kolon, ısıtıcı loop enjeksiyon ve ayırma kolonu ile detektör kısımları bulunur.

Mobil faz pompaya ulaşmadan önce safsızlıklarından ve hava kabarcıklarından arındırılır pompa yardımıyla belli bir akış hızı kazanarak (0,001-5 mL/ dak.) önce koruyucu kolona ardından da ayırma kolonuna gönderilir. Koruyucu kolon mobil faz için safsızlık tutucu görev yaparken ayırma kolonunun da ömrünü uzatır. Mobil faz iyon değişiminin gerçekleştiği ayırma kolonuna gelir ve reçine yapısında bulunan fonksiyonel gruplara tutunur.

Loop enjeksiyon kısmı ise şırınga içine alınan örneğin cihaz içine gönderildiği kısımdır. Şırınga içindeki örnek septum içinden enjekte edilir ve enjektenden hemen sonra konumu değiştirilir. Bu durumda taşıyıcı kolon içinden geçen mobil faz örneği olarak ayırma kolonuna taşır. Ayırma kolonuna ulaşan örnek içinde bulunan ve çekim alanı kuvvetli olan iyonlar reçine üzerine tutunmuş bulunan mobil faz iyonları ile yer değiştirir ve reçine yapısına tutunur.

Poröz destek katılarının yüzeyleri geniş olduğundan üzerlerindeki sıvıyı tutma kapasiteleri fazladır. Peliküler destek katılarının ayırma hızları yüksektir; çünkü kütle transferi bu tiplerde sadece belirli bir yüzeyde olduğundan hızlı olur. Fakat üzerindeki sıvıyı tutma kapasiteleri, her tarafı poröz yapılara oranla 100 kat daha az olacaktır.

IC kromatografisinde ayırmanın gerçekleşmesi ortamın sıcaklığına da bağlıdır ve HPLC' den farklı olarak cihaz içinde bir ısıtıcı yer alır. Isıtıcı ortam ısısını 10⁰C ile 80 ⁰C arasında ayarlayabilir. Ayırma kolonundan farklı alıkonma zamanlarında ayrılan iyonlar iletkenlik dedeksiyonu ile tespit edilebilir. Ortamda bulunan iyonların eşdeğer iletkenlikleri ya çözelti içindeki tüm iyonların iletkenliğine ya da mobil faz iletkenliğine katılır. Dolayısıyla bu iki iletkenlik arasındaki farkın max düzeyde

olması max hassasiyet sağlar. Kuvvetli asit ve baların IC ile tayininde iletkenlik dedeksiyonu en çok kullanılan yöntemdir.

1.4.1. İyon Değiştirme Reçinesinin Seçicilik Özelliği

Bir iyon; değiştirme alanında kuvvetliyse , kuvvetli çekimli iyon ile zayıf çekimli iyon yer değiştirir. Bir iyon ile sabit faz arasındaki çekim alanı arttıkça alıkonma süresi da artacaktır.

İyonların ayrımı yüklerine ve büyüklüklerine bağlıdır. İyon yükü arttıkça iyon-reçine arasındaki çekim kuvveti artacağından alıkonma süresi de artacaktır.

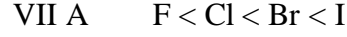
Reçine ve üzerinde bulunan quarterner amonyum grubu (N^+R_3) üzerinde tutunmuş olan CO_3^{-2} iyonu yükü -2 olduğundan iki azot atomu üzerinden tutunacaktır. -1 yüklü HCO_3^- iyonu ise tek azot atomu üzerinden tutunur ve CO_3^{-2} iyonuna göre alıkonma zamanı daha kısa olacaktır.

Alıkonma zamanını etkileyen ikinci bir faktör ise iyon büyüklükleridir. Büyüklük ise yalnızca atomik veya moleküler yarıçapa değil hidrat iyon çapına da bağlı olarak da değişir. İyonun yükü solüsyon içerisindeki hidratlaşmış iyon merkezinde toplandığı düşünülürse iyon ve iyon değiştirme bölgesi arasındaki yaklaşma hidratasyon tabakasının yarısına eşit olacaktır. Hidrat iyon çapı arttıkça reçine iyon ilgisi azalacağından alıkonma zamanı da azalacaktır.

Çekim kuvveti bir spesifik iyon değiştirici kolon ve bir iyon yükü olarak büyüklüğü ile artar ancak hidrat iyon çapının artmasıyla azalır.

$$F \approx \frac{Q(\text{iyon}) \times Q(\text{reçine})}{r(\text{hidrat iyon yarıçapı})^2} \quad (1.5)$$

Periyodik cetvelde gruplarda aşağıya doğru inildikçe iyon çekme derecesi reçinelerde:



Her bir çekim veya derecesi hidratasyon çapı büyümesiyle görünür bir şekilde azalacaktır.

1.4.2. Mobil Faz Parametreleri

pH :

Solüsyonun pH' sı zayıf asit veya bazın dissosiasyon dercesinde çok önemli bir etkiye sahiptir. pH ile iyon sayısı ve şekli değişebilir. Kolondaki türlerin alıkonmalarını büyük oranda etkilidir.



Bir zayıf asidin reaksiyon gösterimidir. Mobil faz pH ' sı düşürüldüğünde solüsyondaki

H^+ konsantrasyonu artar ve eşitlik sola kayar. Bu kolonda A^- iyonlarının azalmasına neden olur ve reçinede alıkonulan miktarı da azalır.

Anyon değiştirici reçinelerde pH artışı alıkonma zamanının arttırırken katyon değiştirici reçinelerde pH artışı ile alıkonma zamanı azalır.

İyonik Güç:

İyonik gücün çözücü kuvvetine etkisi çok büyüktür. İyonik gücün artışı çözücü kuvvetini arttırır, bu artış ise kapasite faktörünün 2-20 arasında optimize edilmesini gerektirecektir.

Sıcaklık:

Sıcaklık artışı mobil faz viskozitesini düşürür ve çözünen iyonların mobil faz ile sabit faz arasındaki yer değiştirme oranı da artar. Alıkonma zamanını azaltır.

Akış Hızı:

Akış hızının diğer HPLC formlarına oranla daha düşük olması istenir. Max ayırıcılık ve kütle transfer kinetiği açısından düşük akış hızı sağlanmalıdır.

Organik Modifier:

Mobil faza eklenen organik yapılarıdır ve viskoziteyi düşürerek kütle transfer kinetiğini arttırırlar.

Tuz :

Çözücü gücü ortamda bulunan tüm iyonik türlerden etkilenecektir.tuz eklenmesi PH değişikliğine neden olacak bir etkiye sahiptir.

1.4.3. İyon Değiştirme Kromatografisinin Uygulama Alanları

IC ile yapılan dezenfeksiyon yan ürünleri tayinlerinde , mobil faz olarak 1,7 mM NaHCO₃ ve 1,8 mM Na₂CO₃ kullanılmaktadır.

Genel anyonlar için F⁻,Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve oksianyonlar için SO₄/ SO₃; NO₃/ NO₂ bu metod kullanılır.

IC güçlü bir tekniktir. Özel toplayıcı ve aerosollerden ileri gelen farklı ekstraktların çeşitliliğiyle ilişkili kabiliyete sahiptir. Ölçümler direk olarak estarkte üzerinde filtrelerle çoklu toplayıcılar, tanecik toplayıcı çözelti kabartıcılar veya difüzyon tüpleri ile ya da kartuş veya koruyucu kolon üzerine konsantrasyonla yapılır. Bu konuda yapılan çalışmalarda yüksüzleştirici ve elektrostatik örnek toplayıcı kullanımıyla havada tutunan maddeler (SO₂, NO₂ gibi yanma gazları) için elektrostatik aerosol kolektörleri geliştirilmiş, IC kullanarak çalışmalar yapılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Buharlaştırıcı Işın-Yayın Dedeksiyon (ELSD) Yöntemi ile Anyon ve Katyonların IC Analizi (F.Mouchere ve ark.2001).

Buharlaştırıcı-Işın Yayma Dedeksiyonu (ELSD) ile formik asit ve etilen diamonyum formik asit tuzunun İyon Değiştirme Kromatografisi (IEC) ile analizi esnasında aynı durucu faz üzerinde alıkonulan anyonik yapılar gözlenmiştir;

Klorat, sülfat ve nitrat anyonları için kolon yapısı; durucu ve hareketli fazların denenmesiyle bu metodun anyon analizlerinde de uygulanabileceği tartışma konusudur.

Kütle Spektrofotometresi ve Gaz Kromatografisi ile HAA Analizi (MS/GC)
(Yuefeng Xie, 2000)

GC/MS; SIM (iyon seçici monitör) ile Metod 552.2 deki MS/ECD yönteminin geliştirilmiş halidir ve daha keskin pikler elde edilmiştir.(HAA ve dalapon). Geri kazanma çalışmaları %73- % 165 aralığındadır. Hersey içme sularında DCAA için 7,4 mg/l ve TCAA için 18,2 mg/l tayin değerleri saptanmıştır.

