

**YAĞMUR SULARINDA İNDİRGENMİŞ DEMİR (Fe+2)  
ÖLÇÜMÜ İÇİN OTOMATİK ANALİZ SİSTEMİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF AUTOMATIC REDUCED IRON, FE (II),  
DETECTION SYSTEM IN RAIN WATER**

**İLKİZ DURUKAN**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2007

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
(Prof. Dr. Rukiye Tıprıdamaz)

Üye (Danışman) :.....  
(Dr. Türkay Onacak)

Üye (Eş Danışman) :.....  
(Prof. Dr. A. Cemal Saydam)

Üye :.....  
(Prof. Dr. Gülen Güllü )

Üye :.....  
(Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Latifoğlu)

ONAY

Bu tez ...../...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../.....

Prof. Dr. Erdem YAZGAN  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

*Emel Boyacıoğlu'na...*

# YAĞMUR SULARINDA İNDİRGENMİŞ DEMİR (Fe+2) ÖLÇÜMÜ İÇİN OTOMATİK ANALİZ SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İlkiz DURUKAN

ÖZ

Sahra kaynaklı çöl tozlarının atmosferdeki taşınımı uzun zamandır bilinen bir olgudur. Sahra kuzey yarım küredeki en büyük kaynaktır. Sahra Çölü'nden kalkan tozlar atmosferde kilometrelerce yol alarak Avrupa, Asya, Okyanuslar, hatta kuzey kutubunda dahi görülmektedir.

Yapılan çalışmalar Sahra kaynaklı tozların, bulut içerisinde ve güneş ışığı varlığında, yapılarında bulunan demir (III) elementinin, kullanılabilen demir (II)'ye indirgendiği, daha sonra bu kullanılabilir demirin yağışla yeryüzüne ulaştığı kanıtlanmıştır.

Yürütülen bu tezin amacı, kullanılabilir demir içeren yağışların, geliştirilen basit ve maliyeti düşük bir otomatik analiz sistemiyle tespit edilmesidir. Cihaz ferrozinle asidik ortamda, renkli kompleks yapan indirgenmiş demirin spektrofotometrik ölçme temeline dayanmaktadır. Eser miktarlardaki indirgenmiş demir ölçümü spesifik dalga boyunda ışık üreten ve bu dalga boyu algılayıcıların ve uzun optik yol kullanılarak elde edilmiştir.

Laboratuvarımızda geliştirilen bu cihazla, 2007 bahar mevsiminde toz içeren yağışlardaki demir (II) miktarının ölçümü, otomatik olarak yapılmıştır

Çalışmalar sırasında Şubat ve Nisan aylarında yağın iki yağmurun analizi, laboratuvarında bulunan spektrofotometre ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; toz yoğunluğunun az ve güneş ışığı miktarının yetersiz olduğu Şubat ayında, yağmur suyu içerisindeki demir (II) miktarı yaklaşık 9 ppb olduğu görülmüştür. Yoğun toz geçişinin yaşandığı Nisan ayında, yeterli güneş ışığı varlığında ise yağmur suyundaki demir (II) miktarı, gün içerisinde, 11 ppb'den 36 ppb'ye kadar yükselmiştir.

Elde edilen sonuçlardan gör÷lmektedir ki; yeterli güneş ışığı varlığında Sahra Çölü'nden gelen tozlar, bulut içerisinde reaksiyona girerek demir (II)'yi ortaya çıkarmaktadır. Geliştirilen otomatik analiz sistemiyle, yağış toplanıp, otomatik olarak ölç÷l÷p, elde edilen sonuçlar cihazın hafızasında saklanacaktır.

**Anahtar kelimeler:** Sahra tozu, kullanılabilir demir, spektrofotometrik yöntem, otomatik analiz sistemi.

Danışman: Dr. Türkay Onacak, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eş Danışman: Prof. Dr. A. Cemal Saydam, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

# **DEVELOPMENT OF AUTOMATIC REDUCED IRON, FE (II), DETECTION SYSTEM IN RAIN WATER**

**İlkiz DURUKAN**

## **ABSTRACT**

Long range transport of dust in the atmosphere is a well known phenomenon. Sahara desert is the largest source of dust in northern hemisphere and known to effect America, Europe and Asia as well as oceans and even reaching over the North Pole

It has been shown that iron which is present in +3 oxidation state within the Saharan desert dust can produce reduced iron within the cloud droplet under the effect of solar radiation and enhances the wet precipitation events by reduced iron.

The purpose of this study is to design and construct low cost and simple and effective automatic instrument that can be used in the reduced iron in wet deposition. The instrument is based on the detection of reduced iron by forming a colored complex with ferrozine under acidic conditions and its spectrophotometric detection. Trace amounts of iron detection have been achieved by careful selection of specific light emitting and detection components as well as increasing the optic path length. By the use of this system, the automatic measurement of the iron (II) in environmental samples has been achieved during 2007 spring dust transport events.

During the course of development stage the Fe(II) analysis of the rain events in February and April has been carried out with a spectrophotometer in the laboratory. It has been observed that the quantity of iron (II) is nearly 9 ppb in the rain of February when the solar light intensity is below the sufficient level. The quantity of iron (II) in April dust transport and associated rain event was initially measured as 11 ppb and during the course of the day due to increase in solar insolation has increased to 36 ppb.

Having seen this results it is obvious that; the dust traveling from Sahara Desert, is reacting inside the clouds in the exposition of the sun light and forming iron (II). Using the automatic analysis system, the rain will be gathered, analyzed automatically and the results will be stored in the memory of the system.

The results clearly show that desert origin dust does produce bioavailable iron within the cloud when the solar radiation is adequate. The automatic rain analysis system can automatically; collect, detect and store the results.

**Keywords:** Saharan dust, bioavailable iron, spectrophotometric method, automatic analysis system.

Advisor: Dr. Turkay Onacak, Hacettepe University, Department of Environmental Engineering, Environmental Engineering Section

Co-advisor: Prof. Dr. A. Cemal SAYDAM, Hacettepe University, Department of Environmental Engineering, Environmental Engineering Section

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından beri benden hoşgörü, anlayış ve desteğini esirgemeyen, değerli zamanlarını bana ayıran danışmanlarım Sn. Prof. Dr. Cemal Saydam ve Sn. Dr. Türkay Onacak'a,

Çalışmama zaman ayırdıkları için Sn. Prof. Dr. Rukiye Tıpırdamaz, Sn. Prof. Dr. Gülen Güllü ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Latifoğlu'na;

Tezimin hazırlanmasında, karşılaştığım her türlü sorunda yardım eden, zaman ayıran, destek olan değerli arkadaşlarım Abdullah Gözet, Ramin Ezzati ve Sertan Avcı'ya,

Araştırma görevlisi arkadaşlarım Hasan Koçyiğit, Ahmet Kılıç, Sibel Menteşe ve Devrim Bağla'ya,

Bugüne kadar sevgisini ve içtenliğini hep hissettiren arkadaşlarım Serenay Aytuna, Begüm Bozkırlı, Ceren Kunder, Pınar Yalçınkaya, Zeynep Bölükbaşı ve Alev Aybers'e;

Uzaktan olmasına rağmen varlığını her zaman yanımda hissettiğim, bana olan güveni ve sevgisiyle güçlü olmamı sağlayan Güneş Kaynak'a,

Yaşadığım her gün desteklerini hissettiğim, sevgi ve anlayışlarını bir an bile esirgemeyen aileme,

Hayatımın her alanında arkamda gücünü hissettiğim, bana sonsuz sevgi, anlayış ve sabır gösteren, her zaman destek olan, hep yanımda olan, varolma sebebim anneme sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

### Sayfa

OZ .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
EKLER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
1.GİRİŞ .....	1
2.GENEL BİLGİLER .....	3
2.1.Çöl Tozları .....	3
2.2. Demir Elementi .....	10
2.2.1. İnsan vücudunda demir .....	11
2.2.2.Demir eksikliği .....	13
2.3.Çöl Tozları ve Demir .....	13
2.4.Tozun Bulut İçerisindeki Hareketi .....	15
2.5. Spektrofotometrik Analiz Yöntemi .....	19
3. DENEYSEL YÖNTEM VE METOT .....	21
3.1. Demir (II) Analiz Yöntemi.....	21
3.2. Otomatik Analiz Sistemi .....	23
3.2.1. Yağmursuyu toplama bölümü .....	23
3.2.2. Otomatik filtre sistemi .....	27
3.2.3. Otomatik spektrofotometre sistemi .....	28
3.2.4. Otomatik analiz sisteminin donanımı .....	30
3.2.5. Otomatik analiz sisteminin programı .....	34
4. SONUÇLAR .....	37
4.1. Otomatik Analiz Sisteminin Tasarım Süreci .....	37
4.2. Analiz Sisteminin Kalibrasyon Süreci .....	42
4.3. Otomatik Analiz Sistemi İçin Dedeksiyon Limiti .....	63
5.GENEL SONUÇLAR.....	65
6.ÖNERİLER .....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Uydu fotoğraflarıyla toz taşınımına bir örnek.....	3
Şekil 2.2. Grönland'daki GISP2 buz karotu toz akısı bulgusu.....	5
Şekil 2.3. Grönland GISP2 buz karotu sıcaklık değişimi.....	6
Şekil 2.4. GISP2 buzulunda aynı zaman dilimleri içerisinde izlenen sıcaklık ve toz akısı değişimlerinin üst üste getirilmiş hali .....	7
Şekil 2.5. Güney kutbunda Vostok buzulundan alınan örneklerdeki, toz, nss Sülfat ve MSA değişimleri .....	8
Şekil 2.6. <i>Emiliana huxleyi</i> 'nin görüntüsü.....	9
Şekil 2.7. İnsan vücudunda bulunan alyuvarlar.....	11
Şekil 2.8. Hemoglobinin yapısı.. ..	12
Şekil 2.9. Uydu tarafından tespit edilmiş bir <i>Emiliana huxleyi</i> patlaması.....	14
Şekil 2.10. Işık şiddeti bir çözültüden geçerken azalır.....	19
Şekil 3.1. Örnek toplama ünitesinin fotoğrafı .....	24
Şekil 3.2. Otomatik analiz sisteminin tamamının fotoğrafı. ....	25
Şekil 3.3. Otomatik analiz sisteminin şematik gösterimi .....	26
Şekil 3.4. Otomatik filtre sisteminin fotoğrafı.....	28
Şekil 3.5. Otomatik filtre sisteminin şematik kesit görünümü.....	29
Şekil 3.6. Otomatik analiz sistemi kontrol kartının şematik çizimi.....	32
Şekil 3.7. Mikrodenetleyici programı iş akış şeması.....	35
Şekil 4.1. Geliştirilen ilk cihazın hücresinin fotoğrafı.....	38
Şekil 4.2. Geliştirilen uzun hücre yollu cam spektrofotometre.. ..	41
Şekil 4.3. Cihazla elde edilen kalibrasyon grafiği.. ..	44
Şekil 4.4. Laboratuvar spektrofotometresinden elde edilen kalibrasyon grafiği ...	44
Şekil 4.5. Elde edilen ikinci kalibrasyon grafiği. ....	46
Şekil 4.6. 5 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerlerin grafiksel gösterimi.....	48
Şekil 4.7. 10 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerlerin grafiksel gösterimi.....	49
Şekil 4.8. Uzun (1 metre) hücre ışık yollu spektrofotometreden elde edilen kalibrasyon grafiği. ....	51
Şekil 4.9. 20 cm ışık yollu spektrofotometre hücrelerinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	53
Şekil 4.10. 20 cm'lik spektrofotometre hücrelerinden ışık şiddetinin artırılması (3.5voltbeslemede) sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 4.11. 20 cm'lik spektrofotometre hücrelerinden ışık şiddetinin 3.2 volt besleme elde edilen kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 4.12. 28.Şubat.2007 günkü hava durumu.....	55
Şekil 4.13. 28.Şubat.2007 günkü toz durumu.....	56
Şekil 4.14. 05.Nisan.2007 günkü toz durumu.....	59
Şekil 4.15. Mikrodenetleyiciden elde edilen okuma sonuçlarına göre elde edilen kalibrasyon grafiği. . ....	61
Şekil 4.16. 28.Nisan.2007 günü yağın yağmurdaki demir (II) miktarının azalışı...62	
Şekil 4.17. Artan konsantrasyonlarla elde edilen kalibrasyon grafiği.....	63

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Işık şiddetleri, absorbe edilen renkler ve çözeltilerin renkleri arasındaki ilişki.....	22
Çizelge 4.1. Kalibrasyon için geliştirilen cihazdan alınan ilk sonuçlar.....	43
Çizelge 4.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için yapılan çalışmada laboratuardaki spektrofotometreden alınan sonuçlar .....	43
Çizelge 4.3. 5 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerler.....	47
Çizelge 4.4. 10 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerler.....	48
Çizelge 4.5. Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan denemede cihazdan okunan sonuçlar.....	51
Çizelge 4.6. Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan ikinci denemede cihazdan okunan sonuçlar.....	52
Çizelge 4.7. 28.Şubat.2007 günü toplanan yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçları .....	57
Çizelge 4.8. 05.Nisan.2007 günü toplanan yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçları .....	60
Çizelge 4.9. 28.Nisan.2007 günü yağın yağmur içerisindeki demir (II) miktarı.....	61
Çizelge 4.10. Otomatik analiz sisteminin dedeksiyon limitinin çıkarılması için, 10 ppb demir (II) içeren çözelti ile yapılan çalışma.....	64

## EKLER DİZİNİ

Sayfa

EK 1. Otomatik Analiz Sistemi Mikrodenetleyici Programı .....	74
EK 2. Dedeksiyon Limitini Bulmak için t – Dağılımı Değerleri .....	83

## SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Absorbans
c	Çözeltinin konsantrasyonu
DMS	Dimetilsülfid
DMSP	Dimetilsülfanopropiyonik asit
$\epsilon$	Sabit katsayı
HNLC	High Nutrient Low Chlorophyl
l	Çözeltinin kat ettiği ışık yolu
$\sigma$	Standart sapma
MDL	Dedeksiyon limiti
MSA	Metan sülfonik asit
N	Örnek sayısı
P	Çözeltiyi terk eden ışın demeti şiddeti
$P_0$	Çözeltiyeye giren ışın demeti şiddeti
T	Geçirgenlik
%T	Yüzde geçirgenlik
$t_{0,01}$	Hassasiyet derecesi
$X_i$	i sırasındaki değer
$\bar{X}$	Değerlerin aritmetik ortalaması

## 1. GİRİŞ

Çöl kökenli tozların atmosferik taşınımına girdiği ve uzun mesafelere taşındığı bilinen bir olgudur. Gelişen teknoloji bu toz taşınımının uydular aracılığı ile takibine olanak tanımaktadır. Modeller aracılığı ile bu tozların nereden kalkacağı, hangi yönler taşınacağı, kuru veya yaş halde yere nerelerde ve ne kadar ineceği hakkında ön fikir edinmek mümkün olmaktadır.

Yağmur sonrası araçların ve evlerdeki camların sarı renkte bir toprak tabakası ile kaplanmasının arkasındaki neden de buna dayanmaktadır. Yoğun toz taşınımı sürecinde ise yağın yağmur çamur şeklinde yere inebilmekte ve toplum arasında “çamur yağdı” şeklinde yorumlanmaktadır. Meteoroloji yetkilileri ise, ancak bu dönemlerde tozun Sahra kaynaklı olduğu hakkında topluma bilgi vermektedir. Gerçekte ise güney yönlerden gelen her hava akımı ile Türkiye’ye belirli boyutlarda toz taşınmaktadır. Geline bu aşamada belirli kesimler toz taşınımının varlığı ve kaynağı hakkında dahi çelişkili bilgilere sahipken Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yapılan çalışmalar ile tozların tabiat ile etkileşimi konusunda önemli aşamalar kat edilmiştir.

Bu çalışmalar ile tozların buğdayın büyümesine, tozları *Spirulina* cinsi alg üzerine, belirli bakteriyolojik materyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir (Yılmaz, 2006).

Bu çalışmalarda temel olan yaklaşım çöl tozlarının atmosferik taşınım sürecinde bulut içerisinde güneş ışığının da yardımı ile geçirdiği bir dizi biyolojik ve fotokimyasal değişim sonucunda gündüz vakti yağın yağmurlar ile tabiata indirgenmiş veya kullanıma hazır demir sunması temeline dayanmaktadır. Kil mineralinin yapı taşı, demir elementidir. Demirin organizmalar tarafından kullanılabilmesi için +2 değerlikli halde bulunması şarttır. Çöl tozları atmosferde taşınırken, bakteri ve mantarların yardımıyla, yapılarında bulunan +3 değerlikli demir, bulut içerisinde, güneş ışığı varlığında +2 değerlikli hale dönüşmekte, yağmurla beraber yeryüzüne inip “berekatli yağış”ların oluşmasını sağlamaktadır.

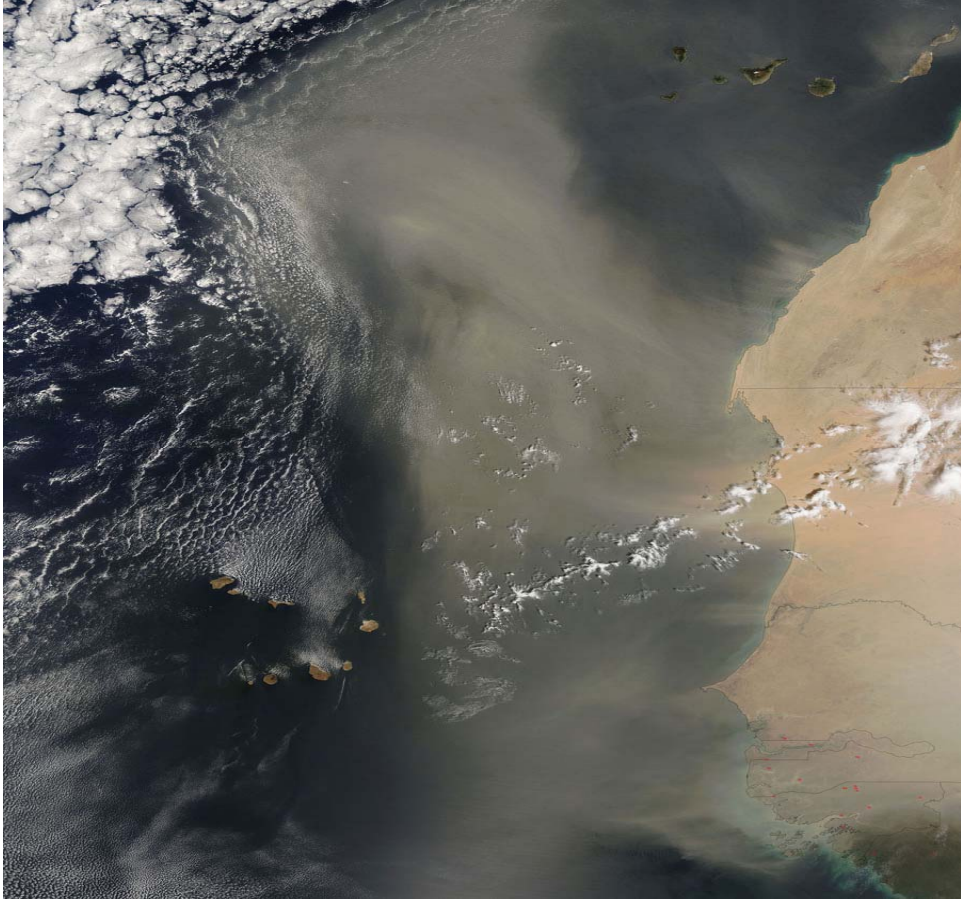
Bu çalışmada, geliştirilen basit ve maliyeti dūřuk bir spektrofotometre ile yağışların içerisindeki kullanılabilir demir içeriğinin gözlemlenmesi planlanmıştır. Bu tezin amacı yağmurla birlikte yeryüzüne inen ve organizmalar tarafından kullanılabilir halde bulunan demir (II) ölçümünün, geliştirilen tasarımı kolay ve maliyeti dūřuk bir cihazla, ölçümlerin otomatik olarak, sağlıklı bir şekilde yapılabileceğinin gösterilmesidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Çöl Tozları

Çöl kökenli tozların atmosferik taşınımına girdiği ve 10 mikrondan ufak parçacıkların binlerce kilometre uzaklara taşındığı bilinmektedir (Şekil 2.1). Sahra ölü dünyadaki diğer çöllere göre çok daha fazla uçucu toz üretir ve iklimsel prosesler, besin zincirleri, toprak oluşumu ve sediman döngülerinde önemli rol oynar (Goudie and Middleton, 2001). Sahra ölü, atmosfer için en verimli toz üreticisi ve dağıtıcısıdır (Coude – Gausson, 1991).

Sahra ölü, geçmişte ve şu anda olduğu gibi, muhtemelen gelecekte de en önemli toz sağlayıcı olacaktır (Yaloon, 1997). Yayılırken, üzerinden geçtiği toprakları da önemli oranda etkilemektedir (Simonson, 1995).



Şekil 2.1. Uydu fotoğraflarıyla toz taşınımına bir örnek.

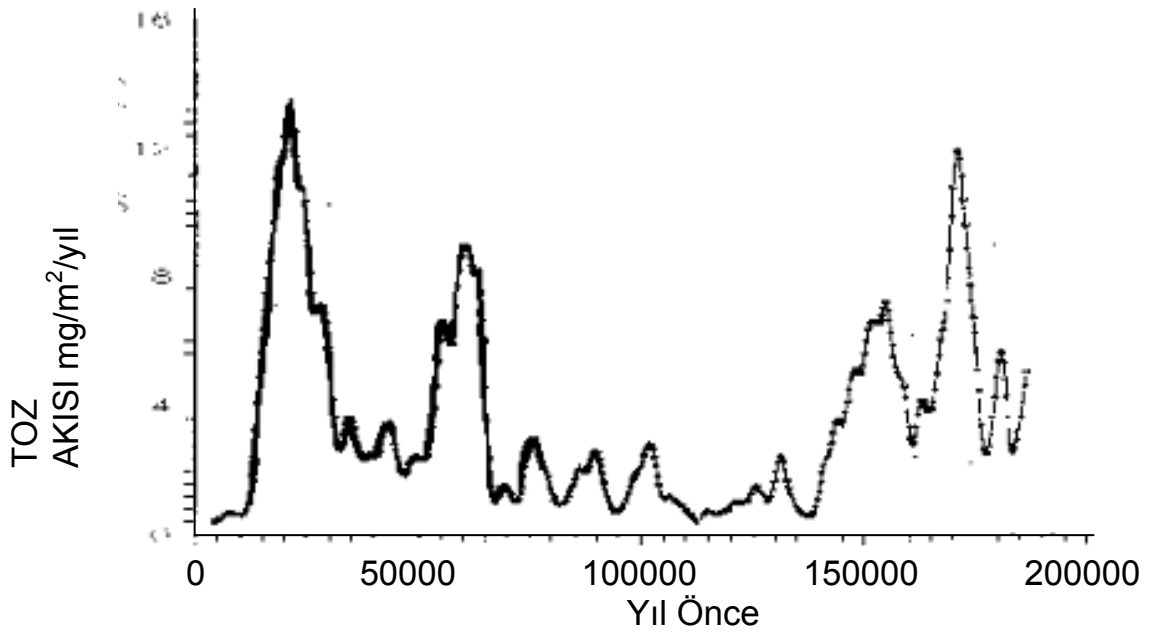


Grönland adasında ve Antarktika'da yapılan buzul örneklemelerinden de tozların özellikle buzul çağları döneminde kutuplara kadar taşındığı ve kutup atmosferlerinin geçmişte yaşanan o dönemlerde zamanımıza oranla çok daha fazla tozlu olduğu bilinmektedir. Yapılan araştırmalarda geçmişte dünyanın çok daha sıcak ve çok daha soğuk dönemler geçirdiği kanıtlanmıştır. Bunun için de buzullar kullanılmıştır. Jeolojik geçmişte olan iklim değişikliklerinin en güzel kalıntıları buzulların yerkürede bozulmadan saklanabildiği yerlerden Grönland ve Antarktika'dan alınan buzul örneklerinde görülmektedir (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Bonasoni ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2003), Alp Dağları'nın en yüksek zirvesi olan Mt. Cimone'da Sahra Çölü'nden gelen tozların etkileriyle karşılaştığı bahsedilmektedir.