Faz Ekstraksiyonu ve Kapiler Elektroferez Yönteminin Karşılaştırmalı Olarak Uygulanması ile Musluk Sularında HAA Analizleri (D. Martinez, F.Borrull, 1998)

Çalışmada kapiler elektroferez; katı faz ekstraksiyonu ve İndirekt UV Dedeksiyonu uygulanmış % 80 geri kazanma gerçekleştirilmiştir. LiChrolutEN (çapraz bağlı stiren – divinilbenzen), Envi-Carb (karbon grafit) Oasis HLB [makroporöz poli(divinilbenzen-co-N-vinilpirrolidon) kopolimer], LC-SAX (a quarterner amonyum iyon değiştirici) LiChrolutEN (çapraz bağlı stiren – divinilbenzen), reçineleriyle çalışmalar yapılmış; (çapraz bağlı stiren–divinilbenzen), reçinesiyle en yüksek verim elde edilmiştir. GC/MS' e oranla daha kısa süreli (8 dk.) ayırımı türevleşme basamağına ihtiyaç duyulmaması ve daha ekonomik olması ECD ,GC/MS yöntemlerine oranla avantajlı konuma getirmiştir.

Likit –likit Ekstraksiyonu ve İyon Kromatografisi ile DCCA VE TCAA Tayini (Ya-WenKo, J.Gremm, G.Abbt-Braun , F.H.Frimmel , Pen-Chi Chiang , 1999)

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin IC ile birleştirilmesiyle işlemler basit, hızlı, GC ile kıyaslanabilir nitelikte ve türevleştirme basamağına ihtiyaç duyulmadan yapılmıştır. Rapp Brode ve Hohloh ‘ dan alınan sular 0,45 µm filtreden geçirilip klorlanmıştır. Fosfat tamponu ile tamponlanmış (pH = 7) su örnekleri her biri için 10 mg DOC olacak şekilde klorlanmıştır. 48 saat sonra örnekler doğrudan DCAA ve TCAA ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

Yöntemin belirlenmiş sınır değerleri DCCA için 0,45 mg/L; TCCA için 1,50 mg/L ‘dir. Geri kazanmanın ortalama değerleri DCCA için (90- 96%) ve TCCA için (95- 108 %) ‘ dir.

Ozonlanmış ve Klorlanmış Yüzme Havuzlarında İyon Kromatografik Analiz (W.F.Mok, R.Prasad ve P.C.Li, 2000)

Honkong ' daki yüzme havuzlarından alınan su örnekleri sodyumhipoklorit ve ozonlama işlemleri ayrı ayrı uygulandıktan sonra suppressor dedeksiyonlu IC ile analiz edilmiştir. Suda bulunan inorganik anyonlar ve bunlara bağlı oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinin (florit, bromat, klorit, hipoklorit, nitrit, nitrat, klorat, ortofosfat ve sülfat) derişimleri belirlenmiştir. Florür, hipoklorit, nitrit, nitrat ve sülfat iyonlarının seviyeleri içme sularında bulunması gereken sınır konsantrasyon değerleri arasındadır. Ozonlanmış havuzlarda oluşacak BrO_3^- konsantrasyonu için sınır değerlerle ilgili düzenlemeler önemli olmadığı halde içme suları için bu değerler önem taşır. Ancak havuz suları için; yüzücülerin suyu yutmaları söz konusu olduğunda etkili ve önemli olacaktır.

Ayrıca anyon konsantrasyonlarının değişik hava koşullarına bağlı olarak derişimlerindeki değişmeler tartışılmıştır. Bu çalışma İçme sularını anyon analizleri için geliştirilen IC yönteminin yüzme havuzlarındaki anyon analizlerine uygulanması ile ilgili ilk rapordur. Orta şiddette asidik ortamda sodyumhipoklorit tuzu ($NaOCl$) hipokloröz asit ($HOCl$) olarak bulunur. $HOCl$, dezenfektan olarak OCl^- 'den 1000 kat daha etkilidir. Çeşitli organik maddelerin HCl ile reaksiyonları ClO_2^- ve ClO_3^- gibi değişik oksihalojenür yan ürünleri (DBP)' nin oluşumuna neden olur.

Analiz sonucu bulunan ClO_3^- ile fareler üzerinde yapılan çalışmalarda hemolitik anemiye neden olabilecek toksikolojik etkilerinin olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 2.1. Ozonlanmış ve Klorlanmış Yüzme Havuzlarında İyon Komatografik Analiz Sonuçları

Anyon	Ozonlama $\mu\text{g/L}$	Klorlama $\mu\text{g/L}$	US. EPA İçme Suyu Standartı mg/L
Florit	0,224- 0,50	0,42- 0,85	250
Bromat	0,85- 1,78	0,010	0,010
Hipoklorit	Belirlenemedi	1,02- 2,94	5,8
Klorit	393- 469	809- 1046	250
Nitrit	Belirlenmedi	0,309- 0,81	3,3
Klorat	0,411	76- 89	250
Nitrat	13,4- 14,5	10,9- 14	44,3
Ortofosfat	0,45- 2,1	1,37- 3,7	Bilgi Yok
Sülfat	20- 23	25- 24	250

Finnish' deki İçme Sularında Bulunan Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (Nıssinen, T.K. , Mıettinen, I.T. , Martikainen, P.J. , Vartianinen, T. ,2002)

Yapılan çalışma Finlandiyadaki farklı 35 su kaynağı üzerindeki dezenfeksiyon, flokülasyon ve filtrasyon işlemlerinin dezenfeksiyon yan ürünleri ile ilikilendirmesini içermektedir. Çalışmada geçmiş yıllara göre teknolojinin ilerlemesiyle mutajenik etkilerin azaldığı belirtilmektedir. Mutajenik etkilerin oluşmasında %69 etkili yapı olan TOC miktarının da geçniş yıllara oranla azaldığı gözlenmiştir. Uygulanan yöntemde HAA lerin THM' den daha yüksek konsantrasyon limitlerine ulaştığı gözlenmiştir. Haziran ve ekim aylarında alınan numunelere diazometanla metilasyon tekniği uygulanmış ve GC ile analiz edilmişlerdir. DCAA 2.2 $\mu\text{g/l}$; TCAA 2,5 $\mu\text{g/L}$ limit değerlerindedir.

Haloasetik asitlerin Novel Tekniği ile Analizi: Eş Zamanlı Ekstraksiyon ve Derivatizasyon (David Benanau, Françoise Acobas ve Pascale Sztajnbock, 1996)

Novel Tekniği ile asitli ortamda eş zamanlı esterleşme mekanizmasıyla metil türevleri oluşturulmuş; esterler siklohekzanla ekstrakte edilerek Elektron Yakalama (EC) Dedeksiyonu ve Gaz Kromatografisi (GC) ile analiz edilmiştir. HAA için limit değerler 0,1 mg/L ile 0,2 mg/L arasında bulunmuştur. Yüzeysel sularında toplam değerler 50 mg/L; göl sularında 100 mg/L bulunurken yer altı suları için bu değerler ihmal edilebilir düzeyde çıkmıştır.

Kapiler Elektroforez, UV Dedeksiyonu ve Bağlantısız İletkenlik Dedeksiyon Yöntemleri ile HAA Analizi (Viorica Lopez-Avilaom van de Goor, Bohuslav Gas , Pavel Coufal 2002)

Kapiler Elektroforez, UV Dedeksiyonu ve Bağlantısız İletkenlik Dedeksiyon Yöntemleri kullanılarak Sitrat, Fosfat ve Borat tamponları ile “Peak Master” programının belirttiği veriler kullanılmış. Sitrat veya borat tamponlarının elektro kinetik enjeksiyon yardımıyla 9 HAA için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Bu yöntemle suda bulunan HAA ler için limit değeri 0,1 ppm olarak gözlemek mümkündür.

Haloasetik asitlerin Polimer Yapılı İletken Mikro Elektrotlarla Analizi (P.Akhtar, C.O.Toon, Gordon G.Wallace, 1996)

HAA ler için özel olarak geliştirilen yöntemde polimerleştirilmiş iletken mikro elektrotlarla MCAA ve DCAA’ in iletkenlik ve UV absorbans değerlerinin karşılaştırılması için dört farklı polimerik yapı ile çalışılmıştır.

Mekanizma halkalı voltmetre ve elektro kimyasal piezoelektrik quartz kristal içeren çalışmaların eşzamanlı yapılmasıyla bu asitlerin yapıya nasıl bağlanıp ayrıldıklarını açıklamaktadır.

İletken Mikro Elektrot Çalışmalarında Seçilen Polimer Yapıları:

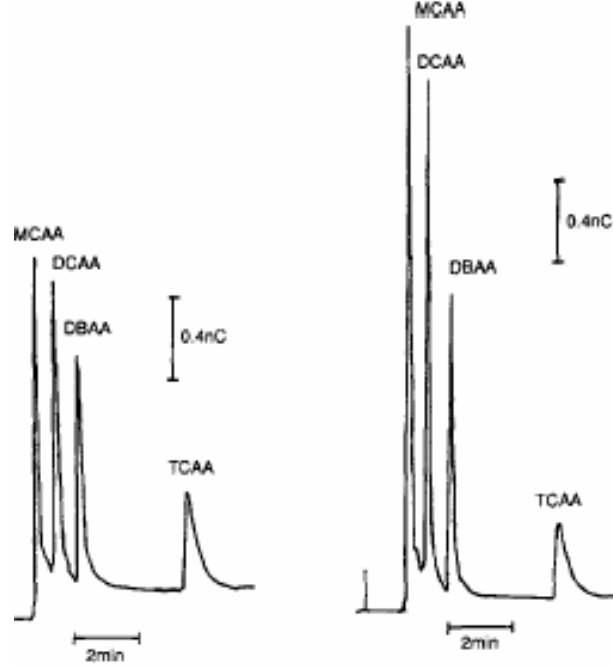
Polypyrol/Klorür (PPy/Cl),

Polypyrol/Dodesilsülfat(PPy/DS),

Polypyrol/Sulfobenzoic asit(PPy/SBA)

Polypyrol/pToluenesülfonat (PPy/pTS)

Şekil 2.1. Haloasetik asitlerin Polimer Yapılı İletken Mikro Elektrolarla Analizi



Dedeksiyon limitleri EPA' sonuçlarından yüksek çıkmıştır.

Güvenilirlik : % 99.9

MCAA: 1 ngm/l ;

DCAA: 10 ngm/l ;

TCAA: 0.1 mg/l olarak belirlenmiştir.

Şişelenmiş İçme Sularında Bulunan Bromat ve Klorlu Haloasetik asit Miktarının Eşzamanlı Olarak IC ile Belirlenmesi (Yongjian Liu, Shifen Mou ,2003)

Analitlerin termal kararlılığı nedeniyle mikrodalga fırın yardımı ile kaynama noktalarına ulaşılmış; şişe suyu, doğal su ve arıtılmış su örnekleri kullanılmıştır. 11,5 mmol/LNa₂CO₃ eluenti ile 16 analitin ayrımı 31 dk. da gerçekleşmiştir. Dionex Guard Ag Kartuşu (pik örtüşmesini önlemek amacıyla) kullanılmıştır

BrO₃⁻ : 0,06 mg/L ; DCAA : 0,06 mg/L ; TCAA :0,4 mg/L 'dir.

İçme Sularında Bulunan Perklorat ve HAA Miktarının Direk Enjeksiyon Yoluyla, IC ile Belirlenmesi (Yongjian Liu, Shifen Mou, 2003)

Bu çalışmada farklı kartuş modelleri üzerinde durulmuştur. AS16 (karbonat içerikli) kolonuna Ag kartuşu ilavesi ile perklorat ve üç anyon analizi gradient NaOH eluenti ile 34 dk. da ayrılmıştır. Tayin değerleri 1,11 ile 9,32 mg/L arasındadır. AS9HC kolonu (hidroksit içerikli) ve ASRS Ultra Suppressor. Tayin değerleri 1,53-53,6 mg/L arasındadır. AS9HC kolonu ve Atlas Elektrolitik Suppressor. Tayin değerleri 0,37- 31,61 mg/L değerleri arasındadır.

Haloasetikasit Tayini İçin Katı Faz Ekstraksiyonunun Gaz Kromatografisi (GC) / İyon Tuzaklı Spektrofotometresi ile Birleştirilmesi (F.J. Santos, M.T. Galceran, M. Sarrion, 1999)

Yöntemde suda bulunan asidik analitlerin gaz fazda asidik etanol esterleşme basamağından sonra (PDMS) polidimetilsülfoksan fiberli (SPME) Sıvı Fazlı Mikroekstraksiyonu yapılmıştır. Gaz Kromatografisi (GC) ve İyon tuzaklı (IT)- Kütle Spektrofotometresi (MS) ile tayin edilmiştir. Absorbsiyon süresi 10 dakika; 0,1 g susuz sodyum sülfat desorpsiyonu 2 dakika sürmüştür. Dedeksiyon limitleri 10 ile 200 ng/L arasındadır. Yöntemde bazı analitler için kalibrasyona ihtiyaç duyulmuştur. Buna rağmen veriler EPA Metod 552.2 için uygun görülmüştür.

Susuz Kapiler Elektforez / Kütle Spektrofotometresi ile HAA'lerin Tayini (Werner Ahrer, Wolfgang Buchberger, 1999)

Yöntemde suda bulunan Kloro ve Bromo asetik asitlerin tayini için Susuz-Kapiler Elektforez (CE) ve Kütle Spektrofotometresi kullanılmıştır. Organik yapıyla birlikte susuz nitrojen gazı ve metanolla çözünmeyen yapılar sürüklenmiştir Trietilamin yapısını tutmak için 2-propanol / su (80:20) karışımı kullanılmıştır. Trikloro asetik asit (TCAA) ve monokloroasetik asit (MCAA) de içeren 9 Bromo ve Kloro asetik asit örneğinin ayrılımlarının sağlanması için metanolde amonyum asetat / asetik asit gibi elektrolit taşıyıcı iki standarda ihtiyaç duyulmuştur.

Ozonlanmış ve Klorlanmış Warsaw Suyu Çalışmaları İle HAA Tayini (Jan Dojlido, Edward Zbiecâ ve Ryszard Ā Wietlik, 1997)

Çalışmada Polonya Warsaw Arıtma Tesislerinde Zegrzynskie Göl'ünden alınan su örneklerinin ozonlanması ve klorlanması neticesinde oluşan DCAA, TCAA, MCAA, MBAA, DBAA dezenfeksiyon yan ürünlerinin konsantrasyon farklılıkları ve sıcaklıkla orantısız değişimleri incelenmiştir. MTBE ile ekstraksiyon, diazometanla

esterleşme mekanizması, elektron yakalama dedeksiyonu, gaz kromatografisi ile çalışılmıştır.

Klorlanmış İçme Sularında Organik Dejenfeksiyon Yan Ürünleri (A.D. Nikolaou M. N. Kostopoulou T. D. Lekkas,1997)

Çalışmada organik yapı ve haloasetik asit grubu içeren dezenfeksiyon yan ürünlerinin karsinogenik etkileri incelenmiş ve gelişen teknoloji ile değişen max kullanım sınır değerleri incelenmiş; yeni dezenfektanlar tartışılmıştır. Tarihsel gelişim içinde yapılmış bir çok çalışmanın sonuçları değerlendirilmiştir.

İçme Suyu Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Toksik Yapısına Bağlı Oluşabilecek Etkileri (C.J. Moudgal, J.C. Lipscomb, R.M. Bruce , 2000)Çalışma toksikolojik araştırmaları içermektedir. Bilinen 252 dezenfeksiyon yan ürünü için mutajenik çalışmalar fare türleri ve farklı cinsiyetler için yapılmıştır. Bu çalışmada TOPKAT modeli kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar birçok haloasetik asit grubunun karsinogenik olduğunu göstermiştir.

Haloasetik asitlerin Konsantrasyon Edilmesi ve İyon Kromatografisi İle Ayrılması (Corrado Sarzanini, Maria Concetta Bruzzoniti, Edoardo Mentasti, 1999)

Bu çalışmada beş haloasetik asit için reverse-osmoz iyon etkileşimleri ve iyon değiştirme mekanizmalarına dayalı farklı analitik tekniklerin geliştirilmesi ve karşılaştırılması hedeflenmiştir. Suppressörlü ve suppressörsüz sistemlerde UV dedeksiyonu ile iyon kromatografik analizleri yapılmıştır. Farklı kolon yapıları mobil faz parametreleri; pH ve sodyumklorürün karşılaştırılmalı olarak alıkonma zamanına etkileri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Monokloro asetik asit: Numune çözelti hazırlamada kullanıldı.

Dikloro asetik asit: Numune çözelti hazırlamada kullanıldı.

Trikloro asetik asit: Numune çözelti hazırlamada kullanıldı.

MTBE (Metiltersiyer Bütil Eter): Ekstraksiyonda kullanıldı.

Ftalik Asit: Hareketli faz hazırlamada kullanıldı.

Trihidroksimetilaminometan: Hareketli faz hazırlamada kullanıldı.

Asetonitril: Hareketli faz hazırlamada kullanıldı.

Bu çözültide kullanılan kimyasallar analitik kromatografik saflıktadır. MCAA, DCAA ve TCAA Merck' den sağlanmıştır. MTBE ,Fluka' dan sağlanmıştır.

İlk stok çözelti 10 g/L olacak şekilde MCAA, DCAA VE TCAA ' in stok çözülteleri hazırlanmış ve +4 ° C' da saklanmıştır. Diğer stok çözülteler pipetle birinci çözültiden alınarak hazırlanmıştır. Çözelti hazırlamada 8-10 µs/cm iletkenlikte reverse osmoz suyu kullanılmıştır.

Cam malzemeler temizleme çözültisinde 24 saat bekletilmiş daha sonra musluk suyu ve reverse osmoz suyu ile yıkanmış ve 105⁰ C ' 2 saat bekletilmiştir.

3.1.2.Kullanılan Cihazlar

HANNA instruments 8417 model pH metre

İyon Kromatografi Cihazı

LC 10AD *vp* model sıvı kromatografi (Shimadzu),DGU 10A *vp* model degasser (Shimadzu),CDD 6A model iletkenlik dedektörü (Shimadzu),

CTO 10A model kolon fırını (Shimadzu),

CR5A model integratör (Shimadzu),

Shim-Pack IC I-524 Amodel anyon kolonu (Shimadzu),

Shim-Pack IC G1 model koruyucu kolon (Shimadzu).