İklim senaryolarını öne sürerken izlenmesi gereken en anlamlı yaklaşım geçmişte olan iklim değişikliği sürecinde neler olduğunu anlamak ve buna göre en mantıklı yaklaşımı ortaya sürebilmektir. Geçmişte olan iklim değişiklikleri hakkında en gerçekçi bilgilere buzullardan alınan karot örnekleri aracılığı ile ulaşılabilir. Bunun nedeni karın depolanması sürecinde olduğu andaki atmosferin izlerini de beraberinde depolayabilme özelliğine bağlanmaktadır. Zamanla yeni kar yağışı eski karın sıkışmasına ve buz tabakasının oluşmasına yol açmaktadır. Buzullardan alınan örneklerin çeşitli parametreleri incelenerek buzulun yaşı, depolandığı andaki ortam sıcaklığı, askıda katı madde içeriği hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu parametrelerin analizi ile atmosferik toz ile sıcaklık arasında ters bir bağlantı olduğu ve bu dönemde atmosferde denizdeki alg patlamalarından geldiği bilinen MSA (metan sülfonik asit) ve bunun oksidasyonu sonucunda oluşan sülfatın çıktığı bilinmektedir (Legrand et al., 1991).

Cemal Saydam (2005, kişisel görüşme) tarafından yapılandırılan grafiklere (Şekil 2.2) göre kutupların geçmişte zamanımıza göre çok daha fazla tozlu zaman dilimleri geçirdiği anlaşılmaktadır.

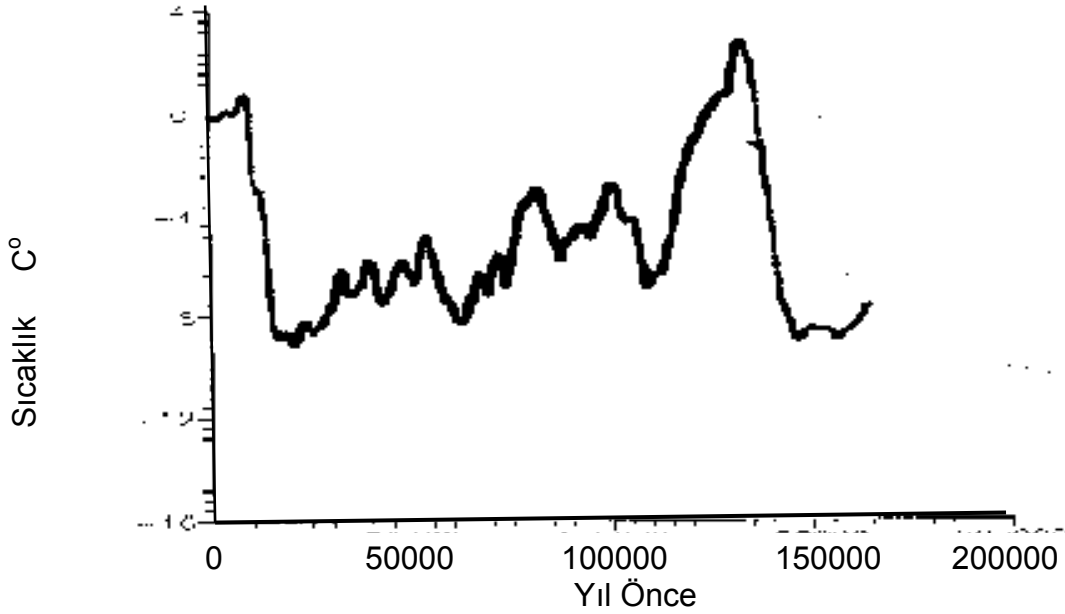


Şekil 2.2. Grönland'daki GISP2 buz karotu toz akısı bulgusu. [http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/antarctica/vostok/vostok\\_dust.html](http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/antarctica/vostok/vostok_dust.html)

Şekil 2.2.'den de görülebileceği gibi, zaman zaman sahra tozunun sadece yerel olabileceği veya yakın çevrelere taşınabileceği hakkında ileri sürülen görüşlerin de gerçeklerle bağdaşmadığını göstermektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere tozun atmosferik taşınımı son 200,000 seneden bu yana var olan ve kimi zaman olağan üstü artan ve kutuplarda dahi derin izler bırakan bir tabiat olayıdır. Burada dikkat edilmesi gereken husus ölçümü yapılan bu tozların veya burada gösterildiği gibi toz akısı olarak verilen olayın kaynağının kutuplardan çok daha uzak ekvatora yakın yerlerde yer alan çöl alanları olduğudur (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Yine aynı buzul örneklerindeki sıcaklık değişimine Şekil 2.3.'e bakıldığında yerkürenin geçmişte günümüze göreceli olarak daha sıcak ve daha soğuk zaman dilimleri geçirdiği görülebilir. Bir başka deyişle yerküre geçmişte de endüstriyel kirlenmenin veya sera gazlarının endüstri kaynaklı olmadığı dönemlerde dahi günümüze göre daha sıcak veya çok daha soğuk zaman dilimleri geçirmiştir. Bu grafikler birlikte değerlendirildiğinde ise, toz ve sıcaklık arasında ters bir orantı olduğu gözlemlenmiştir. Yani, atmosferdeki toz

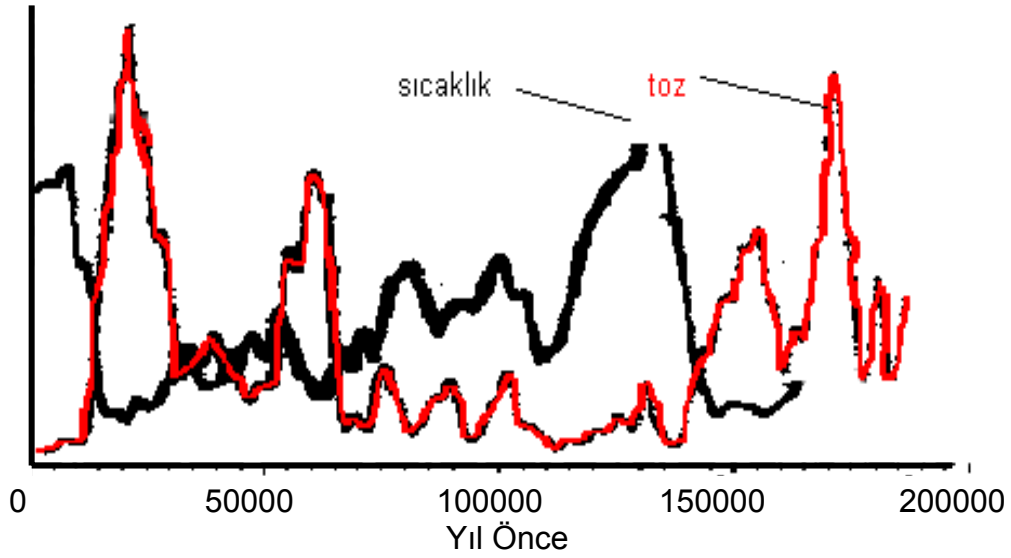
miktarının fazla olduğu zamanlar, sıcaklıkta azalma gözlemlenmiştir (Saydam, kişisel görüşme, 2005).



Şekil 2.3. Grönland GISP2 buz karotu sıcaklık değişimi. (<http://hurricane.ncdc.noaa.gov/pls/paleo/ftpsearch.general>)

Aynı bölgeden alınan bu örneklerdeki toz ve sıcaklık değişimlerini tek bir grafik üzerinde birleştiren (Şekil 2.4); buzul örneklerindeki toz miktarının arttığı dönemlerde yerkürenin ortalama sıcaklığın azaldığı veya toz miktarı azaldıkça yerkürenin ortalama sıcaklığının da arttığı görülmektedir. Aslında, tozların çöllerden kaynaklandığı düşünülürse, tam ters bir ilişki beklemek doğal olur. Bir başka deyişle günümüzdeki gibi ortalama sıcaklığın arttığı bir dönemde, veya ileriye dönük tahminlerin yapıldığı ve ortalama sıcaklığın artması ile çöl alanlarının genişleyeceği, yağışların azalacağı ve dolayısıyla kutuplara kadar ulaşabilecek atmosferik tozların artmasını beklemek mümkündür. Oysa ki, geçmişteki bilgiler tam ters bir yönü göstermektedir; tozların artmaya başlaması ile yerkabuğunun sıcaklığının azalmaktadır (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Bu aşama başka bir önerinin doğmasına neden olmuştur. Tozların fazlaşması atmosferde Rayleigh ve Mie yansıma faktörünü artırabilir ve sadece bu nedenle, tozların fazlaşması ile iklim değişikliği arasında bir bağ olduğu öne sürülebilir (Winckler and Fischer, 2006).



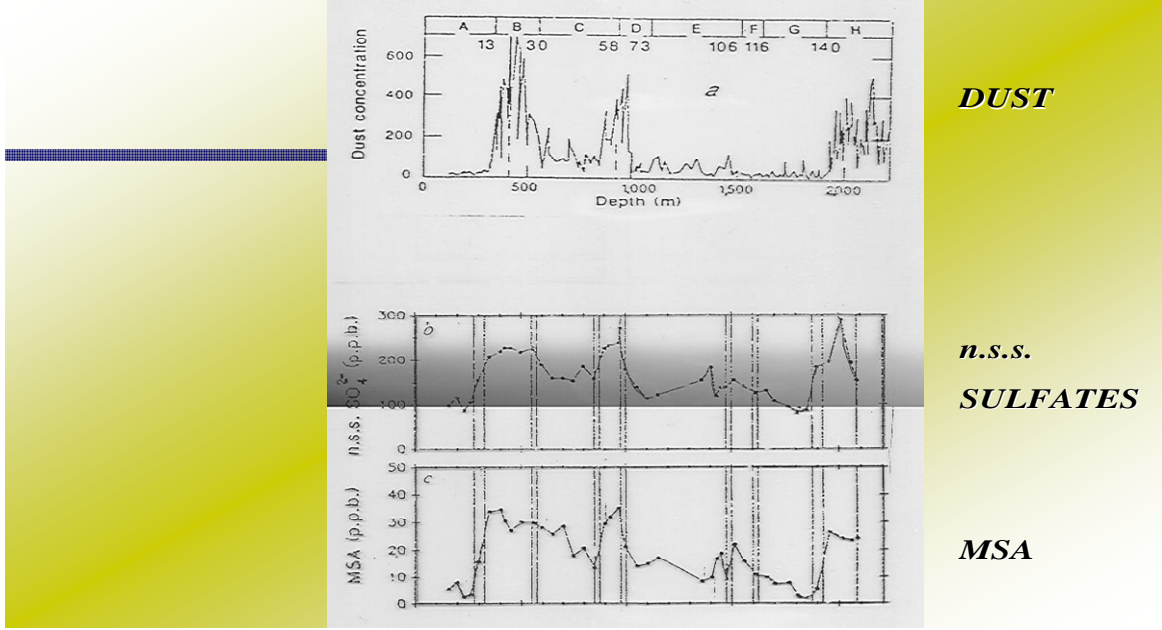
Şekil 2.4. GISP2 buzulunda aynı zaman dilimleri içerisinde izlenen sıcaklık ve toz akısı değişimlerinin üst üste getirilmiş hali (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Koçak (2004), (<http://www3.itu.edu.tr/~kkocak/optik.htm>) güneş ışığının çok sayıdaki atmosferik parçacık tarafından saçılması bazen alışılmadık görüntülerin ortaya çıkmasına neden olabileceğini belirtmektedir. Eğer volkanik kül, toz, duman, parçacıklar ve kirleticiler üniform bir büyüklükte ise güneş ışığını seçici olarak saçabilirler. Böyle bir durumda, öğle vaktinde bile güneş turuncu, yeşil ve hatta mavi renkte görünebilir. Örneğin; güneşin mavi renkte görünebilmesi için asılı parçacıkların büyüklüğünün, görünür ışığın dalga boyuna yakın olması gerekir. Bu koşullar altında gerçekleşen saçılma *Mie saçılması* olarak adlandırılır.

Koçak (2004)'a göre (<http://www3.itu.edu.tr/~kkocak/optik.htm>) bireysel hava moleküllerinin büyüklüğü, bulut damlacıklarından ve görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçüktür. Her bir O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> molekülü seçici saçıcıdır. Bu moleküller görünür ışığın kısa dalga boylarını, uzun dalga boylarına göre daha etkin olarak saçılmaya uğratırlar. Bu seçici saçılma olayı da *Rayleigh saçılması* olarak adlandırılır.

Winckler ve Fischer (2006) küresel tozların buzul çağını tetikleyip tetiklemediğini sorgulamışlardır. Ancak aynı buzul örneklerinde yapılan diğer bazı kimyasal analizler buzul örneklerinde Şekil 2.5.'te verildiği gibi tozun fazla olduğu

dönemlerde deniz tuzundan arındırılmış sülfatın ve aynı örneklerde metan sülfonik asit'in (MSA) de fazla olduğunu ortaya koymaktadır (Saydam, kişisel görüşme, 2005).



Şekil 2.5. Güney kutbunda Vostok buzulundan alınan örneklerdeki, toz, nss Sülfat ve MSA değişimleri. (Saydam, kişisel görüşme, 2005)

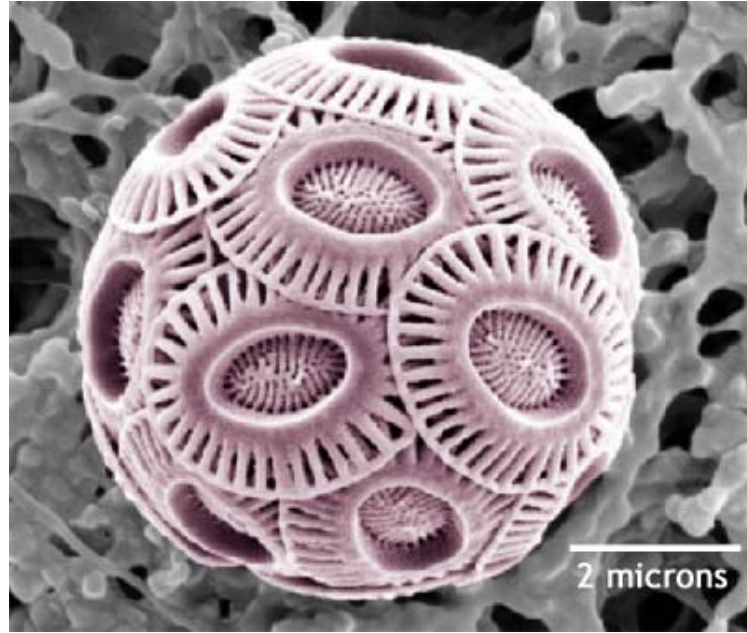
Buzullardan alınan verilerin yeniden derlenmesi ile ortaya daha değişik bir atmosferik yapı çıkmaktadır. Geçmişte yaşanan buzul dönemlerinde kutupların şimdiye göre çok daha tozlu olduğu bir gerçektir. Aynı zaman dilimi içerisinde atmosferde tozun yanı sıra sülfat ve beraberinde MSA'nın da fazla olması bize iklim değişiklikleri ile toz arasında bir ters bağlantı olduğunu ve bu iki parametrenin, sülfat ve MSA ile de bağlantılı olduğunu ortaya koymaktadır (Bennama, 2005).

Bundan binlerce sene öncesinde sülfatın tek kaynağı volkanik aktiviteler olacağı için iklim değişiklikleri ile volkanik aktiviteler arasında bir bağlantı kurulabilir. Ancak bu dönemde sülfatın yanı sıra MSA'nın varlığı bize başka bir olayın daha aynı dönemde aktif olduğunu göstermektedir. MSA'nın kaynağı sadece denizlerden kaynaklanmakta ve oluşan bir tür algin üretiminden kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle; denizlerde DMSP (dimetilsülfanopropiyonik asit) olarak üretilen bir kimyasal, atmosferde önce

DMS'e (dimetilsülfid) daha sonra MSA ya ve daha sonra da sülfata oksitlenmekte ve sülfat parçacığını üreterek sonlanmaktadır (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Bitkisel planktonlar karasal bitkilerin okyanuslardaki eşdeğerleridir. İçinde buldukları ortamın besin zincirinin temelini oluştururlar. Okyanuslarda bulunan bitkisel planktonlar deniz canlılarının, dolaylı ya da dolaysız olarak temel besin kaynaklarıdır. Bu bitkisel planktonlar arasında *Emiliana huxleyi*, fotosentez yapan ve okyanusların güneş gören üst tabakalarında yaşamını sürdüren bir canlıdır (Saydam, 2002).

Şekil 2.6'da da görüldüğü üzere, *Emiliana huxleyi*'in etrafında, kendisini saran kokkolitler bulunmaktadır (Saydam, 2002).



Şekil 2.6. *Emiliana huxleyi*'in görüntüsü.

Yapısı  $\text{CaCO}_3$ 'den oluşan bu kokkolitler hücrenin dış yüzeyini korumaktadırlar. *Emiliana huxleyi*, kokkolitler sayesinde bulutsuz günlerde uydular tarafından test edilebilmektedir (Saydam, 2000).

Kokkolitoforlar da diğer bitkisel planktonlarda olduğu gibi, üredikten sonra DMSP üretirler. Hatta, yapılan çalışmalarda *Emiliana huxleyi*'in DMSP

üretiminin diğer bitkisel planktonlara oranla daha fazla olduğu kanıtlanmıştır. DMSP, okyanus yüzeyinden atmosfere DMS gazı olarak çıkmaktadır. DMS, atmosferde oksitlendiğinde, MSA ara basamağından sonra sülfat partikülleri oluşturmaktadır. Sülfat partikülleri de bulut oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu da albedo etkisi nedeniyle dünyanın soğumasına neden olmaktadır. Buzul döneminde güney ve kuzey yarıkürede havadaki toz, sülfat ve MSA miktarlarının bugünkünden daha yüksek olduğu bilgisi ve konuyla ilgili bazı araştırmalar da, kokkolitoforların dünyanın soğumasına katkıda bulunduğunu ve küresel ısınmayla ilgili olduğunu ortaya koymaktadır (Saydam, 1996).

## 2.2. Demir Elementi

Demir, nükleer füzyon sonucu oluşan en kararlı element olduğu için, evrende ve tabii ki yerkürede bol bulunur. Yerkürenin tümü düşünüldüğünde en çok, sadece yerküre kabuğu düşünüldüğünde ise dördüncü bol elementtir. Yerküre kabuğunun yaklaşık % 5,09'unun demir ve  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  oranının 0,53 olduğu düşünülür. Çok düşük pH değerlerinde çok yüksek demir bulunabilir. Çünkü pH düştükçe demir (III)'ün çözünürlüğü artar (Çıngı, 2003).

Çıngı (2003)'ya göre(<http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makaleid=28>) demir oksitler, topraktaki metal oksitler arasında en çok bulunanıdır. Her türlü iklim koşulunda değişik yoğunluklarda bulunurlar. Bir kere oluştuktan sonra toprak koşullarındaki değişikliklere bağlı olarak, mineral yapıları, içerikleri ve dağılımları sürekli değişebilir. Mikroskobik ölçekteki demir oksit parçacıklarının kimyasal yapısı ve geniş yüzey alanı, bu parçacıkları etkili birer emici madde yapar. Bu sayede, silikat, fosfat, molibdat gibi inorganik anyonları, sitrat, fulvik ve humik asit gibi organik anyonları, ve bitki gelişiminde gerekli olan Al, Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr ve Ni gibi katyonları yapılarına alabilirler.

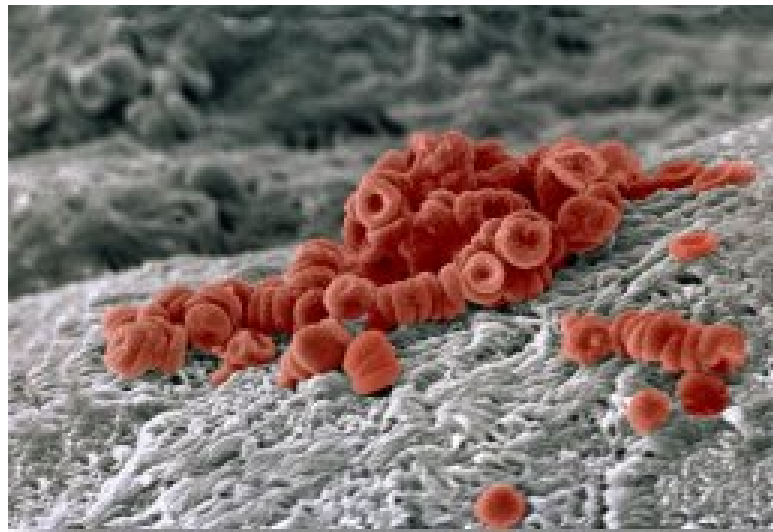
Çıngı (2003), demirin dünya kabuğunda en çok bulunan dördüncü element olduğunu söylemekle beraber, çoğu zaman bitkilerde demir eksikliği görüldüğünü de belirtmektedir. Demirin,  $Fe^{+3}$  (Ar 3d<sup>5</sup>); yani, ferrik ve  $Fe^{+2}$  (Ar 3d<sup>6</sup>); yani, ferrous olarak doğada iki farklı halde bulunduğunu söyleyen Çıngı (2003), oksijenin varlığında  $Fe^{+2}$  hızla suda çok az çözünen  $Fe^{+3}$  e dönüştüğünü

de belirtmektedir. Yani, atmosferimizde kimyasal olarak en kararlı formu, bitkiler için kullanılması en zor olanıdır.

### 2.2.1. İnsan vücudunda demir

Düzen Laboratuvarları internet sitesinden edinilen bilgilere göre, insan vücudunda toplam 4 gr kadar bulunmasına karşın, biyolojik yönden oldukça önemli ve eksikliğinde ciddi sorunlarına yol açan bir elementtir. Bu özelliği uzun yıllardır bilinmektedir. İnsan vücudunda demirin % 65 kadarı (=2,5 gr.) kandaki alyuvarlarda (=eritrosit) hemoglobin olarak bulunur. % 7 - 8 kadar da (=0.3 gr.) adalelerde myoglobin olarak ve katalaz, peroksidaz, gibi sitokrom enzim sistemlerinde aktif halde bulunur. Kalan diğer kısmı da (=1gr.) depo demirdir (<http://www.duzen.com.tr/index.aspx?ISLEM=MAKALEGOSTER&ID=11>).

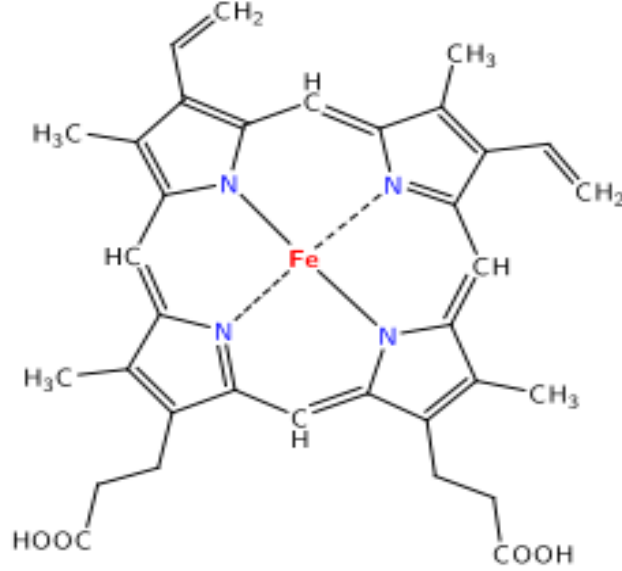
Beyin bazı kimyasalları demirin varlığında ya da yokluğunda kontrol edebilir. Bunun yanında demirin varlığı sindirim sistemine ve bağışıklık sistemine de etkiler. Demir bağışıklık sistemini güçlendirir. Bunların yanında demir çoğu enzim ve proteinin yapısında bulunur. Örneğin kas hücrelerinin oluşmasında rol alan enzimler demir içeriklidir. Bekli de en önemli özelliği olarak hemoglobin sentezinde rol oynar. Hemoglobin, kandaki alyuvarlarda (Şekil 2.7) bulunur ve tüm dokuların yaşaması için gerekli olan oksijeni taşıma işlemini gerçekleştirir (Akçalı, kişisel görüşme, 2004).