Tekmar-Dohrmann Apollo TOC Analizörü

Nova 60 model Spektrofotometre

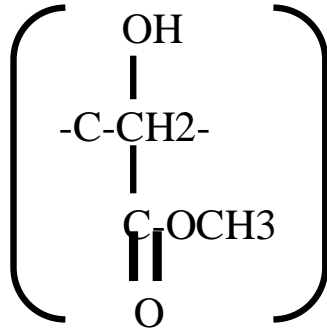
Testo 230 pH ölçüm cihazı

Testo 240 İletkenlik Ölçüm Cihazı

3.1.3. Kolon Yapısı

Kolon: IC I-524 A Kolon Dolgu Maddesi: PHM (polihidroksimetakrilat)

Şekil: 3.1 Fonksiyonel Grubu;Quarterner Amonyum Grubu



3.1.4 Kolon Tipi ve Özellikleri :

Tablo: 3.1.Kolon Tipi ve Özellikleri

Kolon tipi	Partikül boyutu Mikron	Gözenek boyutu Angstrom	Uygulanabilir max basınç (MPa)	Uygulanabilir akış hızı (mL/dk)	Uyg. Sıcak. drc-C	Kolon için hareketli faz
IC I-524A IC IA-G	12 12	200 200	<2.5 -			2.5mM Ftalik asit

Tablo: 3.2. Kolon Tipi ve Özellikleri

Kolon tipi	Tabaka sayısı (TPN/kolon)	Kolon boyutu	Uygulama alanları	Kullanıldığı sistem
<u>IC I-524A</u> IC IA-G	> 2,000 Ön kolon	4.6x100 4.6x 10	Anorganik anyonlar	Suppressörsüz IC sistem

3.2. Metod

3.2.1.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda çözünebilen bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler yapıda ise belli bir sıcaklıkta denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C1 ve C2 ise, bu konsantrasyonlar arasında;

$$C1.C2=K \text{ eşitliği vardır.} \quad (3.1)$$

- Orantı Katsayısı K ; Dağılım Katsayısı.
- C1 ; organik fazdaki konsantrasyonu,
- C2 ; su fazındaki konsantrasyonudur

3.2.2. MTBE ile Ekstraksiyon

200 mL ' lik sulu örnek hacmine uygun hacimde bir örnek için pH' sı 0,5 (%36- 38) ' lik derişik HCl ile ayarlanmıştır. Daha sonra sulu örneğe seri halinde iki kez 15 mL' lik MTBE eklenir. 250 mL' lik ayırma hunisinde ekstraksiyonu yapılır. En az 1 dk. Boyunca elde kuvvetlice çalkalanır. Organik kısım biriktirilir. 40 mL 'lik küçük bir şişede toplanır. Su içerisinde MTBE çözünürlüğüne bağlı olarak biriktirilen MTBE ekstraktı yaklaşık 14 mL kadardır. 10 mL MTBE ekstarktı 15 mL' lik tüpe pipet yardımıyla alınır.daha sonra MTBE içindeki MCAA, DCAA ve TCAA 1 mLreverse osmoz suyu ile iki kez yeniden ekstrakte edilir.

Su ekstraktı tek kullanımlık pipetlerle küçük bir şişede toplanır. 2 mL ekstrakt IC ve iletkenlik dedeksiyonu için hazır hale gelmiş olur.

3.2.3 IC Analiz Çalışmaları

LC 10AD *vp* model sıvı kromatografi , DGU 10A *vp* model degasser , CDD 6A model iletkenlik dedektörü , CTO 10A model kolon, CR5A model integratör , ile çalışılmıştır. Çalışmada Shim-Pack IC I-524 A model anyon kolonu kullanılmıştır.

IC ile çalışma Akış hızı 1,5 mL/dk akış hızında, 35 bar , Gain 1 μ s/cm, Range 1, 40⁰ C ‘ da sağlanmıştır. Asetonitrilsiz hareketli fazla (pH: 3,7) enjeksiyondan önce 1 saat dengeye ulaşma ve kolon şartlandırma sağlanmıştır.

3.2.4. Metot Geliştirme

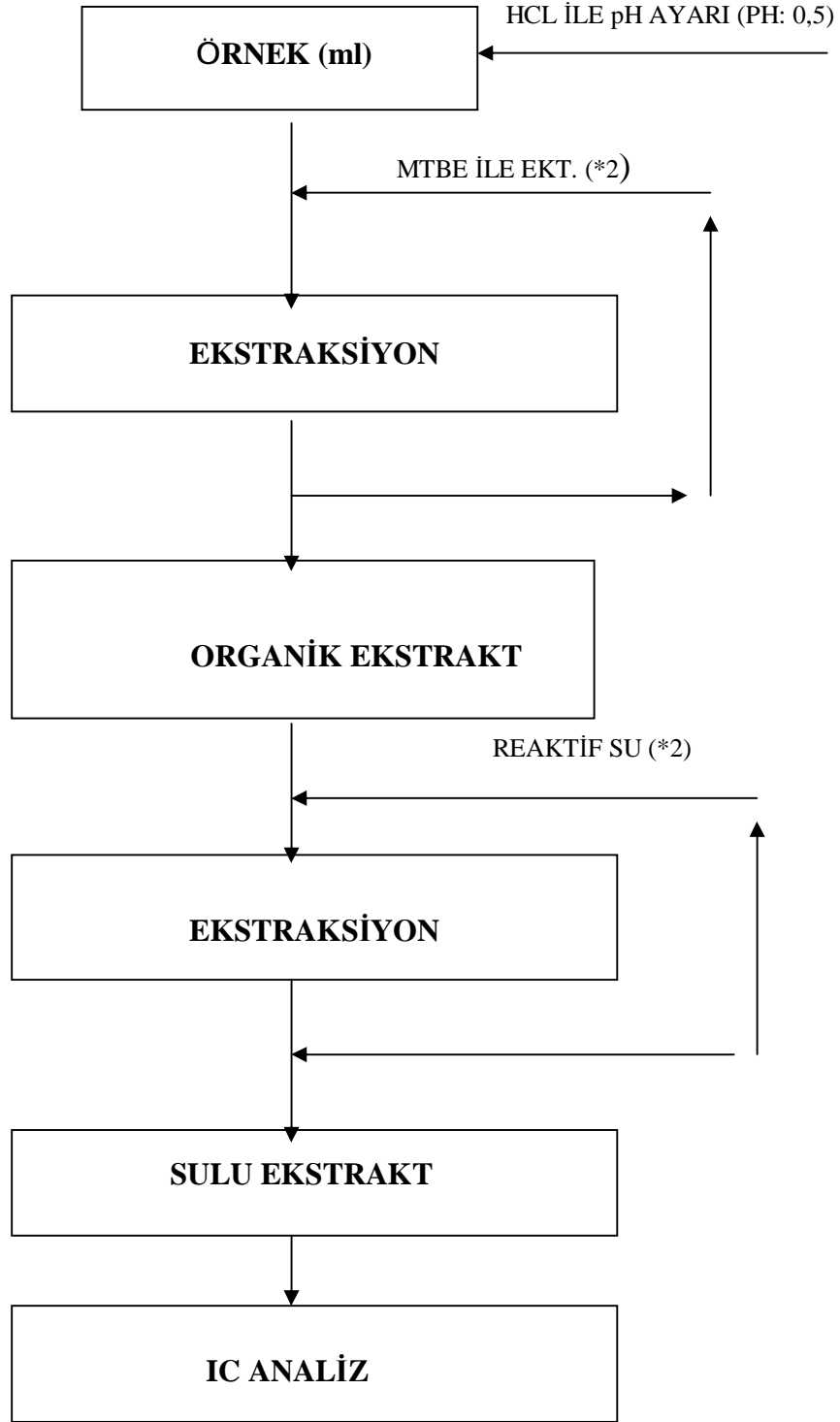
Oluşan pik girişimlerini önlemek amacıyla ph ayarlamada kullanılan sülfürik asit ve hidroklorik asit yerine diğer zayıf ve güçlü asitler sıra ile denenmiş ve oluşan pikler incelenmiştir. Asit iyonlarının alıkonma sürelerine göre en uygun asit iyonunun belirlenmesine çalışılmıştır.

MTBE’ nin sudaki çözünürlüğü çok büyük olduğu için 15 mL’ lik ekstraksiyonların sayısı arttırılmıştır.

Hazırlanan MCAA, DCAA, TCAA karışım çözeltileri stok çözeltileri 50 ppm, 10 ppm, 5ppm olarak enjekte edilmiştir. Enjeksiyonda MCAA ‘ in alıkonma zamanı 2,8 dk; DCAA 5,11 dk olarak gözlenmiştir. TCAA piki gözlenememiştir. Gain 0,1 μ s/cm; Range 2 ayarlanarak yapılan enjeksiyonda TCAA pikleri gözlenmiştir.

3.2.5. Yöntem

Tablo:3.3. Analiz Yöntemi



3.2.6. Hümik Madde Klorlama

DOC miktarı bilinen hümik madde çözeltisinden Reverse Osmoz sıyu ile seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanır. Hazırlanan çözeltilere fosfat tampon çözeltisi (110 g Na H₂PO₄ + 70 g KH₂PO₄ /L) eklenir .Hazırlanan çözeltilerde her 3 mg DOC içeren 100 mL lik çözelti için 6 mL fosfat tampon çözeltisi eklenir ve daha sonra 10 mg serbest klor olacak şekilde klorlanır. Klorlama işleminden sonra 48 saat bekletilir. 48 saat sonunda 41,4 mg Na₂SO₃ ile reaksiyon durdurulur.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Uygun Hareketli Fazın Belirlenmesi****4.1.1 pH: 4,0 Asetonitrilli Hareketli Faz ile Çalışma**

Bu çalışmada uygun hareketli fazın belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2,5 mM Ftalikanhidrit ve 2,4 mM'lık TRİS (trihidroksimetilaminometan) karışımına 40 ml asetonitril ilave edilmiş ve 50 ppm mono, di ve trikloroasetikasit karışımı IC ile piksel olarak gözlenmiştir. Hazırlanan hareketli faz pH değeri 4,0 olarak ölçülmüştür.