Şekil 2.7. İnsan vücudunda bulunan alyuvarlar.



Hemoglobinin yapısında demir, oksijenin tutulmasında görev alır (Şekil 2.8). Bu açıdan demir hemoglobin için önemlidir. Anemi, kansızlık (kırmızı kan hücrelerinin kanda yeteriz oluşu), hastalığının sebebi demir eksikliğidir (Akçalı, kişisel görüşme, 2004).



Şekil 2.8. Hemoglobinin yapısı. (kaynak: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hemoglobin>)

Oksijen, insan hayatı için ne kadar önemli ise oksijenin kullanılabilmesi içinde demir o kadar önemlidir. Demir dokuya oksijen taşınması ve böylece dokudaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

Genler, tabiattaki demiri yalnızca demir (II) oksidasyon halinde kullanmak için programlanmıştır. Doğadaki demir ise tümüyle demir (III) oksidasyon halindedir. Bu indirgenme olayını normal şartlar altında bakteriler birtakım enzimler aracılığıyla yapmaktadır. Ancak bu işlem enerji gereksinimi nedeniyle yavaş ama sürekli bir biçimde gerçekleşmektedir (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

İndirgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan demir (II), demir (III)'den daha iyi çözünür. Demir (II), demir (III)'den çok daha iyi absorplanır. Bu sayede organizmalar kullanılabilir demirden faydalanır. İnsan sağlığı açısından oldukça önemli olan kullanılabilir demir yokluğu, hayatı olumsuz yönde etkiler (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

### **2.2.2. Demir eksikliği**

Kan, içerdği hücreler ve maddelerle kalpten tüm organlara pompalanan ve organların oksijen ve besin maddesi ihtiyaçlarını karşılayan bir sıvıdır. Düzenli olarak alınan sıvı ve besin maddeleri kana geçerek organlara dağıtılır. Solunan havada bulunan oksijen akciğerlerden kana geçerek kalbe buradan da organlara ulaştırılır (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

Kanda oksijen taşıyan hücrelere alyuvarlar adı verilir ve bu hücreler en iyi şekilde işleyebilmeleri için düzenli olarak üretilmelidirler. Yaşlanan hücreler dalak tarafından devre dışı bırakılır ve kemik iliğinde yeni hücreler üretilerek kana verilir (<http://www.duzen.com.tr/index.aspx?ISLEM=MAKALEGOSTER&ID=11>).

Besinlerle alınan demir, sindirim sisteminden kana geçtiğinde bazı taşıyıcılar tarafından alınır ve alyuvarların yapım yeri olan kemik iliğine götürülür. İhtiyaç fazlası ise çeşitli organlarda depolanır. Günlük ihtiyaç, besinlerle karşılanamadığında bu depolardan faydalanılır. Demir depoları sonsuz bir kaynak değildir. Günlük alım yetersiz olduğunda veya ihtiyaç fazla olduğunda depolar tükenir ve alyuvarların üretimi aksamaya başlar (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

Üretim aksaması ilk başlarda vücudun aldığı çeşitli önlemlerle giderilmeye çalışılır. Önlemler yetersiz kaldığında "kansızlık" yani demir eksikliğine bağlı olarak alyuvarların yetersiz üretilmesinden kaynaklanan durum vücutta çeşitli belirtiler vermeye başlar (<http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>).

### **2.3. Çöl Tozları ve Demir**

Mantarlar varlıklarını toprakta, kuru halde, uzun zaman koruyabilme özelliğine sahiptirler. Tozlarla birlikte yeryüzünden kalkan mantarlar atmosferde bulut içindeki suyla temas haline geçtiklerinde kısa sürede aktif hale gelebilmektedirler. Toza yapışık demir okzalit yapan mantarlar, yeterli güneş ışığında tozun içerisindeki demir +3'ü demir +2'ye indirgerler. Bu da,

kullanılabilir demirin ortaya çıkması demektir. Bulut içerisinde demir (II) ile zenginleşen ortam, yağmurla yeryüzüne inmektedir. Gündüz inen bu yağmur deniz yüzeyinde *Emiliana huxleyi* oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan bu algler, 15 günlük yaşam sürelerinin ilk yarısında, hücre etkinlikleri sonucunda ortama DMSP yaymaktadırlar. Dış kabukları kalsiyum karbonattan oluşan bu algler, yaşam sürelerinin sonlarına doğru ortama fazla miktarda DMSP salgırlar. Yaşam süreleri denizin dibine batmalarıyla son bulur (Saydam, 1999). Şekil 2.9'da bir alg patlaması görülmektedir.

Okyanuslardaki *Emiliana huxleyi* miktarının dönem dönem fazlalaşmasıyla ilgili, Cemal Saydam tarafından yapılan çeşitli araştırmalar, bu patlamaların Sahra tozlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir. Sahra tozları, atmosferde ilerlerken bulutla birleşip güneş ışığı varlığında yağışla çökeldiği okyanus yüzeylerinde *Emiliana huxleyi* patlamaları oluşmaktadır (Saydam, kişisel görüşme, 2004).



Şekil 2.9. Uydu tarafından tespit edilmiş bir *Emiliana huxleyi* patlaması.

*Emiliana huxleyi*'in yaşamı 2 hafta sürmektedir. 1 haftadan sonra kokolitoforlar parçalanarak kokkolitlerini atarlar. Bu dönemde, gözlem yapan uydular gündüz, bulutsuz bir havada o bölgeden geçerse bu patlamaları tespit edebilirler (Saydam, 2000).

Yoğun toz taşınımının deniz ortamındaki etkilerinin incelenmesi de ayrı bir konu olmuştur. öllere komşu olan deniz ortamlarının bu tozlardan çok etkilenmesi kadar çöl kaynaklarından çok uzaklarda olan okyanus alanlarındaki alg patlamalarının oluşmamasına da bu tozların eksikliğinin neden olabileceği öne sürülmüştür. Bu olguyu ilk defa ortaya atan Martin ve Fitzwater (1988), Pasifik Okyanusu'nun açıklarında "High Nutrient Low Chlorophyl" (HNLC) olarak adlandırılan ve ortamda alg patlaması için gerekli olan besin tuzları ve bol ışık varken beklenen alg patlamasının oluşmamasını bu alanların karalardan uzak olmasına ve yeterli demir almamasına bağlamıştır. Ancak burada altı çizilmesi gereken konu demir analizlerinin özellikle demir (III)'e yoğunlaşmış olması, halbuki tabiattaki kullanılabilir demirin ise demir (II) oksidasyon halindeki demir olduğu olgusudur (Bennama, 2005).

Yukarıda bahsedilen ve okyanuslarda son senelerde yapılan deneylerde demir eksikliği nedeni ile alg patlamalarının oluşmamasını denerken denize +3 oksidasyon halindeki demir değil de indirgenmiş demir katılması ile sınıanmıştır. Bu gayet doğal bir olgudur; çünkü, demir tabiatta + 3 oksidasyon halinde bulunmasına rağmen kullanılabilir demir +2 oksidasyon halindeki demirdir (Bennama, 2005).

Günümüze kadar gerçekleştirilen deneylerde, denizlerdeki alg patlamalarının, denize yapay olarak eklenen demir ile tetiklenebildiğini ve alg patlamaları ile atmosferdeki karbondioksitin azaltılabileceğini göstermiştir. Burada dikkat edilmesi gereken konu, denize ilave edilen demirin demir (II) formunda olması gerçeğidir. Saydam ve Şenyuva (2002) da çöl kökenli tozların hangi şartlarda demir (II) üretebildiklerini göstermiştir.

#### **2.4. Tozun Bulut İçerisindeki Hareketi**

öllerde yapılan çalışmalar örnekleme ve ölçüm teknikleri nedeni ile doğal olarak hep toplam demir üzerinde yoğunlaşmış Saydam ve Şenyuva (2002) tarafından ileri sürülen hipotezde, hep bu açıdan değerlendirilmiş ve çöllerdeki toprakların demir içeriği fazla gibi yanlış bir varsayımla olaya yaklaşmıştır.

Halbuki; öne sürülen hipotez, çöllerdeki toprakların demir mineral içeriğinden çok, çöllerde bulunan bakteri ve mantarların ortamdaki kil minerali üzerindeki etkisini esas almakta ve bu olayın bulut içerisindeki evrimine bakarak ortaya çıkan indirgenmiş demir üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Çöl tozlarının, atmosferde taşınım sürecinde kuru olarak değil de bulut içerisine girdikten sonraki taşınımı süresince uğrayabileceği değişiklikler Saydam'ın (2005, kişisel görüşme) ilgisini çekmiş ve 1994 senesinden bu yana üzerinde uğraştığı konu ile ilgili olarak aşağıda detayları verilen temel yayını bilim dünyasına tanıtmıştır.

Demir minerali yer kabuğunun %5'ini oluşturmaktadır. Demir mineralinin içerdiği, hematit, geotit ve lepidokrosit olarak değişmektedir. Güneş ışığı ile bulut birleşince, bulut içinde hematit, geotit ve lepidokrositteki demir, +3 değerlikten +2 değerliğe indirgenmektedir. Bu reaksiyon, güneş ışınlarının şiddetine bağlı olarak gelişmektedir. Güneş ışınlarının şiddeti yüksek olduğu zamanlarda bu indirgenme reaksiyonu oluşmaktadır (Saydam, 2000).

Saydam (2000)'a göre, güneş enerjisinin yeterli olduğu dönemlerde hematit ve geotit içerisinde indirgenen demir, kristal yapısının dışına çıkamamakta, yüzeyde tutulmaktadır. Ama lepidokrosit, yapısından dolayı indirgenmiş demiri tutamamakta ve ortama salmaktadır. Sahra tozlarında, ya da genel anlamda çöl ortamında, lepidokrosit bol miktarda bulunmaktadır.

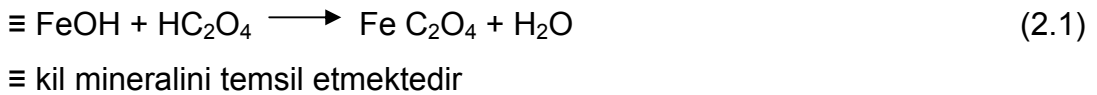
Lepidokrosit, demir mineralinin en deforme olmuş halidir. Yapısı lepidokrosit olan Sahra'dan kalkan tozların yeterli güneş enerjisi bulunan enlemlerde bulutla buluşması, demirin +3 değerlikten +2 değerliğe indirgenmesine neden olur (Saydam, 2000).

Yükseltgenme – indirgenme reaksiyonu bir türden diğerine elektronların aktarıldığı reaksiyondur. Kuvvetli elektron ilgisine sahip ve bu yüzden karşısındaki türden elektronları alma meyli olan maddelere yükseltgen denir. Karşısındakine kolayca elektron verebilen tür ise, indirgen olarak adlandırılır (Skoog et al., 1996).

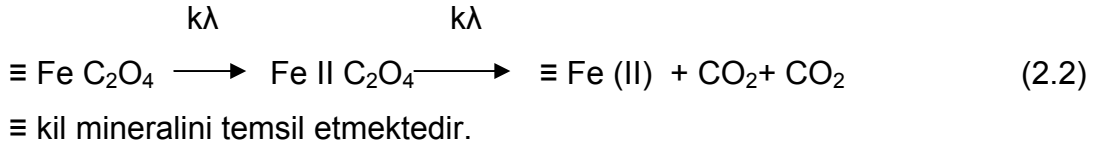
Saydam (2002), doğada demirin, +3 oksidasyon halinde bulunduğunu söylemektedir. Bu durumuyla doğadaki organizmalarca kullanılamaz. Demirin kullanılabilir formu demir +2 hale indirgenmiş halidir. Bu indirgenme reaksiyonu, normal koşullarda, doğada bakterilerce enzim süreçleri kullanılarak yapılır ve enerji gereksinimi nedeniyle ağır işleyen bir süreçtir. Ancak doğada bu indirgenme olayı devamlı olmaktadır. Demirin kullanılabilmesi için bu olayın gerçekleşmesi gerekmektedir.

Fakat +2 değerlikli demir kararlı bir bileşik değildir. Kısa bir zamanda demir +3'e yükseltgenir. Bu reaksiyon dakikalar içinde gerçekleşir (King et al., 1995). Yeterli güneş ışığında, bulut içerisinde gerçekleşen bu reaksiyon sonucu oluşan demir (II), yağış olduğu takdirde yeryüzüne iner.

Sahra tozu ile yapılan çalışmalarda görülmüştür ki; "Sahra Çölü, kendi okzalatinı, içerdiği mantarlar yardımıyla üretebilmektedir" (Saydam, kişisel görüşme, 2005). Saydam ve Şenyuva (2002) bunu deneylerle kanıtlamışlar ve çöl tozunun ısıtılmasından 15 dakika gibi kısa bir zaman sonra okzalatinı üretebildiği ve Eş. 2.1'i tetikleyebildiğini göstermişlerdir.



Okzalatinı üretmiş olan bakteri ve mantar atmosferik taşınım sürecinde aynı ortamda bulunan kil mineralinin yüzeyine bu nedenle yapışabilmekte ve kil mineralinin kristal yapısına girebilmektedir. Kil mineralinin yapı taşında bulunan demir ile demir okzalat yapmakta ve bundan sonraki taşınımına bu şekilde devam edebilmektedir. Aradan geçen bu süreçte, örneğin Sahra Çölü için, o dönemdeki meteorolojik olayın yönüne bağlı olarak kaynak noktasından daha kuzeye veya batıya bulut içerisinde taşınmış olan demir okzalat eğer yeterli güneş enerjisi ile buluşursa ligandan metale yük transferi yapmakta ve Eş. 2.2.'de gösterildiği gibi parçalanmaktadır (Saydam, kişisel görüşme, 2005).



Çöl tozları kendi okzalatinı üretebilmektedir. Okzalat, bu aşamada, mantarın kil mineraline yapışmasını sağlamaktadır. Güneş enerjisinin yeterli olduğu durumlarda da, yaşamı için gerekli olan demiri, kil ve lepidokrosit mineralinden demir (II) olarak almaktadır. Hematit ve geotit, daha kuvvetli kristal yapıları nedeniyle demiri açığa çıkaramamaktadırlar. Güneş enerjisiyle ortama demir (II) çıkaran bu reaksiyon sonunda karbondioksit de oluşmaktadır. Yapılan çalışmalarda da görülmüştür ki; bu olay, sadece Sahra kökenli tozlara özgü bir niteliktedir (Saydam, 2001).

Demir (II) konsantrasyonu çok yüksek olan bulutların gündüz denize inmeleri, o bölgedeki *Emiliana huxleyi*'nin çoğalmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, *Emiliana huxleyi*'nin atmosfere MSA çıkardığı kanıtlanmıştır. Ortama bırakılan MSA, atmosfere çıkmakta ve güneş ışığının da etkisiyle kısa zamanda sülfat parçacığına dönüşmektedir (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

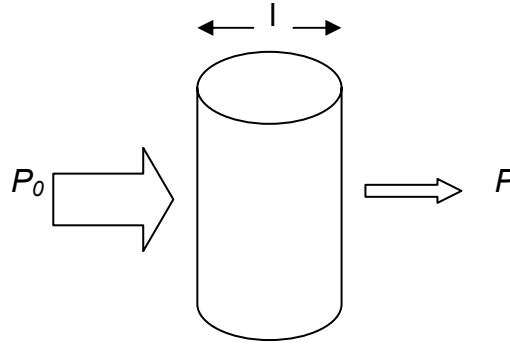
Sülfat atmosferdeki nemi çekerek bulut oluşumuna katkıda bulunur. Bilindiği üzere bulutlar atmosferde albedo etkisi yaratırlar. Güneşten gelen enerji, bulutlar nedeniyle yeryüzüne ulaşamaz ve geri yansır. Bu da yeryüzünün yeterince ısınamamasına neden olur. Bilinen en iyi bulut oluşturma çekirdeğinin de sülfat olduğu göze alınırsa, atmosferdeki sülfat miktarının artmasıyla bulut oluşumu da artar. Bunun sonucu olarak da yeryüzü ısınmaz (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

Özetle, çöl tozlarının bulut içerisinde Eş. 2.1. ve Eş. 2.2.'deki reaksiyonlar sonucunda bakteriyolojik yaşamı destekleyici tüm unsurları üretebileceklerini ileri sürmek olasıdır. Bir başka deyişle yararsız olarak adlandırılan çöl tozlarının bulut içerisindeki su ile teması sonrasında buluta yepyeni bir anlam katabilecekleri öne sürülebilir (Saydam, kişisel görüşme, 2005).

## 2.5. Spektrofotometrik Analiz Yöntemi

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, saydam veya şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. Absorpsiyonla ışın enerjisi, maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böylece ışın enerjisini absorplamış olan iyon, atom veya moleküller uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış bir atom veya molekül kısa sürede ışın enerjisini geri verip temel haline döner (Gündüz, 2004).

Şekil 2.10'da gösterildiği üzere, bir maddenin çözeltisinden bir ışın demeti geçirilirse, demette bulunan bazı ışınlar madde tarafından absorplanır ve demet çözeltiden, şiddetinden bir miktar kaybederek çıkar (Gündüz, 2004).



Şekil 2.10. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken azalır.

Çözeltiye,  $P_0$  şiddetinde giren ışın demeti çözeltiyi  $P$  şiddetinde terk eder. Bir başka deyişle, ışın demetinin şiddeti,  $P_0$ 'dan  $P$ 'ye düşmüş olur. Buna göre ışın demetinin çözeltiden geçme oranı  $P/P_0$  olur. Bu orana geçirgenlik (T) denir.

$$T = P/P_0 \quad (2.3)$$

Geçirgenlik daha çok yüzde geçirgenlik olarak ifade edilir.

$$\%T = (P/P_0) * 100 \quad (2.4)$$

Bir maddenin absorbansı ise A ile gösterilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$A = \log (P_0/P) \quad (2.5)$$



Eş. 2.3., Eş 2.4. ve Eş. 2.5. birleştirildiğinde ise Eş. 2.6.'ya ulaşılır:

$$A = -\log T = \log (P_0/P) \quad (2.6)$$

Bir molekülün kimyasal ve fiziksel özellikleri o moleküldeki atomlara, bağların çeşidine ve kuvvetine bağlıdır. Kimyasal reaksiyonların çok büyük bir bölümü çözelti içerisinde gerçekleşir (Tekin, 2003).

Molekülde ışığın absorpsiyonu ortamdaki etkileşimde bulunan türlere bağlıdır. Absorpsiyon şiddeti üzerine iki empirik formül geliştirilmiştir: Lambert yasası, absorplanan ışığın oranının kaynaktan bağımsız olduğunu göstermektedir. Beer yasası ise absorpsiyonun, molekül sayısı ile orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu iki yasadan Eş. 2.7. elde edilmiştir (Tekin, 2003).

$$\text{Log}(P_0/P) = A = \epsilon * C * l \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte  $P_0$  ve  $P$  sırasıyla, çözeltiliye giren ve çıkan ışık şiddetini göstermektedir.  $l$ , çözeltilinin kat ettiği ışık yolunu,  $c$  ise çözeltilinin konsantrasyonunu göstermektedir.  $\text{Log}_{10}(P_0/P)$ ;  $A$ , absorbans,  $\epsilon$  ise sabit katsayıdır (Tekin, 2003).

Beer – Lambert kanunu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Sabit katsayı  $\epsilon$ , verilen dalga boyu için sadece seyreltik çözeltilerde sabit kalmaktadır. Derişik çözeltiler için katsayı sabit kalmamakta, kırılma indeksine bağlı olarak değişmektedir (Tekin, 2003).

Konsatrasyonla absorbans arasındaki lineer bağlantıyı veren Beer – Lambert kanunu bazı temeller üzerine kurulmuştur: Kullanılan ışığın monokromatik olması gerekmektedir. Çözelti saydam ve homojen olmalıdır. Ayrıca çözeltide bulunan taneciklerin elektriksel olarak birbirlerini etkilememeleri gerekmektedir (Gündüz, 2004).

Beer – Lambert kanununa göre sıcaklık ve dalga boyu sabit kalmaktadır. Sıcaklığın değişmesi halinde, konsantrasyon, hacim ve kırılma indeksi de değişecektir (Tekin, 2003). Çözeltinin konsantrasyonunun değişmesi halinde ise absorpsiyon eğrisinde de değişiklikler gözlemlenecektir. Bu, çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimin değişmesiyle gerçekleşecektir (Skoog,1996).

### **3. DENEYSEL YÖNTEM VE METOD**

#### **3.1. Demir (II) Analiz Yöntemi**

Stokey, 1970 yılında, iki değerlikli demir ile ferrozinin menekşe mor renkte kararlı kompleksler oluşturduğunu gözlemiştir.

Ball ve Nordstorm tarafından 1993 yılında yapılan bir çalışmada çözünmüş demir konsantrasyonunun, ferrozin ajanı kullanılarak tespit edilmesinin daha güvenilir, hassas ve kullanışlı olacağı görülmüştür (Ball et al., 1999).

Demir konsantrasyonunun ölçülmesinde voltametri (Croot and Johansson, 2000), ‘flow – injection’ analiz yöntemi (Weeks and Bruland, 2002) ve kromatografi (Rijkenberg et al., 2005) gibi metotlar da bulunmaktadır.

Lin ve Kester (1992), demir (II)’nin ferrozinle ölçülebileceğini, fazla miktarda ferrozinin demir (II) ile kompleksler oluşturacağını belirtmişlerdir. Demir (II) ölçümünde ferrozin yöntemi Fischer ve arkadaşları (2007) tarafından, deniz suyunda demir (II) analizinde kullanılmıştır.

Ferrozin, demir (II) tayinlerinde, nanomolar konsantrasyonlarda bile doğru ve hassas sonuçlar vermektedir (King et al., 1991).

Demir (II) ölçümleri için kullanılması uygun görülen ferrozin 562 nm dalga boyundaki ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir. İki değerlikli demir ile ferrozin kompleks oluşturduğunda menekşe mor renkli bir çözelti elde edilir (Viollier et al., 2000).

Bu dalga boyundaki ışık yeşil renk skalasına denk gelmektedir (Çizelge 3.1). Bunlar göz önüne alındığında, cihazda, ışık kaynağı olarak, yeşil renk veren basit bir LED (light emission diyote) kullanılmıştır.

Yağmur suyunda demir (II) analizi için geliştirilen otomatik ölçüm sisteminde ferrozin yöntemi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Işık şiddetleri, absorbe edilen renkler ve çözeltilerin renkleri arasındaki ilişki (Altınışik, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/>).

Işık $\lambda$ (nm)	Absorbe edilen renk	Görünen renk
220-380	-	-
380-440	Menekşe	Sarı-yeşil
440-475	Mavi	Sarı
475-495	Yeşil-mavi	Portakal
495-505	Mavi-yeşil	Kırmızı
505-555	Yeşil	Mor
<b>555-575</b>	<b>Sarı-yeşil</b>	<b>Menekşe</b>
575-600	Sarı	Mavi
600-620	Portakal	Yeşil-mavi
620-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Ferrozin yöntemi ile demir (II) analizinde kullanılan çözeltiler aşağıda verilmiştir:

1. Ferrozin çözeltisi (4,9 mM) : 0,12065 gr ferrozin 50 ml suda çözülmüştür.
2. Amonyum asetat çözeltisi: 150 ml suda 250 gr amonyum asetat çözümlü 700 ml konsantre asetik asit ilave edilmiştir.
3. Fe (II) stok çözeltisi: 25 ml su ve 10 ml konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren bir çözelti içinde 1,755 gr Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> çözümlü su ile 250 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece 500 mg/l'lik Fe (II) çözeltisi hazırlanmıştır.

Ferrozin / amonyum asetat karışımı 1/10 oranında hazırlanarak kullanılmıştır. 50 ml'lik demir (II) içeren örneğe 10 ml ferrozin + amonyum asetat karışımı ilave edilerek analiz gerçekleştirilmiştir (Onacak, 2006).

Örnek içindeki demir (II) miktarına bağlı olarak karışım mor bir renk almaktadır. Karışımdan geçen ışık şiddeti demir (II) miktarına bağlı olarak düşmekte, bunun sonucunda da fotodiyottan elde edilen elektrik sinyali azalmaktadır. Standart kalibrasyon çözeltileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği üzerinde, ölçülen ışık şiddetlerinden yararlanılarak yağmur suyu örneklerinde bulunan demir (II) miktarı tespit edilmiştir.

### **3.2. Otomatik Analiz Sistemi**

Yapılan bu tez çalışması kapsamında, Onacak (2006) tarafından geliştirilen sensor kontrollü otomatik spektrofotometre sistemi değiştirilerek yağmur suyunda demir (II) ölçümüne uygun hale getirilmiştir. Geliştirilen yağmur suyunda demir (II) analiz sisteminin fotoğrafı 3.2’de, genel şematik görünümü ise Şekil 3.3’te verilmiştir. Yapılan araştırmalara göre, yağmur suyu analizini gerçekleştiren yalnız bir cihaz bulunmaktadır. Bu cihaz yağmur suyunun pH’ını, elektrik iletkenliğini, yağış miktarını ve şiddetini ölçmektedir. Bu cihaz dışında yağmur suyu analizi gerçekleştiren başka bir cihaz bulunmamaktadır ([http://www.eigenbrodt.de/front\\_content.php?idcat=7&client=1&lang=1](http://www.eigenbrodt.de/front_content.php?idcat=7&client=1&lang=1)).

Şekil 3.3’te görüldüğü gibi otomatik analiz sistemi yağmur suyu toplama, filtre ve spektrofotometrik analiz bölümü olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler ve sistemin çalışma süreci aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

#### **3.2.1. Yağmur suyu toplama bölümü**

Yağmur suyu toplama bölümü dış ve iç ortam olarak iki üniteden oluşmaktadır. Dış ortam ünitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarının çatısına sabitlenmiş olan basit yağmur suyu toplama kabından oluşmaktadır. Bu kap 40 cm eninde, 40 cm boyunda, 45 cm derinliğinde bir dikdörtgenler prizması şeklindedir. Yağmur yağışının başlaması ile kap içine düşen yağmur suyu örneği bir hortum bağlantısı ile laboratuvar içindeki örnek ünitesine aktarılmaktadır.

Örnek ünitesi (Şekil 3.1 ve 3.3) içinde iki adet sensör elektrotu bulunmaktadır. Bunlardan kabın en alt seviyesinde (S1) bulunanın görevi yağmur yağışının algılamasıdır. Yağmur yağışının başlaması ve S1 seviyesine ulaşması ile

sistem kontrol kartına sinyal yollanmakta ve yağış başlaması tespit edilmektedir. S1 seviyesi, 10 ml yağmur suyu alacak durumda ayarlanmıştır.



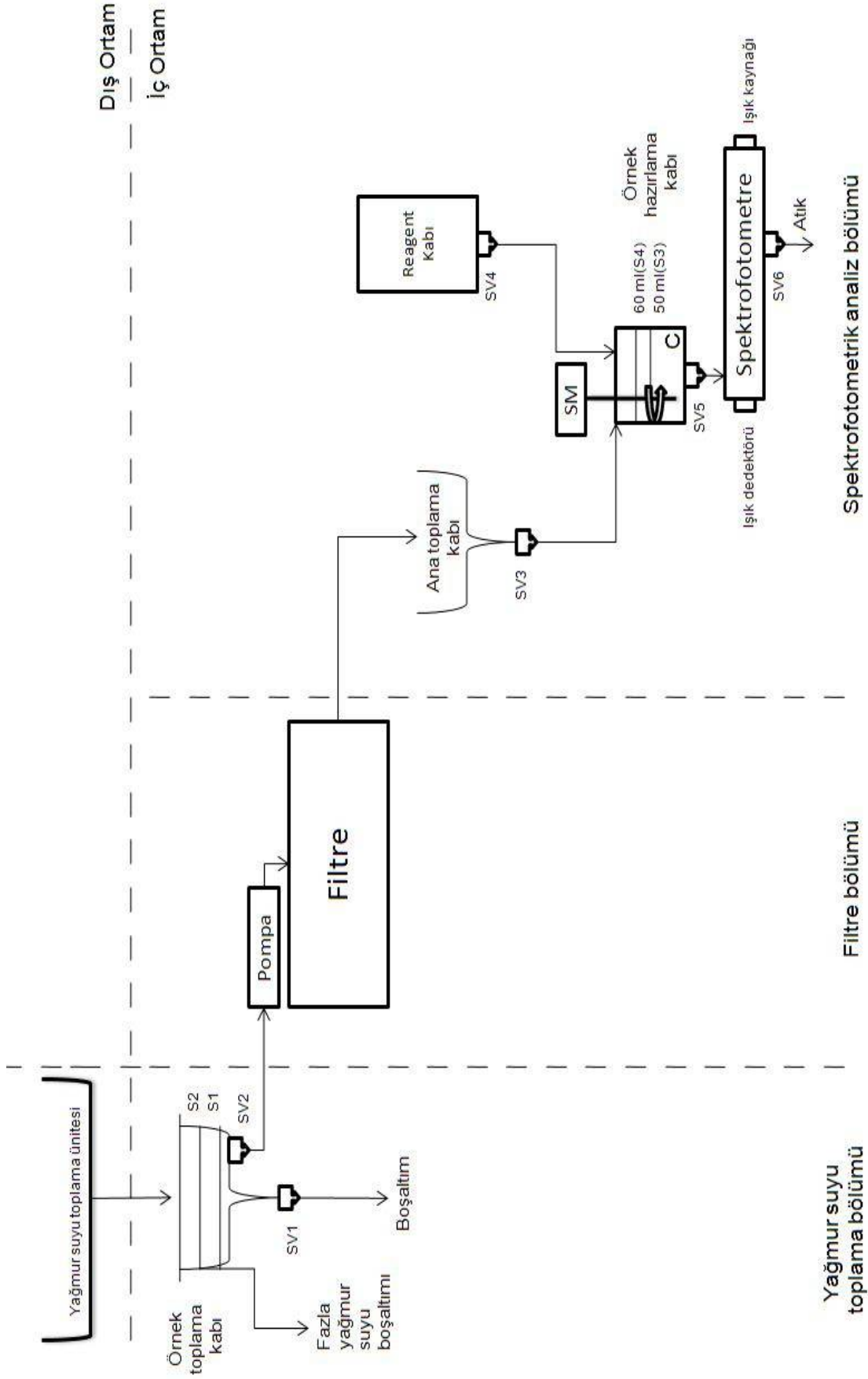
Şekil 3.1. Örnek toplama ünitesinin fotoğrafı

Yeryüzüne düşen yağmur suyu miktarı, milimetre cinsinden ifade edilir. Metrekareye düşen yağmur suyunun milimetre olarak yerden yüksekliği dikkate alınır. Buradan yola çıkılacak olursa, 150 ml yağmur suyu örneğinin toplanabilmesi için, çatıda bulunan 160 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip toplama kabında 1,067 mm yağmur suyu birikmelidir. Otomatik analiz sisteminin ölçümleri gerçekleştirebilmesi için toplama kabında 1,067 mm yağmur suyu birikmelidir.



Şekil 3.2. Otomatik analiz sisteminin tamamının fotoğrafı.

Bazı durumlarda yağış başlangıcından kısa bir süre sonra yağış kesilebilmekte ve bu durumda da analiz için gerekli örnek miktarı toplanamamaktadır. Bu durumu önlemek için örnek toplama ünitesinin üst kısmına ikinci bir sensor elektrotu (S2) yerleştirilmiştir. Sistem kontrol kartında bulunan mikrodenetleyici yağışın başlamasından sonra 10 dakikalık bir süre için bu sensorü kontrol etmektedir. S2 elektrotu 150 ml yağmur suyu örneği alacak şekilde ayarlanmıştır. Bu süre sonunda S2 sensöründen veri gelmez ise yeterli yağışın gerçekleşmediğine karar vererek o ana kadar birikmiş olan yağmursuyu örneğini SV1 solenoid valfini açarak boşaltımı gerçekleştirecek ve sonraki yağışı bekleyecektir.



Şekil 3.3. Otomatik analiz sisteminin şematik gösterimi.

### 3.2.2. Otomatik filtre sistemi

Yağmur suyunda bulunan demir (II) miktarı oldukça düşük olduğundan gerek uzun süreli yağışın gerçekleşmediği dönemlerden sonraki ilk yağış içinde partiküllerin bulunması gerekse dış kesimde bulunan yağmur suyu toplama ünitesinde partiküllerin birikmesi sonucu alınan örnek içinde spektrofotometrik analiz sonucuna etkileyecek olması nedeniyle Onacak (2007) tarafından geliştirilen otomatik filtre düzeneği sisteme ilave edilmiştir. Otomatik filtre sisteminin fotoğrafı Şekil 3.4'de, şematik kesit görünümü ise Şekil 3.5'de verilmiştir.

Yeterli yağmur yağışının gerçekleşmesinin tespit edilmesinden sonra sistemin ana mikrodenetleyicisi ikinci mikrodenetleyiciye sinyal göndererek filtreleme işlemi başlamaktadır.

Mikro denetleyici ilk olarak filtrelerin konumlandırılması işlemini başlatacaktır. Bu amaçla, bir kızak üzerinde bulunan filtrenin, motor yardımıyla tespit edilen adım sayısı kadar hareket ettirilerek diğer kızağa düşürülmesi sağlanacaktır. Daha sonra filtre, bu kızağın son noktasına kadar hareketini gerçekleştirecektir. Bir motora bağlı plakalara sabitlenmiş uçlar, motorun hareketi ile filtre uçlarına sıkıştırılacaktır. Bu işlemden sonra mikrodenetleyici örnek toplama kabı altında bulunan SV2'yi açıp, pompayı çalıştırarak yağmur suyu örneğinin filtreden geçip spektrofotometre bölümünde bulunan ara kapta birikmesi gerçekleşecektir.

Sonraki bölümde detayları verilen analiz, ölçüm ve yıkama süreçleri sonunda filtre sistemi kirlenmiş filtrenin uzaklaştırılmasını yapacaktır. Bunun için mikrodenetleyici motoru ters yönde çalıştırarak filtrenin serbest kalmasını sağlayacaktır. Daha sonra motor, plakayı saatin ters yönünde hareket ettirerek kullanılmış filtreyi kızak yönünde geriye doğru ilerletip, kullanılmış filtre kabına düşürülmesi sağlayacaktır. Daha sonraki filtreleme işlemi, kızakta bulunan yeni filtrelerle sağlanacaktır.



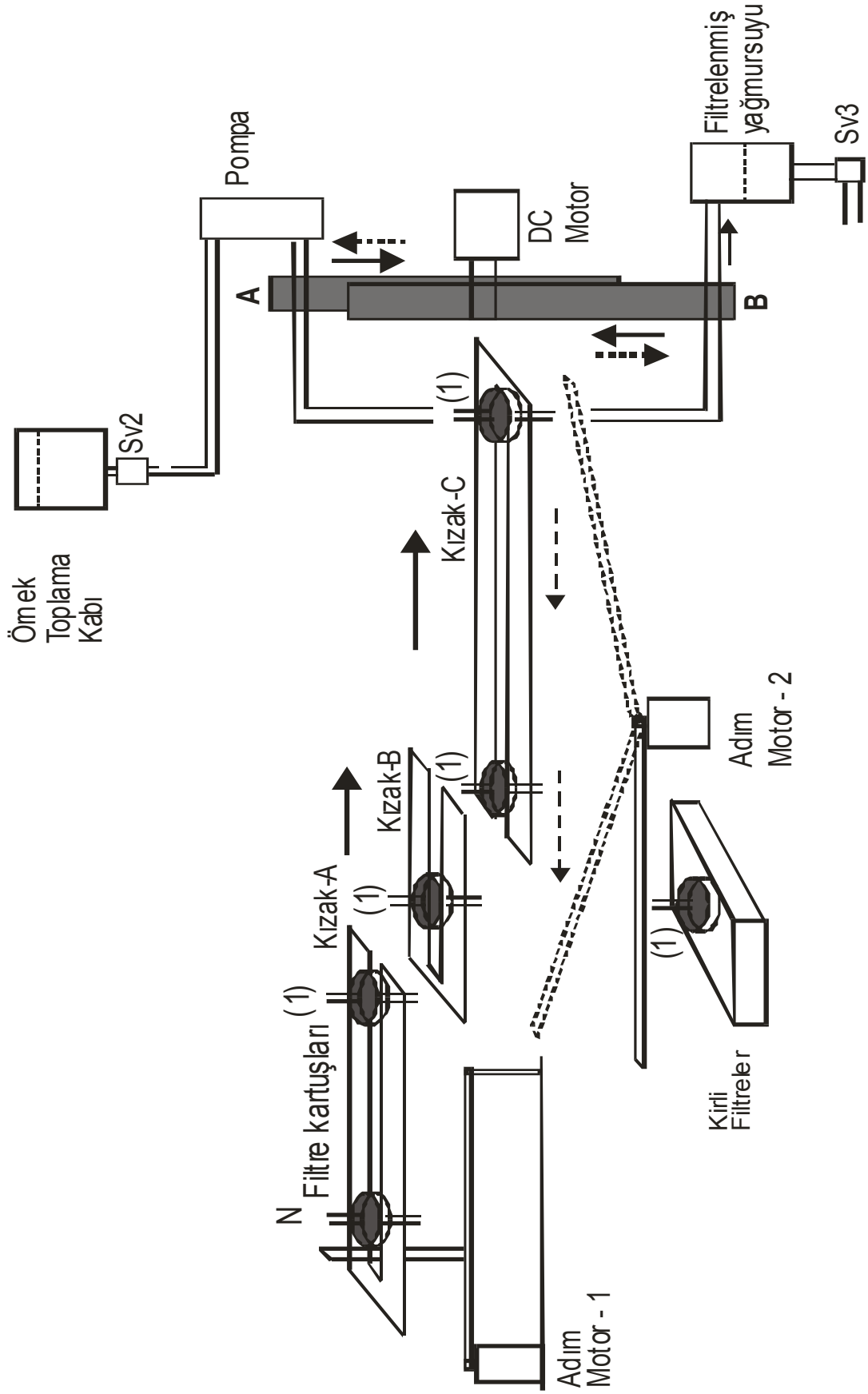


Şekil 3.4. Otomatik filtre sisteminin fotoğrafı

### 3.2.3. Otomatik spektrofotometre sistemi

Otomatik spektrofotometrik analiz işlemlerinde en büyük zorluk her analiz sırasında aynı miktarda örnek ve renk verici kimyasalın (reagent) alınmasıdır. Bunu sağlamak amacıyla çok pahalı pompalar (peristaltik, enjeksiyon gibi) kullanılmaktadır. Tez kapsamında geliştirilen sistemde bunu sağlamak amacıyla iki metal (bakır tel) parçasından oluşan seviye sensorlerinden yararlanılmıştır.

Yağmur suyu örneğinin toplanıp filtre edilmesi işlemleri sonucu spektrofotometre bölümü içinde ara kapta toplanan örneğin analiz işlemlerine başlanacaktır. Mikrodenetleyici ilk olarak analiz edilecek ara kap içinde filtrelenmiş yağmur suyu örneğinin örnek hazırlama kabı içine alma işlemi ile spektrofotometrik analiz sürecini başlatacaktır. Sabit miktarda örnek ve reagent alımı gerçekleştirmek amacıyla, örnek hazırlama kabı içinde yukarıda değinildiği gibi iki adet seviye sensor elektrotu bulunmaktadır. Yağmur suyu örneğinin alımı için S3 sensörü kullanılmaktadır. S3 sensörü 50 ml yağmur suyu örneği alacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.5. Otomatik filtre sisteminin şematik kesit görünümü

Mikrodenetleyici ara toplama kabı altında bulunan SV3 solenoid valfine enerji vererek örnek alım işlemini başlatır. Örnek seviyesi S3 düzeyine, yani 50 ml'ye ulaştığında gelen sinyal ile SV3 kapatılarak örnek alma işlemi bitirilir. Aynı şekilde SV4 solenoid valfi ve S4 seviye sensorü kullanılarak, 10 ml reagent (ferrozin+tampon çözelti) alımı da gerçekleştirilir. Basit bir DC motor yardımıyla karıştırma işlemi yapılır ve karışım SV5 açılarak spektrofotometre hücresine alınır.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde ölçüm, Beer – Lambert Kanunu'na dayanan bir spektrofotometre hücresi içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Spektrofotometrenin bir ucunda ışık kaynağı, diğer ucunda çözelti içerisinde geçebilen ışık şiddetini ölçen bir fotodiyot bulunmaktadır. Çözeltinin konsantrasyonuna göre, içerisinde geçen ışık şiddetinde değişim gözlemlenecektir. Demir (II) içeriği yüksek olan bir çözelti içinden az, düşük miktarda ise daha çok geçecektir. Bu nedenle fotodiyotun okuduğu değer de (Analog sinyal, mV) değişir. 500 milisaniye aralıklarla 100 ölçüm yapıldıktan sonra bu ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak sistemin belleğine kaydedilmekte ve ölçüm hücresinin boşaltılması amacıyla SV6 solenoid valfi açılarak boşaltılmaktadır. Ölçüm işleminin tamamlanmasından sonra yıkama işlemi gerçekleştirilmekte ve sistem içindeki kaplarda bulunan sıvıların boşaltılması amacıyla tüm solenoid valfler açılarak ikinci ölçüm için beklenilmektedir.

#### **3.2.4. Otomatik analiz sisteminin donanımı**

Otomatik analiz sisteminde kontrol ve veri okuma işlemlerinin yürütülmesi amacıyla iki adet mikrodenetleyiciden yararlanılmıştır. Kontrol amacıyla tasarlanan elektronik kartta Microchip firmasının ürettiği PIC (Peripheral Interpace Controller) ailesinden 16F877 ve 16F84 mikrodenetleyicileri kullanılmıştır. Otomatik analiz sisteminin ana mikrodenetleyicisi PIC 16F877'dir. Bu mikrodenetleyicinin pin sayısı yeterli olmadığı için otomatik filtre sistemini kontrol etmek amacıyla ikinci bir mikrodenetleyici olarak 16F84 kullanılması zorunluluğu olmuştur. Bu iki mikrodenetleyici iki bağlantı ile birbirleriyle

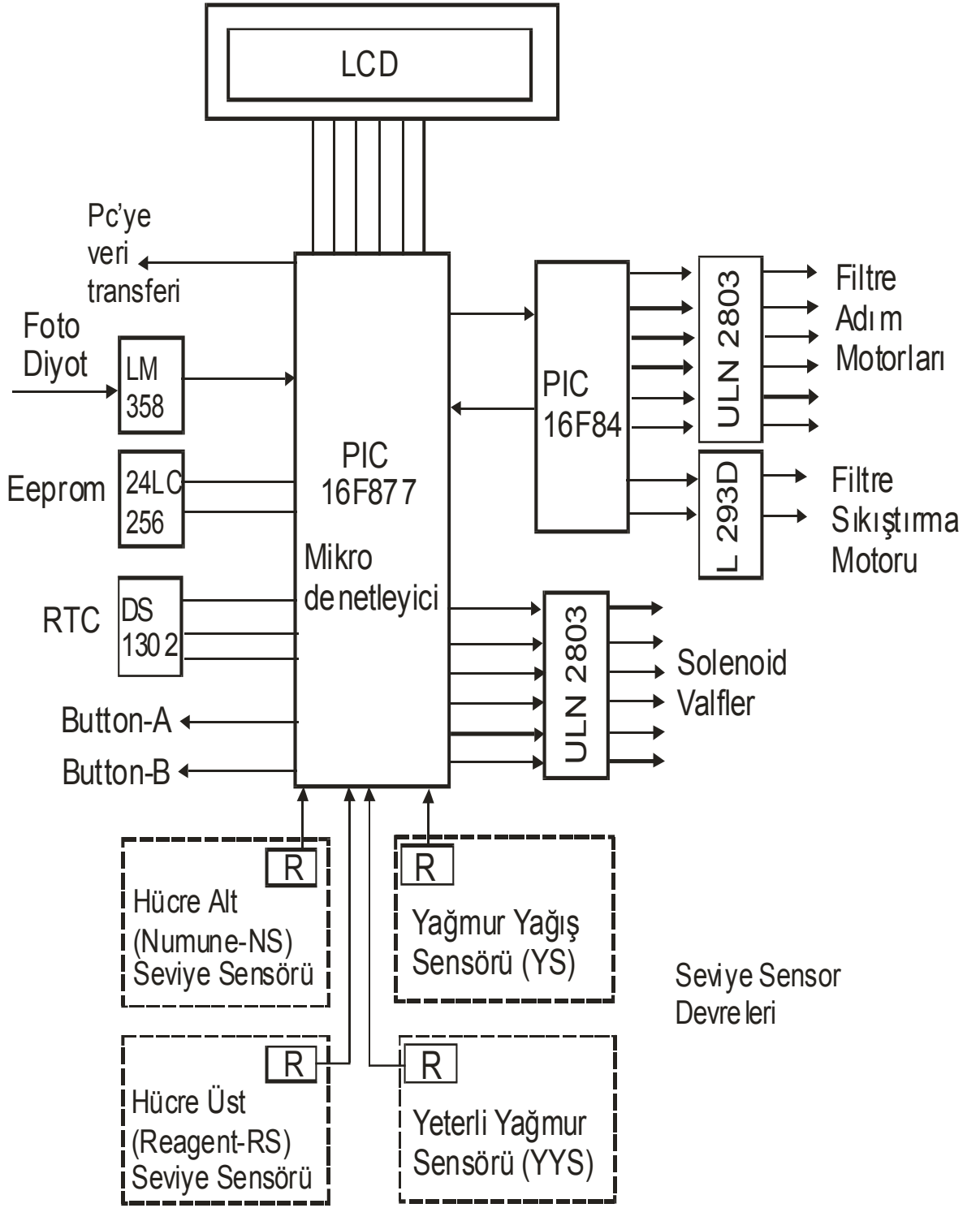
haberleştirilerek uyum içinde çalışması sağlanmıştır. Otomatik analiz sisteminin elektronik kartının devresinin şematik gösterimi şekil 3.6'da verilmiştir.

Sisteme analiz zamanını belirleyebilmek için bir Real Time Clock (RTC) entegresi yerleştirilmiştir. Bu amaçla Dallas Semiconductor firmasının ürettiği DS1302 RTC'si kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen verilerin depolanabilmesi amaçıyla karta, yine microchip firmasının ürettiği 24LC512 harici bellek (EEPROM) konulmuştur.

Gerek solenoid valfleri harekete geçirmek, gerekse filtre sistemindeki adım motorları kontrol etmek amaçıyla 2 adet Allegro firmasının ürettiği UDN2983 kaynak sürücü kullanılmıştır. Ayrıca ışık kaynağının açılması, karıştırma motoru ve filtre sistemindeki pompanın aktif hale getirilmesi için de bu kaynak sürücülerden yararlanılmıştır. Filtre sisteminde sıkıştırma-serbestleştirme işlemlerinin yapılabilmesi için de ULN293D H-Bridge birleşik entegresi kullanılmıştır.