Alınan piklerde her üç kloroasetik asit yapısı gözlenmiştir. Bu çözeltilerden yola çıkarak farklı konsantrasyon aralıklarında hazırlanan mono, di ve trikloroasetik asit karışımını içeren seyreltik çözelti pikleri incelenmiştir. (Ek: 1)

Alınan pikler:

Pik:10000	50 ppm karışım çözelti
Pik:10002	10 ppm karışım çözelti
Pik:10003	100 ppm karışım çözelti
Pik:10004	5 ppm karışım çözelti

4.1.2. pH: 4,0 Astonitrilsiz Hareketli Faz ile Çalışma

Bu çalışmada uygun hareketli fazın belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2,5 mM Ftalikanhidrit ve 2,4 mM'lık TRİS (trihidroksimetilaminometan) karışımına asetonitril ilave edilmeden hareketli faz hazırlanmıştır. 50 ppm monokloroasetikasit, dikloroasetikasit ve tTrikloroasetikasit karışımı ve her bir kloroasetik yapısı için yine 50 ppm'lik çözeltiler IC ile pikleri incelenmiştir.

Hazırlanan hareketli faz pH değeri 4,0 olarak ölçülmüştür. Alınan piklerde her üç kloroasetik asit yapısı gözlenmiştir. (Ek:2)

Alınan pikler:

Pik:20000	50 ppm karışım çözelti
Pik:20002	50 ppm MCAA çözeltisi
Pik:20003	50 ppm DCAA çözeltisi
Pik:20004	50 ppm DCAA çözeltisi

4.1.3. pH 3,7 Asetonitrilli Hareketli Faz ile Çalışma

Bu çalışmada uygun hareketli fazın belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2,5 mM ftalikanhidrit ve 2,1 mM'lık TRİS (trihidroksimetilaminometan) karışımına 20 ml asetonitril ilave edilmiş ve 50 ppm monokloroasetikasit, dikloroasetikasit ve trikloroasetikasit karışımı IC ile piksel olarak gözlenmiştir. Hazırlanan hareketli faz pH değeri 3,7 olarak ölçülmüştür.

Alınan piklerde her üç kloroasetik asit yapısı gözlenmiştir. Hazırlanan mono, di ve trikloroasetik asit çözeltilerinin pikleri incelenmiştir. (Ek:3)

Alınan Pikler:

Pik:30000	Saf su
Pik:30001	50 ppm MCAA çözeltisi
Pik:30002	50 ppm DCAA çözeltisi
Pik:30003	50 ppm DCAA çözeltisi
Pik:30004	50 ppm karışım çözelti

4.1.4. pH 3,7 Asetonitrilsiz Hareketli Faz ile Çalışma

Bu çalışmada uygun hareketli fazın belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2,5 mM Ftalikanhidrit ve 2,1 mM'lık TRİS (trihidroksimetilaminometan) karışımına asetonitril ilave edilmeden hareketli faz hazırlanmıştır. 50 ppm

monokloroasetikasit, dikloroasetikasit ve trikloroasetikasit karışımı IC ile piksel olarak gözlenmiştir. Hazırlanan hareketli faz pH değeri 3,7 olarak ölçülmüştür.

Alınan piklerde her üç kloroasetik asit yapısı gözlenmiştir. Hazırlanan monokloroasetikasit, dikloroasetikasit ve trikloroasetikasit çözeltileri de ayrı ayrı piksel olarak incelenmiş; aynı zamanda da 10 ppm ve 5 ppm seyreltik karışım çözelti pikleri incelenmiştir. (Ek:4 - 6)

Alınan Pikler:

Pik:40000	50 ppm MCAA çözeltisi
Pik:40001	50 ppm DCAA çözeltisi
Pik:40002	50 ppm TCAA çözeltisi
Pik:40003	10 ppm karışım çözelti
Pik:40004	5 ppm karışım çözelti

4.2 Yüzme Havuzlarından ve İçme Suyu Kaynaklarından Numune Alma

Özellikle Akdeniz sahillerinde 30.000 m³ havuz suyunun olduğu ve bunların yarıdan fazlasının ise sıvı kloru, yaz sezonu boyunca havuz sularında yüksek miktarda serbest klor gözlenmesi amacıyla çok miktarda kullandıkları; araştırmalar neticesinde tespit edilmiştir. Sıvı kloru tercih etmeyen havuzlarda ise çeşitli markalarda granül klor kullanımı olduğu gözlenmiştir. Bu yüzme havuzlarının çoğu da yine sıvı klor ile haftalık ya da bazen daha sık periyotlarla sıvı klor ya da granül klorla şoklama yapmaktadır. Bu şoklamalar kritik noktada klorlama prensibine dayalı uygulamalardır. Granül klorla şoklama yapılan havuzlarda ise genelde %90 lık klorlar tercih edilmektedir. Yanlış bir uygulama olmasına rağmen şoklama için % 90 'lık klor kullanan bazı havuzlarda serbest klor seviyesinin 5 ppm' i aştığı gözlenmiştir. Bağlı klor miktarını düşürmek amacıyla yapılan havuz suyu şoklamaları yüzücüler için risk oluşturmaktadır.

Numuneler ticari ve özel yüzme havuzlarından ve farklı içme suyu kaynaklarından alınmıştır. Numune alımında ışık geçirmez özel cam şişeler

kullanılmıştır. Su alınır alınmaz Nova 60 Spektrofotometesi kullanılarak toplam klor (Cl_2 (f)+(b)) , serbest klor (Cl_2 (f)) ve bağlı klor (Cl_2 (b)) , değerleri ölçülmüştür. Yine aynı anda Testo 230 cihazı ile pH ve Testo 240 cihazı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. TOC (DOC) ölçümlerinin yapılması ve uygun ekstraksiyon prosedürü için ışısız ortamda ve +4 ° C da muhafaza edilmiştir. Numunelerin TOC miktarı ölçülmüş ve bu değerlere göre oluşturulması gereken standart hümik madde çözeltisinin TOC miktarının ne olacağına karar verilmiş ve uygun klorlama çalışmalarına başlanmıştır.

4.3.Standart Çözelti Hazırlama

4.3.1. Hümik Madde Standart Çözeltisi Hazırlama

200 ppm Hümik madde eklenen standart çözeltide 118.0877 ppm TOC miktarı tayin edilmiştir.

Eldeki örnek çözeltide TOC dağılım miktarlarına bakılarak 4 farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır.

- 1.Çözeltide; 12 ppm TOC
- 2.Çözeltide; 24 ppm TOC
- 3.Çözeltide; 36. ppm TOC
- 4.Çözeltide; 84 ppm TOC

4.3.2. Klorlu Hümik Madde Standart Çözeltisi Hazırlama

118 ppm TOC içeren standart çözeltide klorlama işleminin yapılması için çalışmalar yapılmış; bu çalışmalar yapılırken toplam klor, serbest klor ve bağlı klor miktarındaki değişimler spektrofotometrik yöntemle takip edilerek en uygun klorlama yöntemi belirlenmiştir. Standart çözeltide bulunan toplam organik karbon

(TOC) miktarının tamamının çözünüş organik karbon (DOC) olduğu düşünülerek klorlama işlemleri için; 118 ppm TOC içeren birinci standart çözümden hazırlanan 11,8 ppm, 22.16 ppm, 35,4 ppm ve 82,6 ppm 'lık standartlar kullanılmıştır.

Klorlama çalışmalarında sıvı sodyum hipoklorit çözeltisi , % 60 lık granül klor ve % 90 'lık granül klorların kullanımı denenmiştir. Klorlamada, piyasada mevcut üç farklı markadan, havuz sularının şartlandırılmasında kullanılmakta olan ve ticari ambalajlarında % 60 lık ve % 90 lık olduğu belirtilen ambalajlardan alınan granül klorlar kullanılmıştır.

Ülkemizde içme ve havuz suyu dezenfeksiyonunda çoğunlukla çamaşır suyu olarak bilinen sıvı klor yani sodyum hipoklorit çözeltisinin tercih edildiği düşünülerek klorlama işleminde öncelikle sıvı klorla yapılacak çalışmalara yer verilmiştir.

30 mg/L DOC içeren hümik madde çözeltisi hazırlanarak sıvı klorla klorlanmıştır. Klorlamada 50 mL sıvı klor kullanılmış ve çözeltide 0,44 ppm serbest klor gözlenmiştir. 48 saat bekletilen numunede 0,37 ppm serbest klor okunmuştur.

Sıvı klorla yapılan çalışmalar doğrusal sonuçlar vermediğinden granül klorla çalışmalara devam edilmiştir.

100 mL Reverse Osmoz suyuna 0,03 gr % 60 lık granül klor eklenmiş yarım saat karanlıkta bekletildikten sonra klor ölçümleri alınmıştır. Bu çözeltide okunan klor değerlerine göre 2,02 ppm serbest klor, 2,06 ppm toplam klor ve 0,04 ppm bağlı klor olduğu gözlenmiştir.

4.3.3. Klorlu Hümik Madde Standart Çözümlerinin IC Analizi

Klorlama çözümlerinin belirlenmesinden sonra hümik madde standart çözümleri klorlanmış ve ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Yönteme uygun olarak 4 farklı konsantrasyonda DOC ve klor içeren hümik madde çözümleri pH< 0,5 ' e HCl ile ayarlanmıştır. MTBE ile 2 kez ekstrakte edilmiş ve IC ' cihazına enjekte edilmiştir. Gözlenen piklerde SO₄⁻² pikleri DBP' s piklerinin gözlenmesine engel olmuştur. Pik girişimlerinin önlenmesi için farklı asit iyonları kullanılarak pH düşürülmüş ve minimum asit iyon konsantrasyonlarında ekstraksiyon yöntemi

uygulanmış ve numunelerin enjeksiyonu tekrarlanmıştır. Tekrarlanan enjeksiyon çalışmaları sonucundaki pik verileri incelenmiş ve yorumlanmıştır. Suppressorsuz dedeksiyonlu IC ile yapılan çalışmalar pik girişimleri ile sonuçlanmıştır.