Fotodiyottan gelen okuma sinyalinin yükseltmek amaçıyla LM358 opamp'ı kullanılmıştır. Fotodiyotta oluşan yaklaşık 200 mV'luk gerilim LM358 sayesinde 3 V düzeylerine çıkarılarak dijital veriye gevrilmek üzere PIC 16F877'e gönderilmektedir.

Otomatik analiz sisteminin ana mantığını oluşturan seviye sensör devreleri <http://www.uoguelph.ca/~antton/circ/sensor3.htm> adresinden alınmıştır. Devre Tony Van Roon tarafından tasarlanmıştır. Bu seviye sensör devresinin tercih edilmesinin temel nedeni elektrodun üzerinde korozyona neden olmaması, ayrıca su içinde çok az çözünmüş iyon bulunması halinde bile mükemmel çalışabilmesidir. Otomatik analiz sisteminde elektrod olarak saf nikel tel kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Otomatik analiz sistemi kontrol kartının şematik çizimi.

Sistemde dört adet seviye sensör devresi bulunmaktadır. Yağmur yağış sensör devresinin (YS) görevi yağmur yağışını algılayarak bir röleyi çalıştırmak ve mikro kontrolöre yağmur yağışı bilgisini göndermektir. Bu sayede mikrodenetleyici kendisine yüklenen programa uygun olarak çalışabilecektir. Yeterli yağmur sensörü (YYS) ise analiz için yeterli yağmur suyu birikip birikmediğinin kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Yağmur yağışı üst sensöre ulaştığında, yani 150 ml yağmur suyu örneği toplandığında, bu devreye bağlı röle yardımıyla, röle bağlantısı üzerinde bulunan +5V, 16F877'in pinine gönderilir. Bu sayede pinin mantıksal değeri 1 olur ve mikrodenetleyici yağmur suyunun üst seviyeye ulaştığını algılayabilmektedir.

Diğer iki seviye sensör devresi (NS ve RS) ise ölçüm hücresi içinde bulunan problara bağlıdır. Bu elektrotlar sabit miktarda analiz edilecek yağmur suyu örneğinin (50 ml) ve reagent+tampon çözeltinin (10 ml) alınmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kartta 4 adet selenoid valfi sürmek amacıyla basit bir transistör devresi kullanılmıştır. Bu devrelerin girişine mikrodenetleyici tarafından gönderilen sinyal (+5V) ile devrenin çıkışında bulunan röleler üzerindeki 24 volt ile selenoid valfler açılmaktadır. Bunlardan ana boşaltım valfi (SV3) ve hücre boşaltım valfi (SV4) direkt bu çıkışlardan beslenmektedir. Ancak örnek ve reagent alımını kontrol eden selenoid valflerin beslenmesi bu röle çıkışlarından sonra 3. ve 4. seviye sensörleri tarafından kontrol edilen ikinci bir rölenin devamlı kontakt ucundan geçmektedir. Bu sayede hücre içindeki elektroda ulaşana kadar valflerden akış gerçekleşmektedir. Sıvı akışı belirlenen seviyeye (proba) ulaştınca sensör devresi röleyi kontakt olmayan ucuna çekmektedir. Bu sayede selenoid valfin enerjisi kesilerek sıvı akışı durdurulmakta ve otomatik olarak her seferinde hücre içine aynı miktarda sıvı alımı gerçekleşmektedir. Bundan kısa bir süre sonra (5-10 saniye) mikrodenetleyici selenoid valfi harekete geçiren birinci röleyi kontrol eden sinyali keserek (0V) valfi besleyen enerjiyi tamamen kesmektedir. Bu sistem ile örnek alım selenoid valfi (SV2) ve reagent+tampon çözelti valfi (SV1) kontrol edilmektedir.

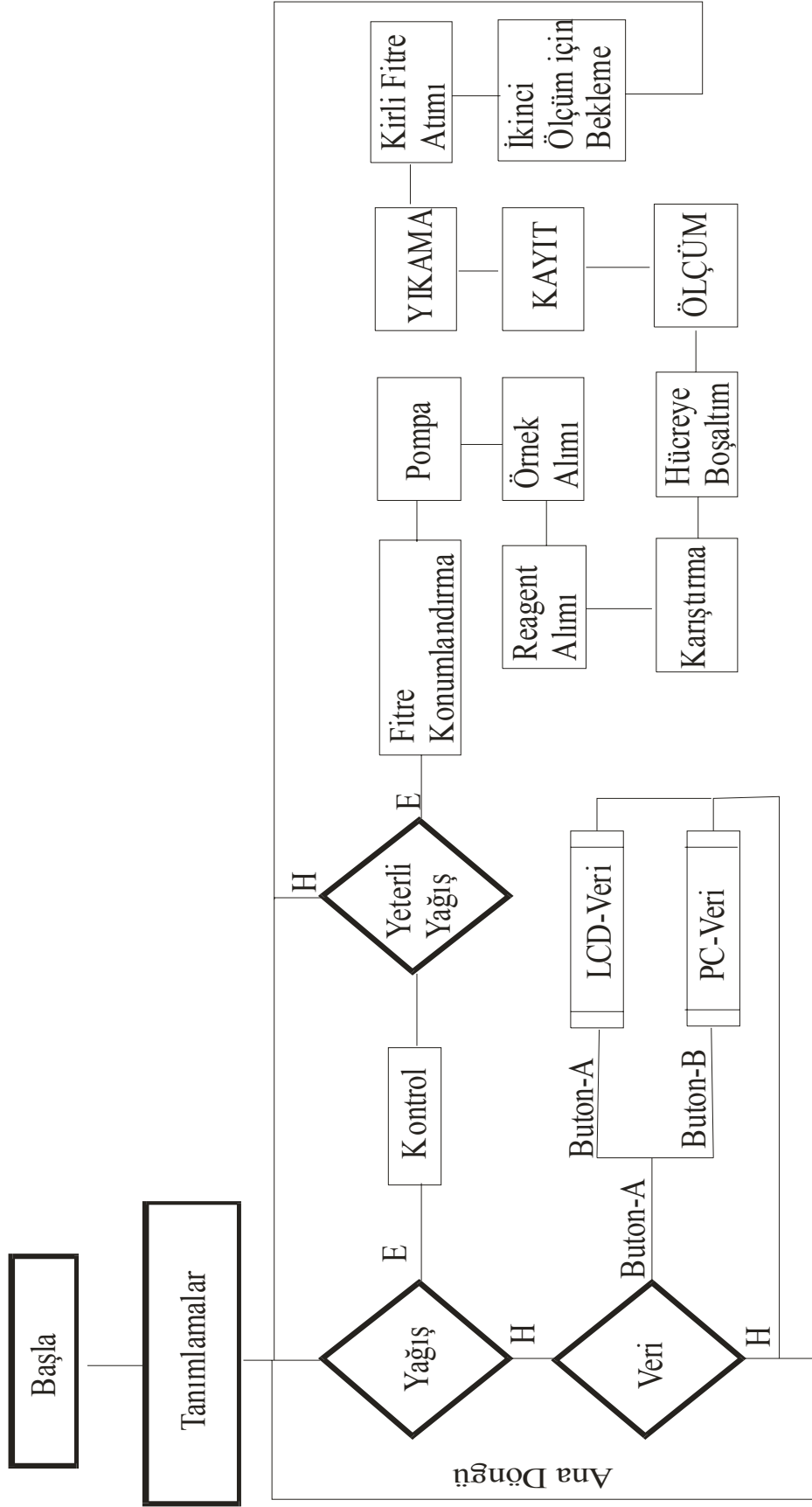
Bunun dışında sistemin elektronik kartında analizler sonucu elde edilen verilerin eeprom'dan alınabilmesi amacıyla iki adet buton girişi bulunmaktadır.

Bunlardan birisi eeprom'a kayıtlı verilerin LCD'den görüntülenmesi, diğeri ise mikrodenetleyicinin bir pini seri çıkış olarak konfigüre edilerek bir diz üstü bilgisayara bağlanmak suretiyle eepromdaki tüm verilerin bilgisayar ortamına aktarılması amacıyla kullanılmaktadır.

### **3.2.5. Otomatik analiz sisteminin mikrodenetleyici programı**

Otomatik analiz sisteminin bütün kontrol, veri okuma ve verilerin elde edilmesini sağlamak amacıyla kullanılan mikrodenetleyicilerini (PIC 16F877 ve 16F84) programlamak amacıyla Micro Engineering Labs firması tarafından PICMicro denetleyicileri için geliştirilen PicBasic Pro derleyicisinden yararlanılmıştır. Mikro denetleyici için yazılan programın iş akış şeması Şekil 3.7'de, program kodu ise Ek 1'de verilmiştir. Programın çalışma şekli aşağıda açıklanmıştır.

- 1- Sisteme enerji verilmesi ile çalışmasına başlamakta ve değişkenlerin tanımları ile saat entegresi, harici eeprom, analog/dijital çevirici ve seri çıkış için gerekli tanımlamalar yapılmaktadır.
- 2- Bu aşamadan sonra mikrodenetleyici ana döngüye girer. Ana döngüde yağmur yağışının başlayıp-başlamadığı ile harici eepromdaki verilerin nasıl alınabileceği seçenekleri sunulur.
- 3- Yağmur yağışı başladığında ana döngüden çıkılarak analiz süreci başlatılır. Analiz için yeterli yağmursuyu örneğinin kontrolünün yapılmasına geçilir. Bir sayaç değişkeni ile geçen süre devamlı kontrol edilerek 10 dakikalık bekleme süresinin bitip bitmediğinin kontrolü gerçekleştirilir. Bu süre sonunda hala yağmur suyu üst seviyeye ulaşmadıysa ana boşaltım valfi açılarak o ana kadar birikmiş örnek boşaltılır ve ana döngüye dönülür. Bu döngüde ayrıca mikrodenetleyici bize elde edilen verilerin nasıl alınmak isteği konusunda iki seçenek sunar. Bunlardan birincisi iki butondan LCD butonuna basıldığında verilerin LCD'de tarih bilgileri ile beraber sırayla her buton basılışında görüntülenmesi, diğeri ise ikinci buton (PC) kullanılarak bir diz üstü bilgisayar yardımıyla eeprom üzerindeki tüm verilerin sabit diske alınmasıdır. Butonlara basıldığında program ana döngüden ilgili alt programa saparak istenilen işlemi gerçekleştirir.



Şekil 3.7. Mikrodenetleyici programı iş akış şeması.



- 4- Yağmur suyunun üst seviyeye ulaşması ile mikrodenetleyici programı analiz sürecini başlatır. Bunun için ilk önce yağmursuyu örneğinin filtre işleminin gerçekleştirilmei için yardımcı mikrodenetleyici olan 16F84'de sinyal göndererek filtre konumlandırma işleminin yapılmasını ister. 16F84 bu işlemi bitirdiğinde ana mikrodeneleyiciye (16F877) karşı sinyali gönderir. Ana mikrodenetleyici bu sinyali aldıktan sonra kendisine bağlı olan pompayı çalıştırarak filtre işlemini gerçekleştirir.
- 5- Filtreleme işleminin bitirilmesinden sonra sırasıyla örnek alımı ve reagent alımları yapılarak pompaya enerji verilir, örnek ve reagentın karışması sağlanır. Daha sonra karışma kabının altındaki solenoid valf mikrodenetleyici tarafından açılarak karışımın spektrofotometre hücre sine alımı gerçekleştirilir.
- 6- Üç dakikalık bekleme süresinin sonunda ışık kaynağının bağlı olduğu röle açılarak ölçüm işlemine başlanır. Ölçüm işlemi 500 ms aralıklarla 100 ölçüm şeklinde yapılarak harici eepromun son adreslerine geçici süre ile yazılır.
- 7- Bu 100 ölçümün ortalaması alınarak tarih bilgileri ile beraber eepromdaki son kayıt adresinden sonraki bölümlerine yazılarak kayıt işlemi gerçekleştirilir.
- 8- Ölçüm sonunda yıkama işlemi gerçekleştirilerek kirli filtrenin atılması için yardımcı mikrodenetleyiciye sinyal gönderilir ve bu işlemin yapılması sağlanır.
- 9- İkinci ölçüm için program 30 dakikalık beklemeye alınır. Bekleme süresi sonunda toplama kabında birikmiş yağmur suyu örneğinin boşaltılması için reagent alım valfi hariç tüm valfler açılarak tahliye gerçekleştirilir ve ana döngüye geri dönlür.
- 10- Bekleme süresi sonunda yağış devam ediyor ise yukarıdaki işlemler tekrarlanarak analiz işlemlerine devam edilir.

## 4. SONUÇLAR

Otomatik analiz sisteminin hayata geçirilebilmesi için tasarım ve kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analizin yapılabilmesi için, en uygun sistem tasarlanmış, zaman içerisinde ortaya çıkan aksaklıklar giderilmiş, kalibrasyon grafiği çıkarılmıştır. Otomatik analiz sistemi, bu çalışmalardan sonra hayata geçirilmiştir.

### 4.1. Otomatik Analiz Sisteminin Tasarım Süreci

Cihaz, ilk olarak tek parça kapalı bir kutu içerisinde tasarlanmıştır. Yağmur suyu ve kimyasalların alınarak bir kaptan toplanıp ölçümün yapılacağı hücreye valfler sayesinde alınması planlanmıştır. Ferrozin – amonyum asetat karışımı ve yağmur suyu, bir karıştırıcı yardımıyla bu hücrede (Şekil 4.1) karıştırılıp, belirli aralıklarda ölçümlerin alınması ve bu ölçümler cihazın hafızasında kaydedilmesi düşünülmüştür.

Bu yöntemde karşılaşılan ilk zorluk, karıştırıcının çalışmasını sağlayan motorun sürekli kontrol edilmesi gereği idi. Motor sürekli kontrol edilmezse karıştırıcının bir süre sonra çalışmadığı gözlemlenmiştir. Devamlı ölçüm alındığında, kimyasallardan etkilendiği görülen motorun sürekli kontrolü ölçüm yöntemini basitlikten uzaklaştırmıştır.

Karıştırıcının motorunda görülen bu aksaklık yıkama işleminin de gerçekleşmesini engellemiştir. Cihaz, yapılan her ölçümden sonra hücre saf suyla yıkanacak biçimde tasarlanmıştır. Yapılan her ölçümden sonra hücre yıkanarak, diğer ölçümün sağlıklı bir şekilde yapılacağı düşünülmüştür. Karıştırıcının motorunda çıkan problem sonucu yıkama işleminin gerçekleşmediği görülmüştür. Yapılan her ölçümden sonra hücrenin yerinden çıkarılıp yıkanması, ölçüm yönteminin pratikliği göz önüne alındığında imkansız olduğundan cihazın tasarımının yeniden gözden geçirilmesi gerekli görülmüştür.



Şekil 4.1. Geliştirilen ilk cihazın hücresinin fotoğrafı

Bu yöntemde karşılaşılan diğer bir zorluk ise reaksiyonun gerçekleştiği hücrede bulunan sensörlerin arızalanmalarıdır. Hücreye alınacak olan yağmur suyu ve kimyasal miktarları bu sensörler tarafından tespit edileceğinden, arıza çıkarmamaları gerekmektedir. Otomatik ölçüm yapan bu cihazda sensörlerin arızalanması, ölçümü olumsuz yönde etkileyecektir. Yapılan denemelerde sensörler sık sık arızalanmış, değiştirilmesi zorunlu olmuştur. Bu da, ölçüm yöntemini pratik bir metot olmaktan çıkarmıştır.

Ayrıca bu hücrede ışık yolunun kısa olması, çok düşük konsantrasyonların analizinde sonuç alınamamasına neden olacaktır. Işık yolunun kısa olması, düşük konsantrasyonlarda demir (II) içeren yağmur suyunun analizini gerçekleştiremeyecektir. Işık yolunun uzatılarak çok düşük konsantrasyonların ölçülebilmesi düşünülmüştür.

Bunların yanında yağmur suyu ve kimyasal karışımı hücreye alınıp karıştırma işlemi başladığında karışımın hücre dışına taşıdığı görülmüştür. Bu da ölçüm açısından oldukça sağlıksız bir durumdur. Bunu engellemek için karıştırıcının bağlı olduğu motorun gücünün düşürülmesi öne sürülmüş ise de, motor optimum hızda çalıştığından bu çözüm yeterli olmamıştır. Motor gücü düşürüldüğü takdirde yağmur suyu ve kimyasallar yeterince karışmamış olacaktır. Motor gücü düşürülüp karışım süresi uzatıldığında ise, yağmur suyu içerisinde kararsız bir halde bulunan demir(II) elementinin ölçümü sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilememiş olacaktır. Demir (II)'nin kısa bir süre içinde demir(III)'e dönüşebileceği bilindiğinden, süre uzatma işleminden vazgeçilmiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda, geliştirilen cihazın yetersiz olduğu görülmüş, yeni bir cihaz tasarlanması gerekli olmuştur. Buradan yola çıkarak; 1 metre uzunluğunda, bir ucunda ışık kaynağı olarak belirlenmiş yeşil LED, diğer ucunda da çözüldüğüden geçen ışık miktarını alıp mikrovolt (mV) cinsinde okunmasını sağlayacak olan bir fotodiyot bulunan uzun ışık yollu bir spektrofotometre tasarlanmıştır.

Tasarlanan bu cihazda, 1 metre uzunluğunda, plastik bir boru kullanılmıştır. Spektrofotometre içerisinde akış, yer çekimi sayesinde gerçekleşecektir. Bu sırada, spektrofotometrenin bir ucunda bulunan LED kaynağından gelen ışık şiddeti, diğer taraftaki fotodiyot sayesinde okunup mV olarak ölçülecektir. 1 metre uzunluğundaki spektrofotometre içerisinde gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak fotodiyottan okunan değerler kaydedilecektir. Bu değerler, önceden çizilmiş olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla değerlendirilip, yağmur suyundaki demir (II) miktarı tespit edilmiş olacaktır. 1 metre uzunluğundaki spektrofotometrede yağmur suyu ve kimyasallar reaksiyona gireceklerdir. Bu reaksiyon sırasında ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti gitgide düşecektir. Bu düşüş, spektrofotometrenin diğer ucunda bulunan fotodiyot sayesinde algılanacaktır. Yağmur suyundaki demir (II) miktarı ne kadar yüksek olursa fotodiyotun okuyacağı değer o kadar düşük olacaktır. Yani yağmur suyu içerisindeki demir (II) konsantrasyonu ne kadar yüksekse okunacak olan değer o kadar düşük olacaktır.

Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan denemelerde, bazı zorluklarla karşılaşılmıştır. Plastik boru kullanılarak geliştirilen spektrofotometrenin dışarıdan ışık aldığı gözlemlenmiştir. Işık kaynağı çalıştırılmadan yapılan denemelerde, fotodiyotun bir miktar ışığı okuduğu gözlemlenmiştir. Bunu giderilmesi için, plastik boru, süngerle kaplanmıştır. Bu işlemten sonra yapılan denemelerde, spektrofotometrenin ışık almadığı gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sırasında, plastik boru içerisinde hava kabarcığı kalabileceği ihtimali de düşünülmüştür. Fakat bunun tespiti mümkün olmayacağından, spektrofotometrenin, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, camdan yapılması gerektiği görülmüştür. Gerekli ışık yalıtımı sağlandığında, boru içerisinde hava kabarcığı kalıp kalmadığı kolaylıkla tespit edilebilecektir.

Spektrofotometre içinde hava kabarcığı kalmamalıdır. Işık, kaynaktan çıkıp hiç bir engelle karşılaşmadan, sadece çözelti içerisinde ilerlemelidir. Spektrofotometrik yöntemde esas, ışığın bir ortamdan geçerken şiddetinin değişiminin gözlemlenmesidir. Ortam değişikliği, ölçümün sağlıklı yapılmasını engelleyecektir. Çözelti içerisinde ilerleyen ışın demeti, hava kabarcığıyla karşılaştığında kırılmalar, saçılmalar olacaktır. Bu da metodun esasıyla örtüşmemektedir.

Geliştirilen uzun ışık yollu spektrofotometrede, ışığın 1 metrelik yolu kat edemediği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sırasında, yüksek konsantrasyonlarda demir (II) içeren çözeltiler spektrofotometre içerisindeyken fotodiyot okuma yapamamaktadır. Işık kaynağının gücü, ölçüm için yeterli değildir.

Karşılaşılan diğer bir zorluk da ışık kaynağının ve fotodiyotun, çözeltinin boru içerisinde yarattığı hidrostatik basınçtan etkilenmeleridir. Duvara monte halde bulunan spektrofotometre içerisinde bulunan çözelti, aşağı uca basınç uygulamaktadır. Bu basınç yüzünden, aşağı uçta bulunan fotodiyotun çözeltilerden etkilenmemesi için yapılan yalıtımın işe yaramadığı görülmüştür. Yapılan denemeler sırasında fotodiyotun su aldığı gözlemlenmiştir. Bu da ölçümü olumsuz yönde etkilemektedir.

Bunu üzerine yeni bir hücrenin tasarlanması düşünülmüştür. Bu hücre, 20 cm uzunluğunda, 5 cm yüksekliğinde, 2 cm derinliğinde, bir ucunda yeşil LED, bir ucunda da fotodiyot bulunan dekotadan yapılmış bir dikdörtgenler prizmasıdır. Işık yolu, LED'in kuvveti göz önüne alınarak kısa tutulmuştur.



Şekil 4.2. Geliştirilen uzun hücre yollu cam spektrofotometre.

Otomatik ölçüm sisteminde oluşabilecek her türlü birikimin önlenmesi için, demir (II) analizinin gerçekleşeceği hücrenin cam olmasının daha sağlıklı olacağı kararına varılmıştır. Bunun için silindirik biçiminde yeni bir hücre tasarlanmıştır. Bir ucunda yeşil LED, diğer ucunda bir fotodiyot bulunan bu hücrenin çıkış tarafında bir havalandırma borusu bulunmaktadır. Dışarıdan gelebilecek ışığın, spektrofotometre içerisine girmesinin önlenmesi için hücre siyah bantla sarılmıştır.

Yapılan denemeler sırasında hücre içerisinde zaman zaman hava boşlukları kaldığı görülmüştür. Görülmektedir ki; silindir olarak tasarlanan ölçüm ünitelerinde hava kabarcıklarının giderilmesi engellenememektedir. Kalan bu hava kabarcıkları ölçüm sonuçlarını olumsuz yönde etkileyeceğinden tasarlanan bu yeni spektrofotometrenin, otomatik ölçüm sistemi içerisinde kullanılması uygun görülmemiştir.

Bunun üzerine, uzunluğu 17,5 cm, yüksekliği 5 cm, iç derinliği 1 cm olan yeni bir hücrenin yapılması düşünülmüştür. Bu hücrenin bir ucunda yine fotodiyot, diğer ucunda da yeşil LED bulunmaktadır. Fotodiyot ve LED hücrenin tabanından 1 cm yukarıya konulmuştur. Tasarlanan bu yeni spektrofotometre ile denemelere devam edilmiştir.

#### **4.2. Analiz Sisteminin Kalibrasyon Süreci**

Yağmur suyundaki demir(II) miktarını bulabilmek için, önceden bilinen miktarlarda demir(II) içeren çözeltiler hazırlanarak ölçümler yapılmış, bunlara karşılık okunan mV değerleri kaydedilip bir grafiğe geçirilmiştir. Bunun için ilk olarak çözeltilerin hazırlanması gerekmektedir. Demir (II)'nin kararsız bir element olduğu bilindiğinden, öncelikle, ölçümde kullanılacak kimyasallar hazırlanmıştır. Ferrozin ve amonyum asetat çözeltileri hazırlandıktan sonra 500 ppm demir(II) içeren stok çözelti hazırlanıp bu çözeltiden 5 ppm'lik ara çözelti elde edilmiştir. Bu ara çözelti kullanılarak kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için 10, 20, 30, 40 ve 50 ppb'lik demir (II) çözeltileri hazırlanmıştır.

Ferrozin ve amonyum asetat çözeltileri 1/10 oranında karıştırılıp ölçüm için gerekli kimyasal karışım hazırlanmıştır. Analiz, demir (II) konsantrasyonu bilinen 50 ml'lik örneğe 10 ml ferrozin – amonyum asetat karışımı ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan bu çalışmalarda ferrozin – amonyum asetat karışımı ile örnek, cihaz dışında karıştırılıp örnek toplama kabına boşaltılmıştır. Daha sonra geliştirilen program devreye girip hücreye demir (II) – reagent karışımını alarak ölçümün yapılmasını sağlamıştır.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için bir de kör çözelti (blank) hazırlanmıştır. Analize blank çözeltinin ölçümüyle başlanmıştır. Sırasıyla, çözeltiler için okunan mV değerleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Kalibrasyon için geliştirilen cihazdan alınan ilk sonuçlar.

Çözeltinin demir (II) içeriği, ppb	Okunan değer, mV
Blank	238
10	196
20	180
30	180
40	162
50	142

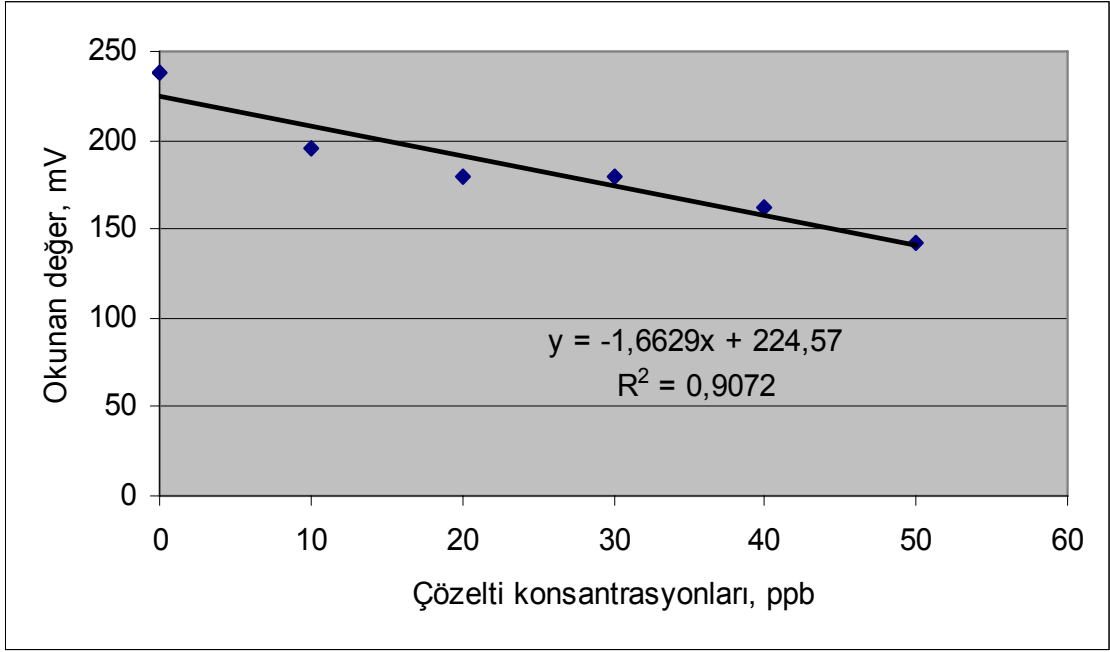
Cihazda gerçekleştirilen bu analizle eş zamanlı olarak spektrofotometrede de ölçümler gerçekleştirilmiştir. Demir (II) ölçümleri için kullanılan ferrozin 562 nm dalga boyundaki ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir. Bu nedenle spektrofotometre 562 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Burada okunan absorbans değerleri ise Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Yapılan ölçümler sonucu elde edilen değerler grafiklere geçirilmiştir. Geliştirilen cihazla yapılan ölçümde korelasyon katsayısı 0,9072'dir (Şekil 4.3) Spektrofotometre ile gerçekleştirilen ölçümlerde ise korelasyon katsayısı 0,9911 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.4).

Çizelge 4.2. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için yapılan çalışmada laboratuardaki spektrofotometreden alınan sonuçlar.

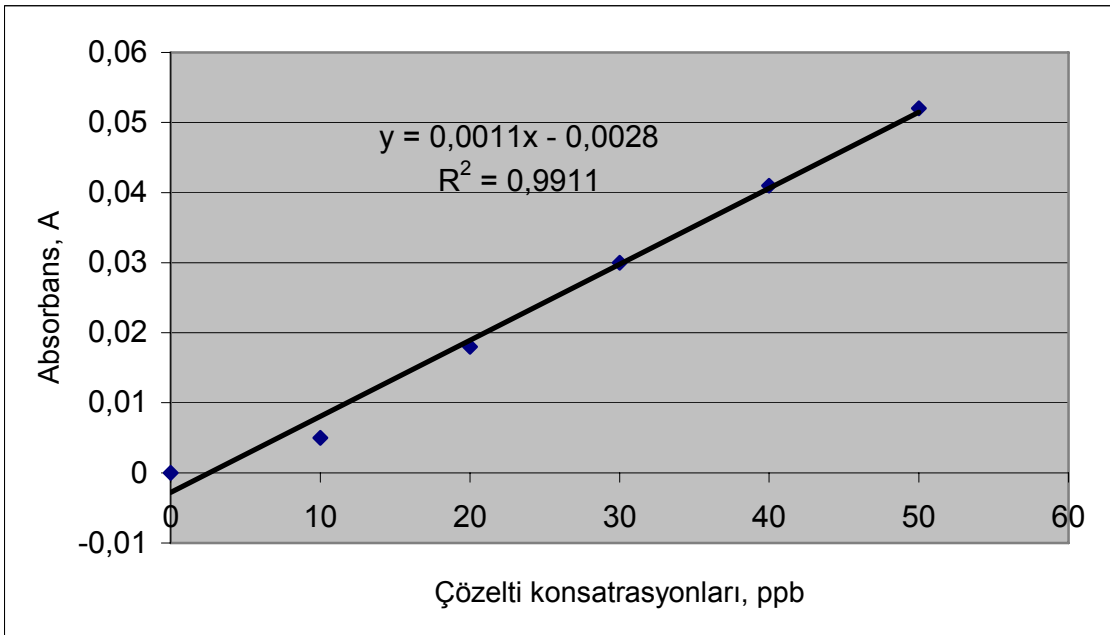
Çözeltinin demir (II) içeriği, ppb	Absorbans, A
Blank	0
10	0,005
20	0,018
30	0,030
40	0,041
50	0,052





Şekil 4.3. Cihazla elde edilen kalibrasyon grafiği.

Grafiklerden de görüldüğü üzere, yapılan iki analiz arasında farklılıklar bulunmaktadır. Hatta geliştirilen cihaz kullanıldığında 20 ppb demir (II) içeren çözelti ile 30 ppb demir (II) içeren çözelti için okunan mV değerlerinin aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Laboratuvar spektrofotometresinden elde edilen kalibrasyon grafiği

Elde edilen korelasyon katsayısının düşük çıkmasının nedenlerinden biri olarak, karıştırıcının görevini tam olarak yerine getirmediği söylenebilir. Buna ek olarak hücreden bir miktar çözeltinin taşıdığı gözlemlenmiştir. Bu olay, hücreye çözeltinin alınmasını sağlayan elektrotlara zarar vermiş, elektrotların yenilenmesi gereğini doğurmuştur. Bunun yanında, bilindiği üzere, demir (II) oldukça kararsız bir element olduğundan, hazırlanan çözeltilerin hemen analiz edilmesi gerekmektedir. Aksi koşullarda çözelti içerisindeki demir (II) miktarı değişecek, dolayısıyla hatalı sonuçlar alınmasına neden olur.

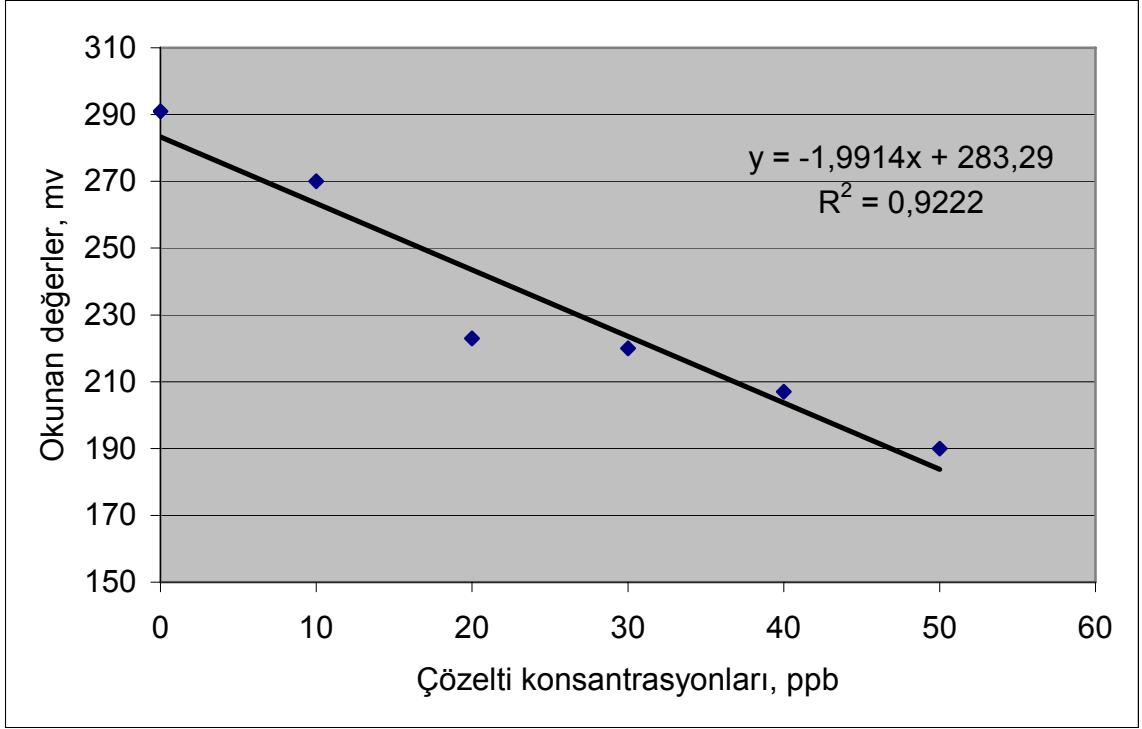
Bunların yanında spektrofotometre kullanılarak yapılan analizde korelasyon katsayısı oldukça yüksek çıkmıştır. Hızlı bir yöntem olmasından dolayı, çözeltilerdeki demir (II) miktarı değişmeden, hızlı bir biçimde absorbanslar okunmuş, analiz gerçekleştirilmiştir. Burada da açıkça görülmektedir ki; cihazda, analiz sırasında çıkan en ufak aksaklık bir şekilde bertaraf edilse de ölçümler etkilenmektedir. Basit, düşük maliyetli ve uygulanması kolay olan bu yöntemin, doğru ve problemsiz çalışması gerekmektedir.

Bu denemeden sonra kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan denemelere devam edilmiştir. Bunun için stok çözeltiler tekrar hazırlanmıştır. Daha sonra ölçüm için, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppb demir (II) içeren örnekler hazırlanmıştır.

Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için yapılan bu analizde ise korelasyon katsayısı 0,9222 olarak bulunmuştur (Şekil 4.5)

Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinin, korelasyon katsayısından da anlaşılacağı üzere, içerdiği demir (II) miktarı bilinmeyen yağmur suyunun analizinde kullanılabilir kadar sağlıklı olmadığı görülmektedir. Daha önce karşılaşılan zorluklarla bu analizde de karşılaşıldığından, cihazın yeniden gözden geçirilmesi ve yerine, kullanımı daha kolay ve ölçüm sonuçlarını daha iyi yansıtan başka bir cihaz geliştirilmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Bütün bunlar göz önüne alındığında 1 metre boyunda, 1 cm çapında plastik bir boru kullanılmış, bir ucuna yeşil LED, diğer ucuna da gelen ışığı toplayıp mV cinsinden okuyan bir fotodiyot monte edilmiştir.



Şekil 4.5. Elde edilen ikinci kalibrasyon grafiği.

Spektrofotometrenin bir ucunda bulunan fotodiyot, çözeltiyle temas halinde olmamalıdır. Bunun için fotodiyotun önüne camdan bir koruma yapılmıştır. Diğer uca bulunan ışık kaynağının önünde de, analizin etkilenmemesi açısından, bir engel bulunmaması gerekmektedir. Bunun içinde sadece LED'in yüzeyinin görüneceği kadar bir delik açılmış, ışık kaynağı bu deliğe silikonlanmıştır.

Bu şekilde, içerisinde çözelti bulunmazken, hemen hemen hiç ışık geçirmeyen spektrofotometre ile kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için analiz yapılmaya geçilmiştir.

Bunun için ferrozin – amonyum asetat karışımı tekrar hazırlanmıştır. Stok demir (II) çözeltisi de hazırlandıktan sonra ölçümü yapılacak çözeltilerin hazırlanmasına geçilmiştir. Spektrofotometrenin denemesi açısından blank ile 5 ppb ve 10 ppb demir (II) içeren çözeltilerle çalışılmıştır.

Ölçüme başlanmadan önce spektrofotometre içerisinden saf su geçirilerek temizlenmek istenmiştir. Ancak burada cihaz içerisinde hava boşluğu kaldığı sonucuna varılmıştır. Bu, ölçüm için olumsuz bir olaydır. Çünkü kaynaktan çıkan

ışık, spektrofotometredeki çözelti içerisinde hava boşluğu gibi etkilerle karşılaşmadan, sadece çözelti içinde ilerlemeli, fotodiyot ise sadece demir (II) konsantrasyonundan kaynaklı ışık şiddetinin azalmasını ölçmelidir. Bunun için spektrofotometreye belirli bir açı verilmesi düşünülmüştür. Bunun yanında, hava çıkışının sağlanması için çözeltinin giriş yaptığı uca ufak bir delik açılmıştır. Getirilen bu çözüm, spektrofotometrenin dışarıdan ışık almaması prensibine aykırı gibi gözükse de, açılan deliğe monte edilen ve ışık geçirmeyen bir hortum sayesinde spektrofotometre içerisine giren ışık seviyesi en aza indirilmiştir.

Analize yine blank çözelti ile başlanmıştır. Sonra 5 ppb demir içeren çözeltiye geçilmiştir. Fotodiyottan okunan mV değerleri 5 dakikalık süre içinde, her dakika ayrı kaydedilmiştir. Bu ölçüm sonucu elde edilen grafikte (Çizelge 4.3), azalış görülmektedir.

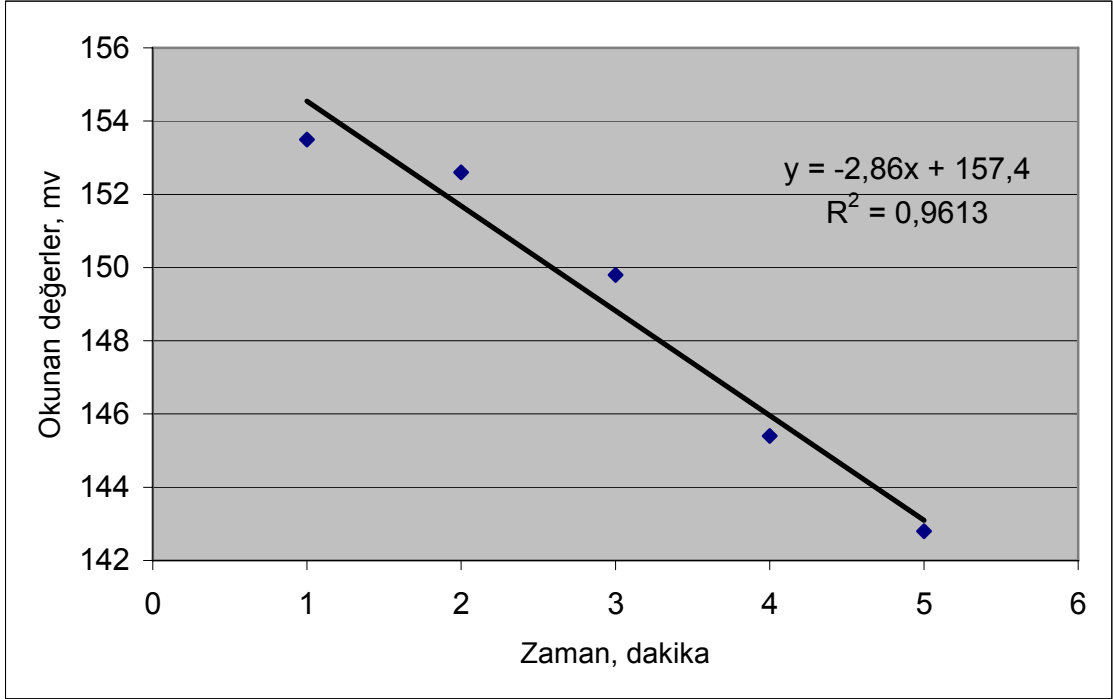
Çizelge 4.3. 5 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerler.

Zaman, dakika	Cihazdan okunan değerler, mV
1	153,5
2	152,6
3	149,8
4	145,4
5	142,8

Bu değerler grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.6 elde edilmiştir. Aynı çalışma, spektrofotometre saf su ile yıkandıktan sonra, 10 ppb demir (II) içeren çözelti için de uygulanmıştır. Elde edilen değerler (Çizelge 4.4) grafiğe geçirildiğinde yine bir azalış gözlemlenmiştir. Bu değerler grafiksel olarak Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Tasarlanan bu spektrofotometrede ise başka sorunlar ortaya çıkmıştır. Bunlardan en önemlisi, cihaz içinde hava kabarcığı kalıp kalmadığının bilinmemesidir. Uzun hücre yolu içerisinde hava kalması durumunda, ışık kaynağından çıkan ışınlar bu kabarcıklarla karşılaşp yön değiştirecektir. Bunun sonucunda da hatalı sonuçlar elde edilecektir. Dolayısıyla, bu aksaklığın giderilmesi için uygun bir çözüm yolu geliştirilmesi gerekmektedir. Bu problem göz önüne alındığında, spektrofotometrenin camdan yapılması gündeme gelmiştir. Camdan yapılacak uzun hücre yollu spektrofotometrede, hava

kabarcığı kalıp kalmadığı oldukça rahat bir şekilde gözlemlenebilecektir. Spektrofotometrenin cam olarak tasarlanması, yöntemin başarısı ve ömrü açısından da olumlu olacaktır.

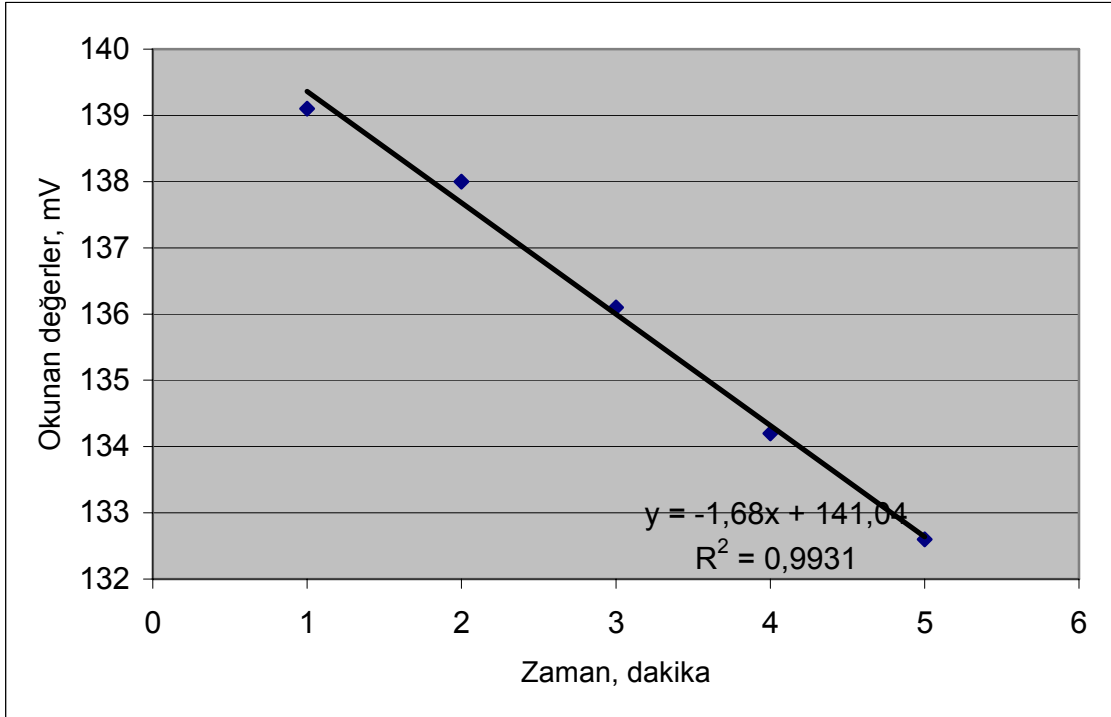


Şekil 4.6. 5 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerlerin grafiksel gösterimi.

Tasarlanan uzun hücre yollu cam spektrofotometre yatay bir düzlemedir. Bu şekilde alüminyum bir kutu içine yerleştirilen spektrofotometre, duvara kutu ile monte edilmiştir. Deney sırasında LED'den çıkan ışığın alüminyum kutunun duvarlarına çarpıp yansımalarını önlemek amacıyla spektrofotometre bir süngerle sarılmıştır. Bu sünger sayesinde ölçüm sırasında spektrofotometre içerisine, kutunun duvarlarından yansıyan ışığın girmesi engellenmiştir.

Çizelge 4.4. 10 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerler.

Zaman, dakika	Cihazdan okunan değerler, mV
1	139,1
2	138,0
3	136,1
4	134,2
5	132,6



Şekil 4.7. 10 ppb için 5 dakika içerisinde cihazdan okunan değerlerin grafiksel gösterimi.

Spektrofotometrenin hassaslığını ölçmek amacıyla yapılan ilk denemelere, cihaz duvara monte edilmeden başlanmıştır. Bunun için spektrofotometre, tahtadan yapılmış bir düzeneğe yatay olarak sabitlenmiştir.