Oluşan asit iyon piklerinin alıkonma süreleri incelenmiş ve asit iyonlarının girişiminin önlenmesi için farklı yöntemler denenmiştir. Asit iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması için çalışılmış ancak MCAA, DCAA ve TCAA piklerinin oluşumunda sağlıklı sonuçlar alınamamıştır.

Tablo 4.1. Su Numunelerinde ve Hümik Madde Çözeltisinde TOC Ölçümleri

Numune	Ortalama ppm C	Standart Sapma
Hilton SA	82,1846	2,9743
Başkent Özel Okulu	33,2715	4,4598
ÇukuroavaÜni.	16,7339	0,4498
Atatürk Y.Havuzu	11,3608	0,8409
Flamingo 4 Sitesi Y.Havuzu	92.3689	2,9796
Oktar Kardelen Sitesi Y. Havuzu	94,3215	2,9896
Çatalan Barajı İçme Suyu	9,9521	1,5172
Musluk Suyu	15,7040	0,4856
Artezien Kuyu Suyu	10,6615	1,1457
Şişelenmiş İçme Suyu	9,7654	1,4258
Hümik Madde Çözeltisi	118,0877	2,0376

Tablo: 4.2. Su Numunelerinde pH, İletkenlik ve Klor Ölçümleri

Su Numunesi	pH	İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	Toplam klor (f) + (b) (ppm)	Serbest klor (f) (ppm)	Bağlı klor (b) (ppm)
Hilton SA	7,14	496	0,54	0,44	0,10
Başkent Özel Okulu	7,24	541	0,32		0,24
ÇukuroavaÜni.	8,22	455	1,61	1,48	0,13
Atatürk Y.Havuzu	7,45	540	2,39	2,27	0,12
Flamingo 4 Sitesi Y.Havuzu	7,56	834	4,22	3,12	1,10
Oktar Kardelen Sitesi Y. Havuzu	8,16	756	1,86	0,57	1,29
Çatalan Barajı İçme Suyu	7,26	568	0,05	0,05	-
Musluk Suyu	7,53	578	0,07	0,04	0,03
Artezyen Kuyu Suyu	8,24	956	0,06	0,06	-
Şişelenmiş İçme Suyu	6,82	316	Gözlenmedi	Gözlenmedi	Gözlenmedi

5.1. Suppressorsuz Dedeksiyonlu IC Analiz ile DBP' s Tayininde Yöntem Geliştirme Çalışmaları

5.1.1. Model Bileşik Olarak Hümik Madde Kullanımı

Haloasetik asit bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve IC ile tayininden önce, model bileşik olarak TOC: 200 mg/L olacak şekilde hümik madde çözeltisi hazırlanarak klorlama işlemi yapıldı. Ancak klorlama sonucu haloasetik asitler

5.1.2. Farklı Kaynaklardan Su Numuneleri Alma

Yapılan çalışmalarda klorla dezenfeksiyon sonucu oluşan DBP' s in suppressorsuz dedeksiyonlu IC analizinin alınan farklı su örneklerinde gözlenebilmesi hedeflenmiştir. Numune alımında çok sayıda yüzme havuzu için ön araştırma yapılmış ve uygun numune kaynakları tespit edilmiştir. Araştırmalarda klorla şartlandırma yapan yüzme havuzlarının sıvı klor ve granül klor kullanımına, yüzme havuzu filtrasyon sistemine, kullanılan klorun menşesine, yüzücü sayısına, su karakterine havuz su kapasitesine bağlı olarak uygun numune sağlanacak yüzme havuzları tespit edilmiştir. Numune alma yüzücülerin en çok bulunduğu, hava koşullarının en sıcak olduğu zaman dilimlerinde gerçekleştirilmiştir. Yüzme havuzlarında yapılacak çalışmalar için alınan su örneklerinde sıvı klorla ve granül klorla şartlandırma sağlayan farklı kapasitede ve farklı kullanıcı sayısına sahip havuzlar seçilmiştir. Örnek zenginliği sağlanması amacıyla özel okul havuzu, otel havuzu , ticari havuz ve devlete ait havuzlardan su numunesi alınmıştır. İçme sularında yine baraj arıtma sistemi çıkışından, musluk suyundan, artezyen kuyu suyundan ve şişelenmiş içme suyundan numuneler alınarak örnek çeşitliliğinin sağlanması hedeflenmiştir. Böylece farklı su karakterleri için çalışmalar yapılabilecek ve yöntem geliştirme çalışmaları zenginleşecektir.

Numunelerin iletkenlik, pH, DOC, serbest ve bağlı klor değerleri ve numune şartlandırılmasında kullanılmış olan klorun yapısı, grnaül ya da toz klor olması suppressorsuz dedeksiyonlu IC analiz yönteminin geliştirilmesinde yorumlanmasında basamak oluşturacağı düşünülmüştür.

5.1.3. Ekstraksiyon ve Pik Girişimleri

Dezenfeksiyon yan ürünlerini (DBP's) yüksek miktarda içerdiği düşünülen seçilmiş örnekler çalışmalarda ön planda tutulmuştur. Yöntem uygulanmış ancak MCAA, DCAA, ve TCAA piklerinin alıkonma aralığında, asit iyonlarından kaynaklanan pik girişimlerin olduğu gözlenmiştir. Yöntemin geliştirilmesi amacıyla ; ekstraksiyonda pH < 0,5 ortamını sağlamak için önerilen HCl yerine farklı asitler kullanılmış ve piklerde oluşan girişimlerin önlenmesine çalışılmıştır.

Ekstraksiyon aşamasında kullanılan asit iyonlarından kaynaklanan girişimlerin farklı asit iyonlarıyla da tekrarlanmıştır. Asitlendirmede farklı asitlerle (H₃PO₄, HClO₄, HCl) yapılan pH düşürme çalışmaları neticesinde elde edilen piklerde de girişimlerin olduğu gözlenmiştir.

Ekstraksiyon işlemi su numunelerinin numunelerin normal pH değerlerinde ve asit iyon konsantrasyonu ve asit iyon karakterleri değiştirilerek tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmalarda ve elde edilen piklerin incelenmesi sonucunda pik girişimlerinin farklı asit iyonlarının minimum konsantrasyon aralığında olduğu halde enjeksiyon ortamında olması ile oluşacağı kesinleşmiştir. Ekstraksiyon yapılmadan numune IC cihazına direk enjekte edilmiş çalışmalar tekrarlanmış ve piklerde dezenfeksiyon yan ürünlerinin gözlenebilmesi hedeflenmiştir. Ektrakte edilmemiş su numunelerinde MCAA, DCAA ve TCAA pikleri gözlenememiştir.

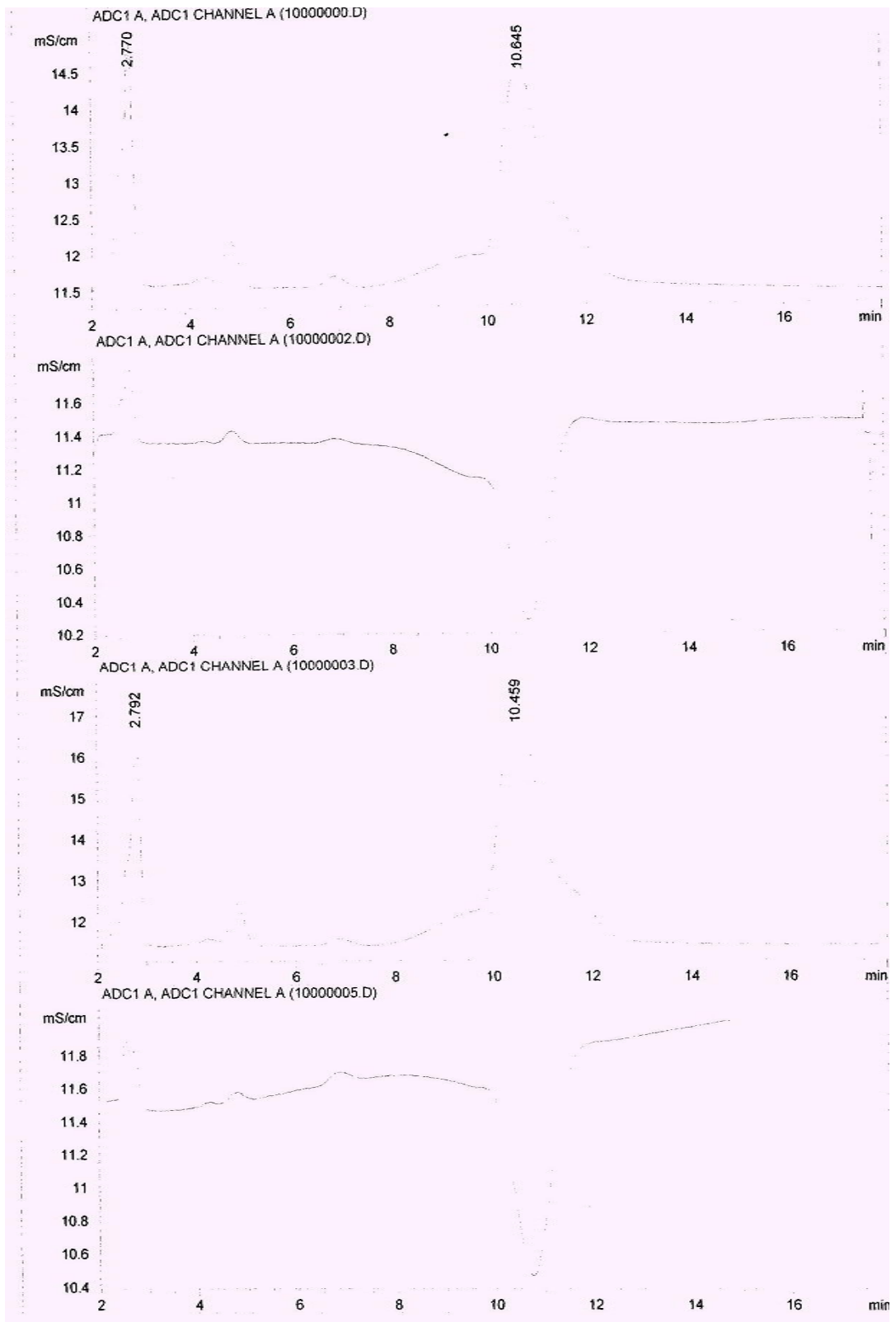
Standart çözeltilerde ve su numunelerinde mikrodalga fırın kullanılarak numunelerin kaynama noktasına ulaşmadan enjeksiyona hazırlanması için çalışılmıştır. Elde edilen piklerde sadece TCAA pikinin gözlenmesi sağlanmış ancak kabul edilebilir sınırlarda bulunmamıştır. Klorlu hümik madde standart çözeltilerde de önceden yapılan bu çalışmalarda aynı sonuçların alınmış olması nedeniyle pik girişimlerinde suppressorsuz dedeksiyonlu IC analizlerinin verimli sonuçlar vermeyeceğine karar verilmiştir. 5 ppm ' e kadar standart MCAA, DCAA ve TCAA piklerinin gözlenmiş olması su numunelerinde bulunan dezenfeksiyon yan ürünlerinin 5 ppm in altında olduğu yorumunu getirmiştir. Bu sonuçlar tanımlanabilir nicel değerler olamayacak kadar yüksek bulunmuştur.