Demir (II) konsantrasyonu, bilinen çözeltilerle çalışmalara başlandığında ferrozin – amonyum asetat karışımı hazırlanmıştır. Stok demir (II) çözeltisi de hazırlanıp gerekli seyreltmeler yapılmış, 5 ppb, 10 ppb, 15 ppb ve 20 ppb'lik demir (II) içeren örnekler hazırlanmıştır. Örneklerin spektrofotometrenin bütün iç hacmini kapsaması amaçlandığından çözeltiler 100 ml olarak hazırlanmıştır. Buna göre hazırlanacak ferrozin – amonyum asetat karışımınının 20 ml olması gerektiği hesaplanmıştır. 1/10 oranında olması gereken karışım için 1,8 ml ferrozine karşılık 18,2 ml amonyum asetat çözeltisi alınması gerektiği görülmüştür. Buna göre hazırlanan karışım bir beherde demir (II) çözeltisine eklenerek spektrofotometreye gönderilmiştir. Fakat yapılan ölçümler sırasında okunan değerler beklendiği gibi çıkmamıştır. Spektrofotometrenin ışık geçirmemesi için daha önceden çevresine yapıştırılmış olan siyah bant kaldırıldığında içeride hava boşluklarının olduğu görülmüştür. Bunun nedeni araştırıldığında ise, örneğin spektrofotometreye yüksek akış hızında girdiği,

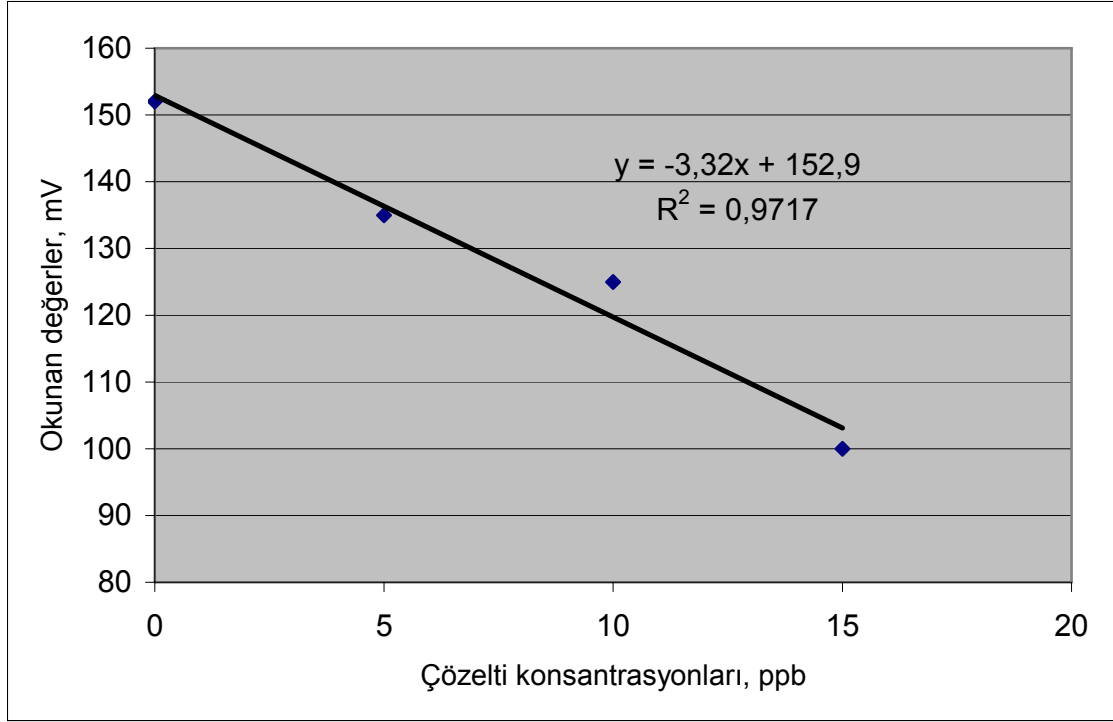
bunun da içeride hava kabarcıkları oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Ölçümler sırasında kullanılacak valfler sayesinde akış hızı kontrol altına alınacak olup hava kabarcıklarının oluşması önlenmiştir.

Hava boşluklarının oluşmaması için tasarlanan valf sisteminin ardından, kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için deneyler yapılmasına devam edilmiştir.

Bunun için blank çözeltisinin yanında, 5 ppb, 10 ppb, 15 ppb ve 20 ppb demir (II) içeren çözeltiler hazırlanmışlardır. Bu çözeltilere, ferrozin – amonyum asetat karışımı eklenerek spektrofotometreye gönderilmiştir. Bu ölçüm için çizilen kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı 0,9717 olarak bulunmuştur (Şekil 4.8).

Kalibrasyon grafiğinin çizilmesi için yapılan ölçümler sırasında fotodiyottan okunan değerler, zaman zaman değişiklik göstermiştir. Akış hızı ayarlanmış, içeride hava kabarcığı kalmamış olmasına rağmen, fotodiyot sağlıklı okuma yapmamaktadır. Bunun nedeni araştırıldığında, fotodiyotun önüne, kimyasallardan etkilenmemesi için konulan camdan içeri su sızdığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak da, spektrofotometrede bulunan sıvının hidrostatik basıncı düşünülmüştür. Fotodiyotun zarar görmemesi için önüne konulan cam, silikonla tutturulmuş durumdadır. Spektrofotometre içerisindeki çözeltinin boru içerisinde yarattığı hidrostatik basınç silikonun yapıştırma özelliğini olumsuz yönde etkileyip fotodiyota çözeltinin sızmasına sebep olmuştur. Sızan sudan etkilenen fotodiyotun bir süre kurutulması gerekmektedir. Bu da analiz yöntemini uzatacağından bir dezavantaj olarak görülmelidir. Bunun engellenmesi için spektrofotometrenin fotodiyot bulunan ucu yeniden tasarlanmıştır.

Uzun ışık yollu hücrenin alt ucunda bulunan fotodiyot, üst uçta bulunan ışık kaynağı ile değiştirilmiştir. Daha sonra, yapılan denemeler sonucu, spektrofotometre içinde hava kabarcığı kalmadığı görülmüştür. Bunun üzerine spektrofotometre, dışarıdan ışık almaması için süngerle kaplanıp yatay bir durumda alüminyum kutu içerisine monte edilmiştir. Bu sayede olası bir aksilik durumunda, spektrofotometre kutudan kolaylıkla çıkarılabilecek haldedir.



Şekil 4.8. Uzun (1 metre) hücre ışık yollu spektrofotometreden elde edilen kalibrasyon grafiği.

Belirlenen bir başka aksaklık ise, ışık kaynağı olarak kullanılan LED'in yeterli kuvvette ışık verememesidir. Tasarlanan spektrofotometrede kullanılan ışık kaynağı, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin analizinde Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için yapılan denemelerde, düşük miktarda demir (II) içeren çözeltilerle çalışıldığında beklenen sonuçlar gözlemlenmiş, demir (II) miktarı artırıldığında ise fotodiyottan bir değer okunamadığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak da ışık kaynağının yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır.

Uzun ışık yollu spektrofotometre ile kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için yapılan denemelerde Çizelge 4.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan denemede cihazdan okunan sonuçlar.

Çözeltinin demir (II) içeriği, ppb	Okunan değer, mV
Blank	57
5	42
10	13
15	0



Yapılan bu çalışmada görülmüştür ki; spektrofotometre içerisinde bulunan çözeltideki demir (II) konsantrasyonu arttıkça cihaz okuma yapamamaktadır. Bundan sonra yapılan bir başka denemede ise Çizelge 4.6'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan ikinci denemede cihazdan okunan sonuçlar.

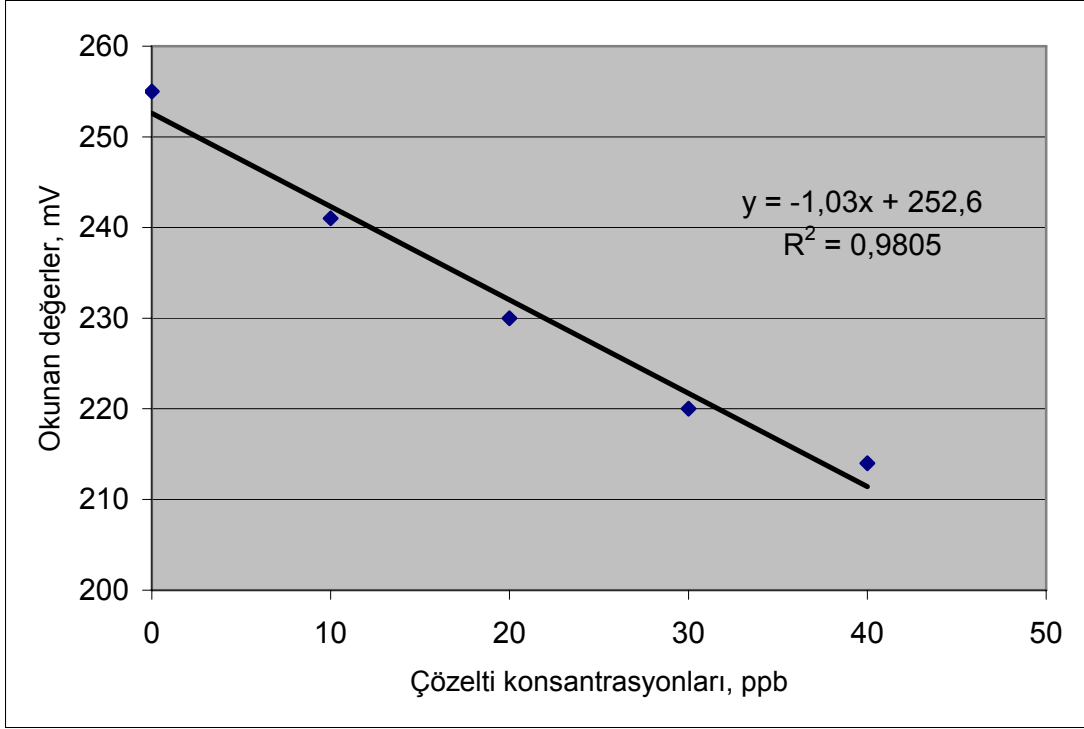
Çözeltinin demir (II) içeriği, ppb	Okunan değer, mV
Blank	80
5	13
10	0

Elde edilen veriler göstermektedir ki; kullanılan ışık kaynağı ölçüm için yetersizdir.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında, ölçümün yapılacağı hücrenin küçültülmesi gerekmektedir. Yeni hücre, basitçe 5 parça dekota'nın birleştirilmesiyle yapılmıştır. 20 cm uzunluğundaki bu hücrenin yüksekliği 5 cm, derinliği ise 2 cm'dir. Diğer hücrelerde olduğu gibi bu hücrenin de bir ucunda ışık kaynağı olarak yeşil LED, diğer ucunda da gelen ışık miktarını ölçecek olan bir fotodiyot konulmuştur. Işık yolunun daha kısa tutulduğu bu hücrede gerçekleşecek ölçümün daha sağlıklı olacağı düşünülmüştür.

Geliştirilen yeni cihazda denemelerin tekrarlanabilmesi için bir kez daha stok demir (II) çözeltisi hazırlanmış ve gerekli seyretmeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çizilen kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı 0,9805 olarak bulunmuştur (Şekil 4.9).

Otomatik analiz sistemi için tasarlanan bilgisayar programının hazır hale getirilmesi beklenirken cihaz üzerinde çalışmalara bir güç kaynağı ve bir avometre ile devam edilmiştir. Güç kaynağı, LED'in yanmasını sağlayacaktır. Avometre ise fotodiyota bağlanıp çözelti içerisinde geçebilen ışığın şiddetini ölçmede kullanılacaktır. LED'in çalışmasını sağlayacak olan güç kaynağı, 3,5 V elektrik verecek şekilde ayarlanmıştır.

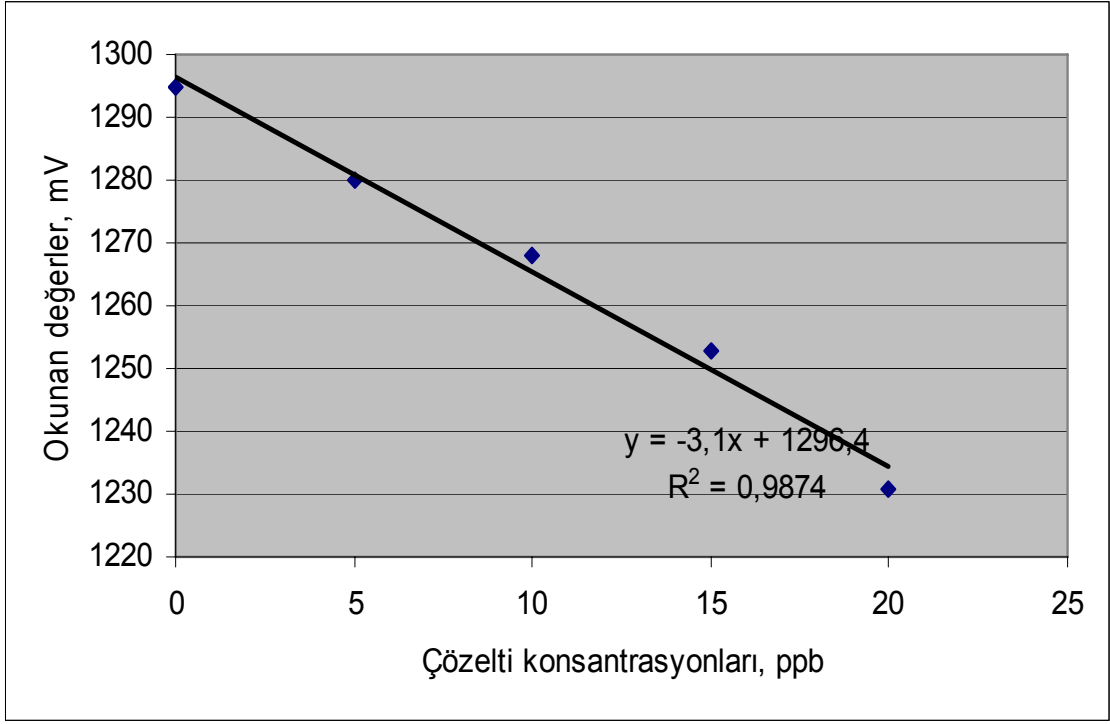


Şekil 4.9. 20 cm ışık yollu spektrofotometre hücresinden elde edilen kalibrasyon grafiği.

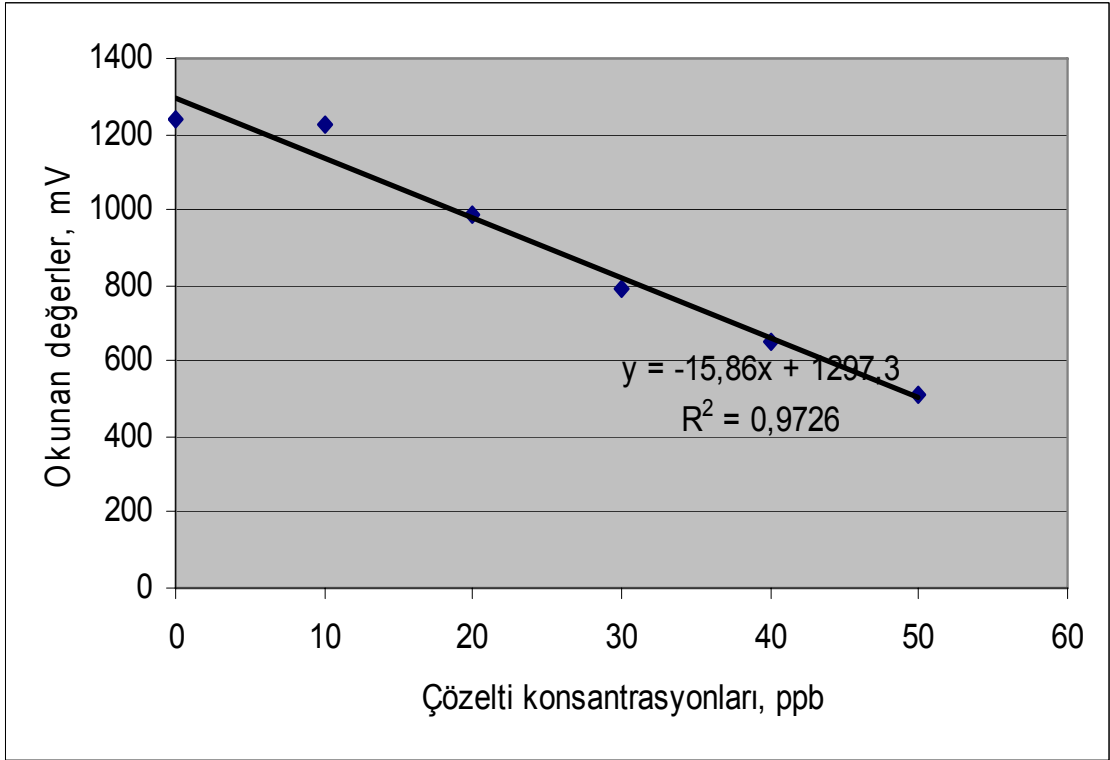
Yapılan denemelerde, ilk olarak stok demir (II) çözeltisi hazırlanmış ve gerekli seyreltmeler yapılarak 5, 10, 15 ve 20 ppb demir (II) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Burada değerlerin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu da, otomatik ölçüm sistemine geçildiğinde hassas ölçüm yapılamamasına neden olacaktır.

Güç kaynağının verdiği elektrik şiddeti düşürülerek çalışmalara devam edilmiştir. Sonraki denemede güç kaynağının verdiği elektrik 3,2 volta düşürülmüştür. Daha sonra stok demir (II) çözeltisi tekrar hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppb demir (II) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Okunan değerler grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.11 elde edilmiştir.

Grafikten görüldüğü üzere, korelasyon katsayısı 0,9726 olarak bulunmuştur. Fakat ilk iki değer arasındaki yakınlık, otomatik ölçüm sistemine geçildiğinde ve bu değerler arası okuma yapıldığında hatalı sonuçlara ulaşmaya neden olacaktır. Bu nedenle, kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan çalışmalara hazırlanacak olan bilgisayar programıyla devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.10. 20 cm'lik spektrofotometre hücresinden ışık şiddetinin artırılması (3.5 volt beslemede) sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.11. 20 cm'lik spektrofotometre hücresinden ışık şiddetinin 3.2 volt besleme elde edilen kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması çalışmaları sırasında, 28.Şubat.2007 günü, Ankara'da, yağmurlu geçmiştir. Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün internet sayfasından, 28.Şubat.2007 günü için alınan bilgiler de günün yağmurlu geçeceği doğrultusundadır (Şekil 4.12) .



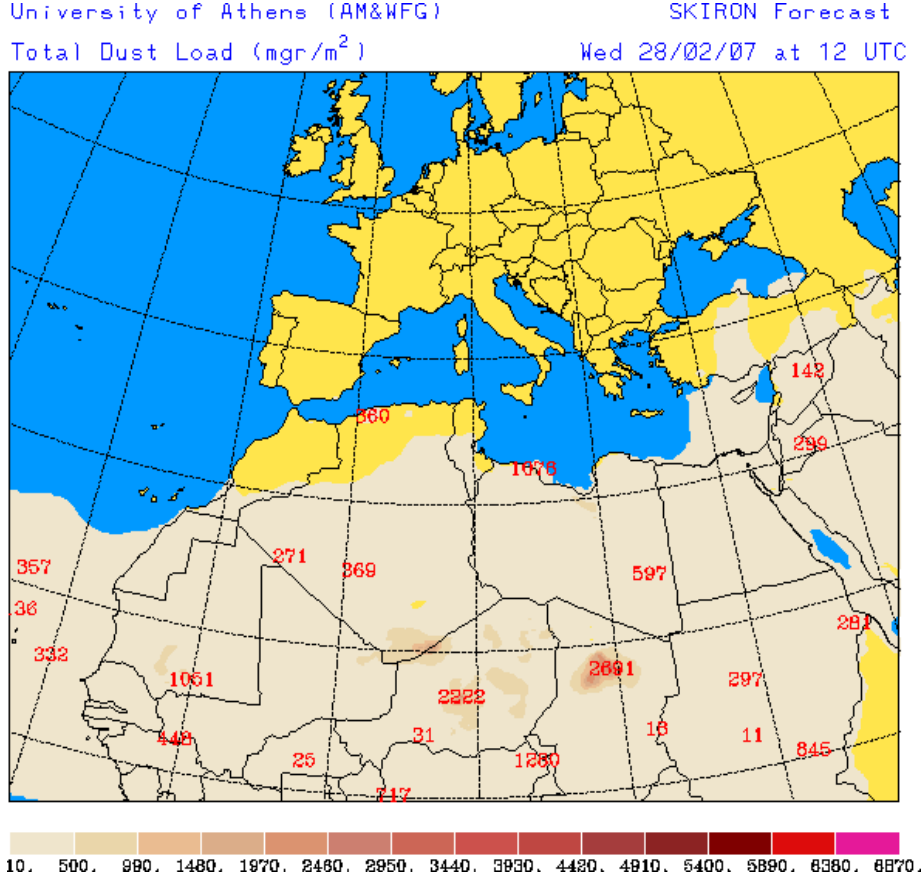
Şekil 4.12. 28.Şubat.2007 günkü hava durumu.

Aynı gün, <http://forecast.uoa.gr/dustindx.html> internet sitesinden elde edilen bilgiye göre Ankara üzerinden, Sahra Çölü'nden kalkmış olan tozların da geçtiği öğrenilmiştir (Şekil 4.13)

Bunun üzerine yağış sırasında, yağmur suyundan örnekler alınıp laboratuarda bulunan spektrofotometrede analiz gerçekleştirilmiştir. Daha önceden çıkarılan kalibrasyon grafiği kullanılarak yağmur suyu içerisindeki demir (II) miktarı bulunmuştur. (Bkz. Şekil 4.4)

Spektrofotometre 562 nm'ye ayarlanarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. İlk önce saf su ile kör çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 50 ml'lik yağmur örneğine 10 ml kimyasal karışımı ilave edilmiştir. Filtreden geçirilmeden yapılan ilk ölçümde, spektrofotometreden 0,016 A okunmuştur. Kalibrasyon grafiğine bakıldığında

(Bkz. Şekil 4.4), o an için örnekte yaklaşık 17 ppb demir (II) bulunduğu görülmüştür. Örnek filtreden geçirildikten sonra spektrofotometrede ölçüm yapılmış ve 0,007 A değerine ulaşılmıştır. Bu değer de grafikten okunduğunda yağmur suyunda yaklaşık 9 ppb demir (II) olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. 28.Şubat.2007 günkü toz durumu.

Şubat ayında güneş, kuzey yarım küreye uzak olduğundan, bulut içerisindeki demir (III)'ün demir (II)'ye dönüşme oranı düşük gerçekleşmiştir. Bunun üzerine toplanan yağmur suyu, laboratuarda bulunan ışık kaynağının altında 15 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda filtreden geçirilmemiş yağmur suyu spektrofotometrede okunmuş ve 0,024 A sonucu elde edilmiştir. Bu değer grafikten okunduğunda örnekteki demir (II) miktarının yaklaşık 24 ppb'ye ulaştığı görülmektedir. Filtreden geçirilmiş örnek analiz edildiğinde ise spektrofotometreden 0,014 A değeri okunmuştur. Bu değer karşılığı, grafikte (Bkz. Şekil 4.4) yaklaşık 15 ppb'ye denk gelmektedir. Örnekler 15 dakika daha ışık altında bekletilip analizleri yapıldığında ise, içeriklerinde önemli değişiklikler gözlemlenmemiştir.

Elde edilen bu bilgiler değerlendirilecek olursa, alınan örneklerde filtre edilmeden ve filtre edilerek ölçülen değerler farklılık göstermektedir. Bunun sebebi olarak toplanan yağmur suyu içerisindeki safsızlıklar görülebilir. Toplanan örneklerin içerdiği safsızlıklar kimyasal karışımında bulunan ferrozin ile kompleksler oluşturmuştur. Bu kompleksler de 562 nm dalga boyunda absorbans vermektedirler. Filtre edilmeden, içerisinde kimyasal karışım konulup spektrofotometreye konulan örnekler içerisinde, ferrozin ile birleşen başka maddelerin de bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.7).

Filtre edilen örnekler için okunan değerlere bakıldığında ise yağmur suyunun demir (II) içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Şekil 4.13'e bakıldığında, Ankara üzerinden çok yoğun bir toz akımının olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.7. 28.Şubat.2007 günü toplanan yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçları.

Ölçümün alındığı saat	Filtre edilmemiş örneğin absorbans değeri, A	Filtre edilmemiş örneğin demir (II) içeriği, ppb	Filtre edilmiş örneğin absorbans değeri, A	Filtre edilmiş örneğin demir (II) içeriği, ppb
15:00	0,016	17	0,007	9
15:15	0,024	24	0,014	15
15:30	0,023	23	0,013	14

Filtre edilmiş ve filtre edilmemiş örnekler ışık altında bekletildiklerinde, içerdikleri demir (II) miktarında değişim gözlemlenmektedir. Bu da ışığın yağmur suyu içerisindeki demir (II) miktarını değiştirebileceği konusunda farklı çalışmaların yapılabileceğini göstermektedir.