Klorla dezenfeksiyon sonucu oluşan DBP' s ların tayininde ekstaksiyonsuz yapılan IC analizleri kabul edilebilir aralıklarda MCAA, DCAA ve TCAA tayini için uygulama alanına sahip değildir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki su dezenfeksiyonunda kullanılan klorlama yöntemlerinde sıvı ve granül klor kullanımına bağlı olarak oluşan DBP' s ların suppressorsuz dedeksiyonla IC analizi için yüksek seviyelerde dezenfeksiyon yan ürünü içeren standartlarda gözlenmesi pH < 0,5 ortamının sağlanması için uygulanan asit iyonlarının oluşacak iyon piklerini kapatması nedeniyle uygulama alanına sahip değildir.

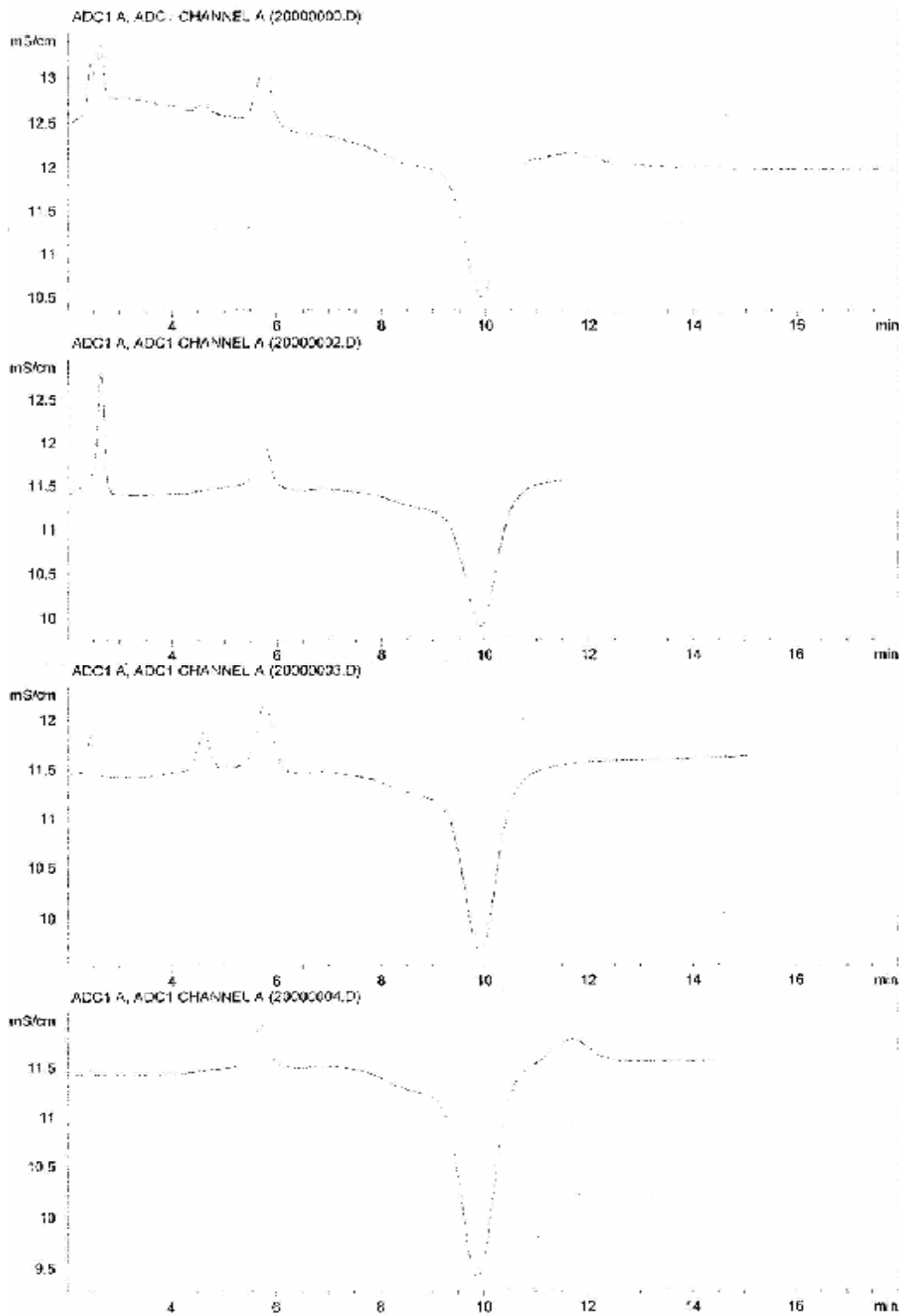
ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Adana’ da doğdum. İlköğretimi Yeşilevler İlkokulu, ortaöğretimi 24 Kasım Ortaokulu ve liseyi de Anadolu Ticaret Lisesin’de tamamladım. 1995 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ile lisans eğitimine başladım. 2000 yılı Ocak ayında mezun oldum. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programına başladım. Çalışma hayatına , yapmış olduğum tez çalışmasıyla da yakından ilgili bir sektörde başladım. Şu anda SGS, Oil& Gas Chemicals Laboratuvarında çalışmaktayım.

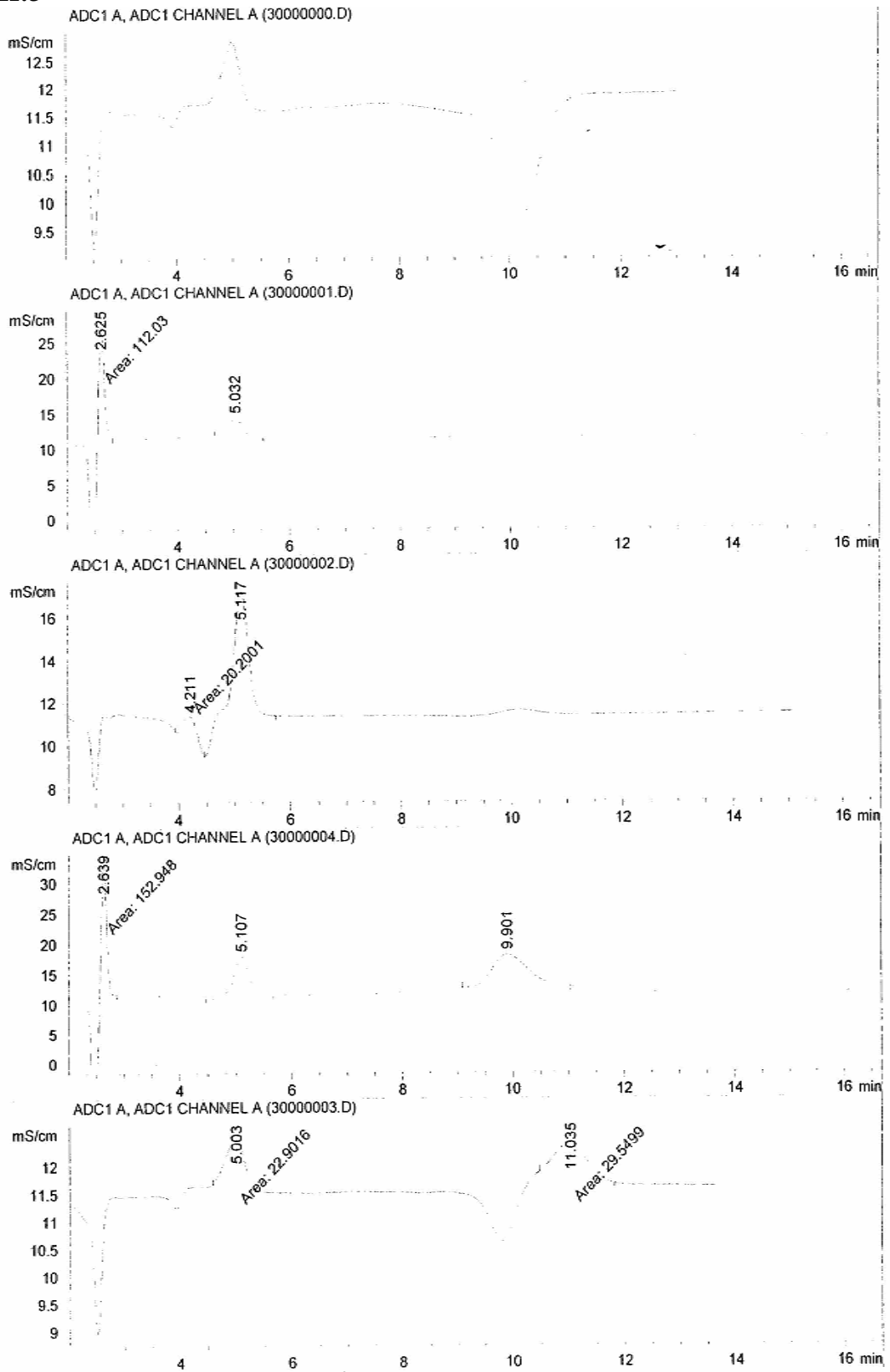
EK:1



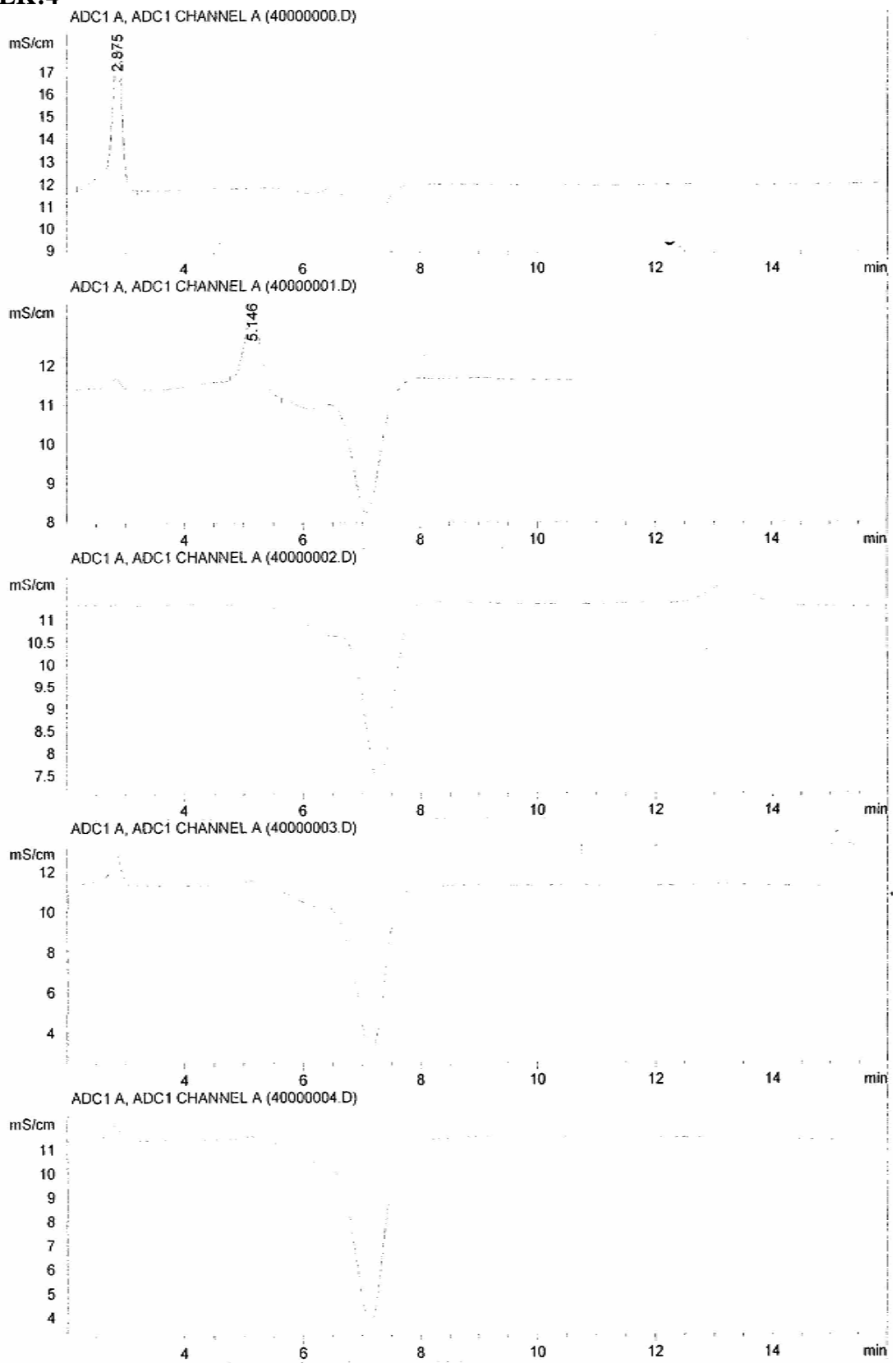
EK:2



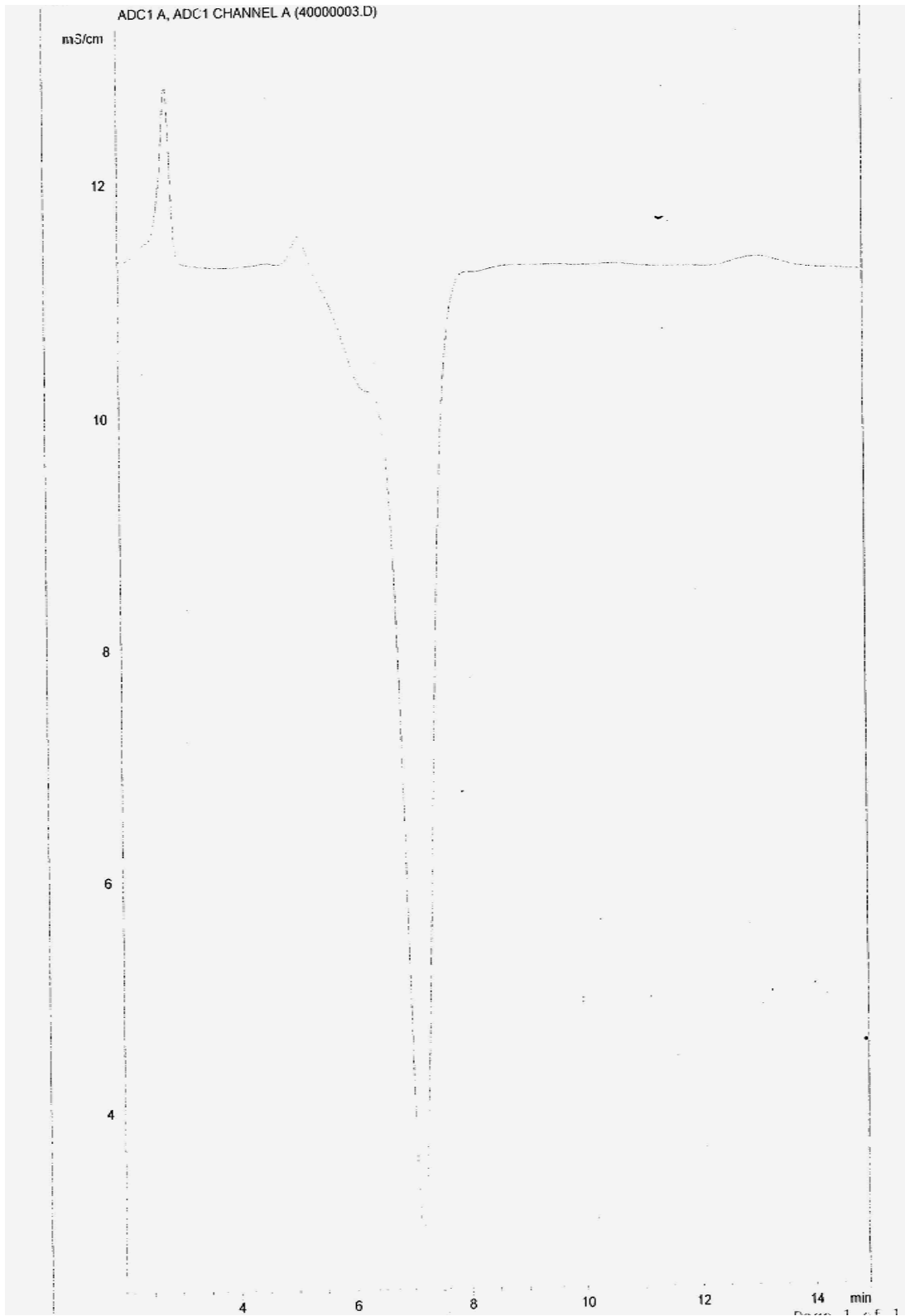
EK:3



EK:4



EK 5



EK:6

ADC1 A, ADC1 CHANNEL A (4U000004.U)