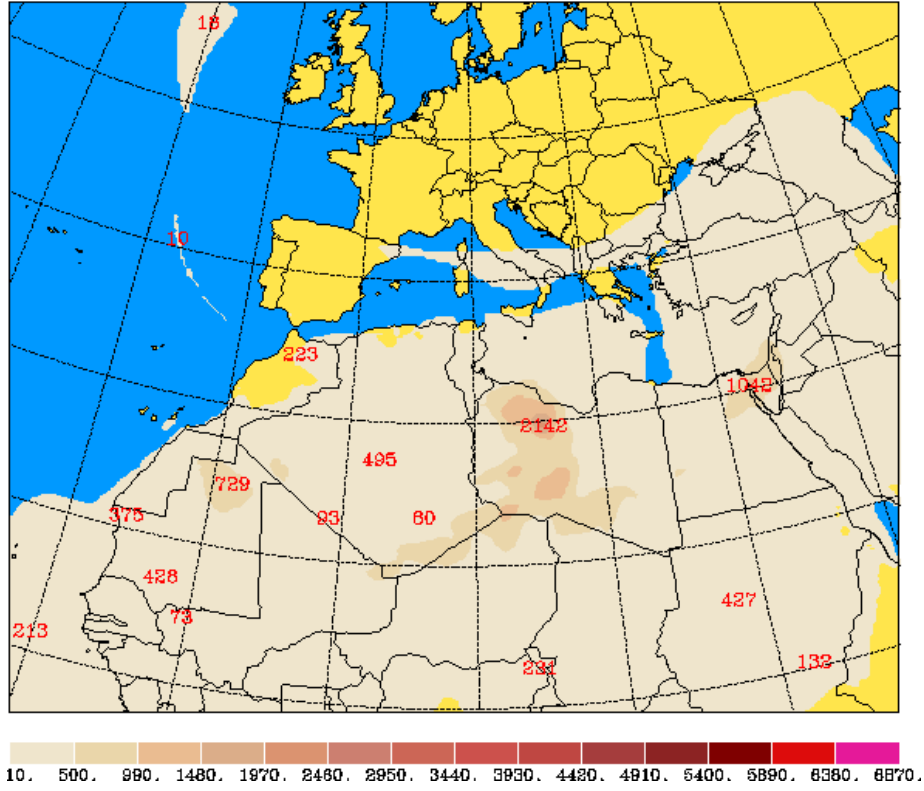
Kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için çalışmalar devam ederken, ölçüm yapılacak hücrenin cam olmasının daha sağlıklı sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Bunun üzerine cam bir hücre tasarlanmış; fakat, içerisine sıvı doldurulduğunda görülen hava kabarcıklarının sonuçları etkilediğinden bu spektrofotometrenin otomatik ölçüm sisteminde kullanılmamasına karar verilmiştir.

Yapılan alışmalar sırasında 05.Nisan.2007 günü Ankara ilinde yağışlı geçmiştir. Aynı gün Sahra l'nden büyük miktarda toz geldiği de bilinmektedir (şekil 4.14). Bunun zerine yağmur suyu toplanmış ve daha önceden yapıldığı gibi laboratuarda bulunan spektrofotometre ile ölçümler yapılmıştır.

Meteoroloji Genel Müdürlüğü internet sayfasından edinilen bilgiye göre, Nisan ayında İç Anadolu Bölgesi'nin yağış ortalaması 34 mm'dir. Ankara'ya ise yaklaşık 25 mm yağmur yağmıştır (<http://www.meteor.gov.tr/2006/zirai/zirai-aylikyagis.aspx>).

İlk rnek biriktikten hemen sonra analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz saat 11:55'de yapılmıştır. Spektrofotometrede okunan absorbans değeri 0,009'dur. 11:56'da yapılan ikinci ölçümde ise absorbans 0,010 olarak okunmuştur. Daha önceden çıkarılan kalibrasyon grafiğine göre (Bkz. şekil 4.4) o an, yağmur suyu içerisinde yaklaşık 11 ppb demir (II) bulunmaktadır.

Yağışın devam etmesiyle örnek alımı da devam etmiştir. Saat 13:55'de alınan örnek spektrofotometrede okutulduğunda 0,014 A değeri görülmüştür. Yeniden grafiğe dönüldüğünde ise (Bkz. şekil 4.4) toplanan örnekte yaklaşık 15 ppb demir (II) bulunduğu görülmektedir. Toplanan bu örnek bir süre karanlıkta bekletilmiş, saat 15:11'de tekrar ölçüm alınmış ve spektrofotometreden 0,013 değeri okunmuştur. Bu değere bakıldığında, yağmur suyu içerisinde yaklaşık 14 ppb demir (II) bulunduğu görülmektedir. rnek toplandıktan sonra 16 dakika karanlık bir ortamda bekletildiğinde içerisindeki demir (II) miktarında bir azalış gözlemlenmektedir. Bundan 1 saat sonra, 16:11'de yapılan son ölçümde ise spektrofotometreden 0,010 A değeri okunmuştur. Bu da, o an örnek içerisinde yaklaşık 11 ppb demir (II) bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. 05.Nisan.2007 günkü toz durumu.

Bir süre sonra yağmur durmuştur. Akşam üzerine doğru yağış yeniden başlamış, örnek toplanmasına devam edilmiştir. Saat 17:38'de yapılan ölçümde spektrofotometreden 0,029 A değeri okunmuştur. Toplanan bu örnekte yaklaşık 29 ppb demir (II) bulunmaktadır. Örnek toplanmasına devam edilmiş ve 18:06'da yeni bir ölçüm daha yapılmıştır. Spektrofotmetreden okunan 0,027 A değeri, o an toplanan örnek içerisinde yaklaşık 27 ppb demir (II) bulunduğunu göstermektedir. Bu örnek de karanlık bir ortama konulmuş ve yarım saat sonra, bu örnekle bir ölçüm daha yapılmıştır. Spektrofotometrede okunan 0,026 A değeri örnek içerisindeki demir (II) miktarının 26 ppb olduğunu göstermektedir.

Yağmur suyu örnekleri toplanmaya devam edilmiş ve saat 18:20 ve 18:36'da iki ayrı ölçüm daha yapılmıştır. Bu iki ölçümde de spektrofotometreden 0,037 A değeri okunmuştur. Bu da toplanan iki örnekte de demir (II) miktarının yaklaşık 36 ppb olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler Çizelge 4.8'de özetlenmiştir.



Çizelge 4.8. 05.Nisan.2007 günü toplanan yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçları.

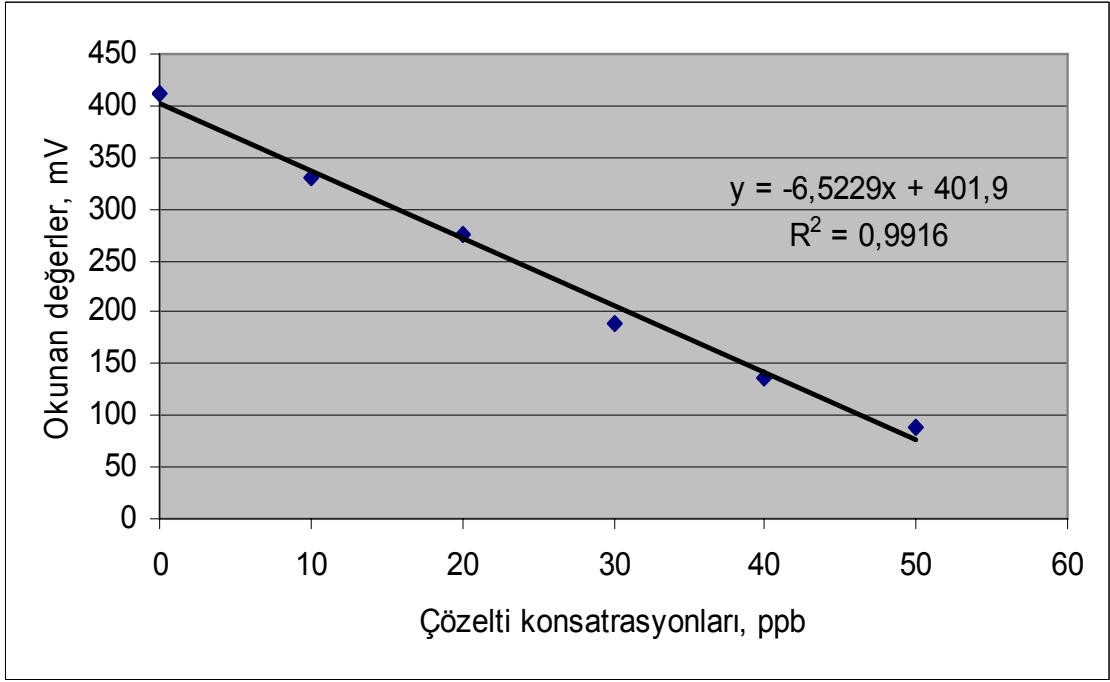
Saat	Absorbans	Örneğin demir(II) içeriği,ppb	Karanlıkta bekleme süresi, dakika	Absorbans	Örneğin demir(II) içeriği, ppb
11:55	0,009	11			
11:56	0,010	11			
13:55	0,014	15	16 (15:11)	0,013	14
			76 (16:11)	0,010	11
17:38	0,029	29			
18:06	0,027	27	30 (18:36)	0,026	26
18:20	0,037	36			
18:36	0,037	36			

Yağmur şiddetinin azalmasıyla beraber örneğin birikme hızı da düşmüştür. Demir (II)'nin kararsız bir element olduğu bilindiğinden örnek toplama işlemine son verilmiştir. Çünkü toplanan örnek içerisindeki demir (II) miktarı zaman geçtikçe azalacak ve o an için yağmur suyu içerisindeki gerçek demir (II) miktarının bilinme olasılığı kalmayacaktır.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, 05.Nisan.2007 günü yağın yağmur içerisindeki demir (II) oranı yüksektir. Şekil 4.14'e bakıldığında toz yoğunluğunun fazla olduğu açıkça görülmektedir. Güneş ışığı şiddeti de demir (II) dönüşümü için yeterlidir.

Ölçüm sistemi için hücre tasarımı da bir yandan devam etmektedir. Bu aşamada, bir ucunda fotodiyot, diğer ucunda yeşil LED bulunan, 17,5 cm uzunluğunda, 5 cm yüksekliğinde ve 1 cm iç çap derinliğinde, dekotadan yapılmış yeni bir hücre tasarlanmış ve sisteme monte edilmiştir.

Sistem için hazırlanan bilgisayar programı kullanılarak kalibrasyon grafiğinin çıkarılma çalışmaları devam etmiştir. Bunun için ilk olarak stok demir (II) çözeltisi hazırlanmış, daha sonra, gerekli seyreltmeler yapılarak 10, 20, 30, 40 ve 50 ppb demir (II) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen değerler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Mikrodenetleyiciden elde edilen okuma sonuçlarına göre elde edilen kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı 0,9916 olarak bulunmuştur. Ayrıca okunan değer aralıklarının yeterince geniş olduğu görülmektedir.

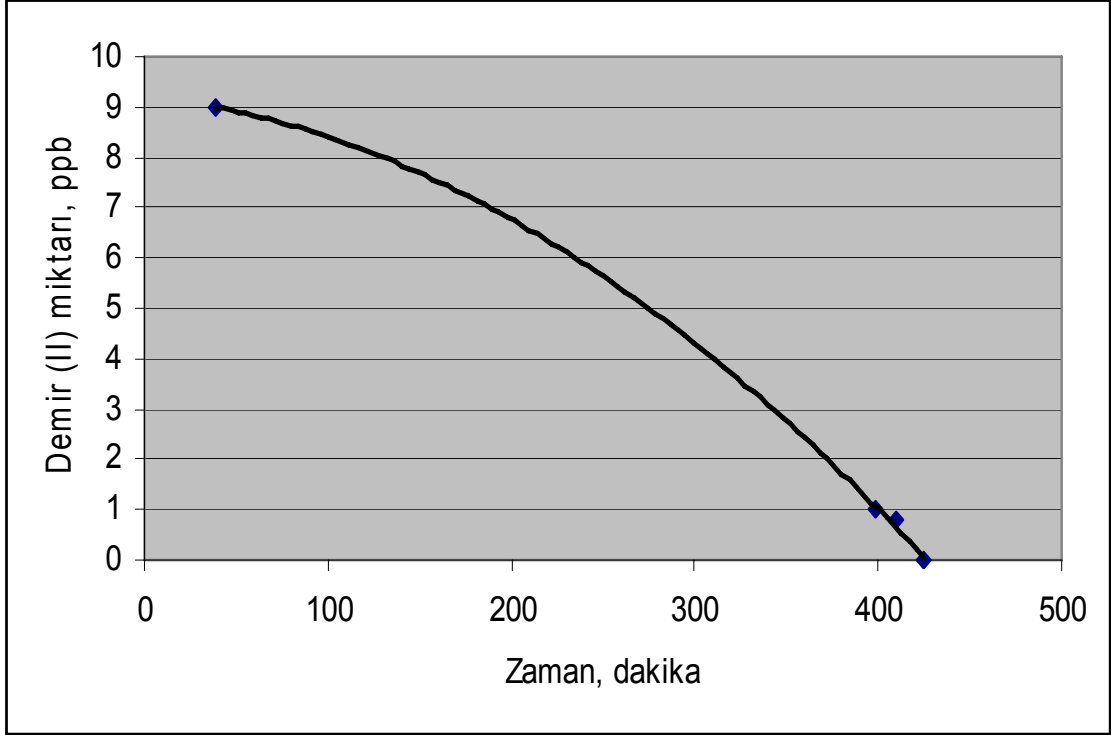
28.Nisan.2007 günü yağın yağmur, otomatik analiz sistemiyle ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.9. 28.Nisan.2007 günü yağın yağmur içerisindeki demir (II) miktarı.

Saat	Cihazdan okunan değer, mV	Örneğin demir (II) miktarı, ppb
12:39	339	9
18:38	392	1
18:51	396	0,8
19:05	410	0

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi, öğlen yağın yağmur içerisinde yaklaşık 9 ppb demir (II) bulunmaktadır. Atmosferdeki toz yoğunluğunun oldukça düşük olduğu 28.Nisan.2007 günü, yağın, akşamüzeri şiddetini arttırmıştır. Elde edilen verilerden de görülmektedir ki; zamanla yağın suyu içerisindeki demir (II) miktarı azalmıştır. Atmosferdeki toz yoğunluğu göz önünde bulundurulduğunda,

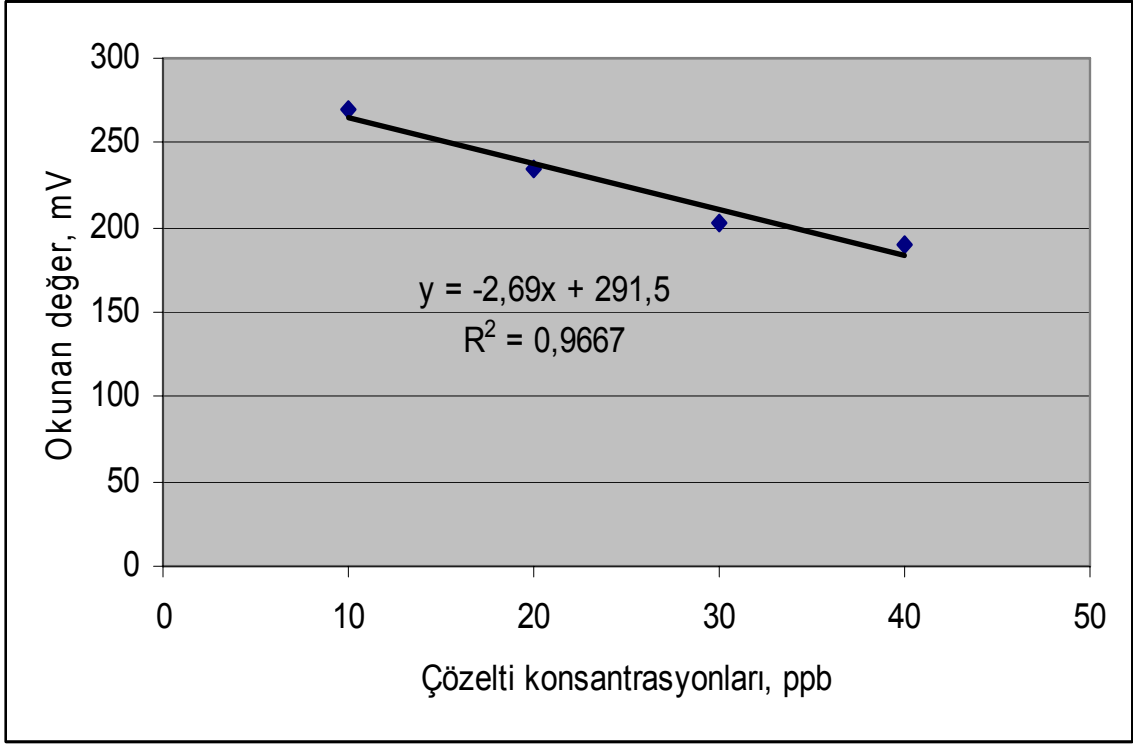
sonuçlar beklendiği gibi çıkmıştır. Ayrıca, güneş işınları öğlen daha şiddetlidir. Akşamzerine doğru güneş işınlarının etkisini yitirmesi, yağmur suyu içerisindeki demir (II) miktarının azalmasına neden olmuştur. şekil 4.16'da azalış açık biçimde görülmektedir.



şekil 4.16. 28.Nisan.2007 günü yağan yağmurdaki demir (II) miktarının azalışı.

Otomatik analiz sistemi kullanılarak alınan bu ölçümler, beklenen sonuçları vermektedir. Analiz süresince, sistem sorunsuz olarak çalışmıştır. Elde edilen veriler cihazın hafızasına kaydedilmiş, daha sonra kaydedilen bu verilere kolaylıkla ulaşılmıştır.

Yüksek miktarda demir (II) içeren ve daha sonra demir (II) konsantrasyonun azaldığı yağışların, analiz sonuçlarını ne yönde etkileyeceğinin görülmesi için, kalibrasyon grafiği, yüksek miktar demir (II) içeren zeltiden başlanıp, içerdiği demir (II) miktarı azaltılarak tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17. Artan konsantrasyonlarla elde edilen kalibrasyon grafiği.

Bu çalışmanın yapılmasının sebebi, yüksek miktarda demir (II) içeren yağışın ardından düşük miktarda demir (II) içeren bir yağış olması halinde analiz sisteminin doğru çalışıp çalışmadığının görülmesidir. Elde edilen grafik değerlendirilecek olursa, okunan değerlerin arasındaki farkın düşük olduğu görülmektedir. Bu da sistemde düşük seviyede kontaminasyon olduğunu göstermektedir. Bunun giderilmesi için spektrofotometrenin yıkanması gerekmektedir.

### 4.3. Otomatik Analiz Sistemi İçin Dedeksiyon Limiti

Otomatik analiz sisteminde kullanılacak uzun ışık yollu spektrofotometrenin kalibrasyon grafiğinin çıkarılmasından sonra, cihazın dedeksiyon limiti bulunmuştur. Dedeksiyon limiti, geliştirilen analiz sisteminin ölçebileceği en düşük demir (II) konsantrasyonunun bilinmesini sağlayacaktır.

Analiz sisteminde kalibrasyon grafiğinin çıkarılması için yapılan çalışmalarda, en düşük, 10 ppb demir (II) çözeltisi kullanılmıştır. Dedeksiyon limitinin

çıkarılması için, 10 ppb demir (II) içeren 10 örneğin analizi gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.10'daki değerlere ulaşılmıştır.

Çizelge 4.10. Otomatik analiz sisteminin dedeksiyon limitinin çıkarılması için, 10 ppb demir (II) içeren çözelti ile yapılan çalışma.

Ölçüm sırası	Cihazdan okunan değer, mV
1	330
2	326
3	333
4	336
5	335
6	326
7	332
8	333
9	330
10	331

Dedeksiyon limitinin hesaplanabilmesi için, ilk olarak bu değerlerin standart sapmasının hesaplanması gereklidir. Bunun için Eş. 4.1. kullanılmıştır (McBean and Rovers, 1998).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (4.1)$$

Burada:

$\sigma$  : Standart sapmayı,

$X_i$  : i sırasındaki değeri,

$\bar{X}$  : Değerlerin aritmetik ortalamasını,

$N$  : Örnek sayısını göstermektedir.

Buradan, standart sapma ( $\sigma$ ) 3,36 olarak bulunur. 10 tane ölçüm olduğu için sistemin serbestlik derecesi ( $N - 1$ ) 9 olarak elde edilir. Analiz sisteminin dedeksiyon limitinin hesaplanması için Eş. 4.2. kullanılmıştır. %99 güvenlilikle hesaplanan dedeksiyon limiti için  $t_{0,01}$  değeri olarak 2,821 bulunmuştur. Bu değere Ek 2'deki tablodan ulaşılmıştır.

$$MDL = t_{0,01} * \sigma \quad (4.2)$$

Burada;

MDL: Dedeksiyon limitini,

$t_{0,01}$ : Hassasiyet derecesini,

$\sigma$  : Standart sapmayı göstermektedir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda otomatik ölçüm sisteminin dedeksiyon limiti 9,39 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, otomatik analiz sisteminin yaklaşık 9 ppb'ye kadar demir (II) içeren yağmur suyu örneklerinin analizinin sağlıklı yapılabileceğini göstermektedir.

## 5. GENEL SONUÇLAR

Cihazın tasarımı sürecinde yağın iki yağmurla, laboratuarda bulunan spektrofotometre ile yapılan çalışmalarda, yağış içerisindeki demir (II) miktarı ölçülmüştür. Sistemin kurulumu tamamlandıktan sonra bir defa yağmur yağmış, cihaz analizi otomatik olarak yapmış ve sonuçları hafızasında saklamıştır.

Laboratuardaki spektrofotometre kullanılarak yapılan ölçümler sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırılacak olursa; 28.Şubat.2007 günü yağın yağmur içerisinde bulunan demir (II) miktarı 05.Nisan.2007 gününe nazaran düşüktür. Bunun nedeni olarak güneş ışığı etkisi gösterilebilir. Nisan ayında güneş ışığı, Şubat ayına oranla Kuzey yarım küreye daha dik gelmektedir. Güneş ışığının demir (II) oluşumu için gerekli olduğu düşünüldüğünde, sonuçların bu yönde çıkmış olması beklenmedik bir durum değildir. Ayrıca, 05.Nisan.2007 günü, 28.Şubat.2007 gününe oranla daha tozlu geçmiştir. Atmosferdeki toz yoğunluğu, yağmur suyu içerisindeki demir (II) oranını etkilemektedir. Toz yoğunluğu daha fazla olduğu zamanlarda, yeterli güneş ışığı varlığında yağmur yağması halinde, yeryüzüne daha fazla demir (II) inecektir. Düşük toz yoğunluğunda yeryüzüne yüksek miktarda demir (II) inmesi beklenen bir durum değildir.

28.Nisan.2007 günü yağın yağmur suyu içerisindeki demir (II) miktarı, geliştirilen otomatik analiz sistemiyle ölçülmüştür. Analiz sırasında cihaz,

yağmur suyu örneği toplamış, örneği otomatik olarak filtreden geçirmiş, analizi gerçekleştirmiş, sonuçları hafızasında kaydetmiştir. Ölçüm değerlerine daha sonra ulaşabilmek de mümkün olmuştur.

Elde edilen sonuçlardan da görülmektedir ki; öğlen yağın yağmur içerisinde yaklaşık 9 ppb demir (II) bulunmaktadır. Akşam üzeri toplanan örneklerde eser miktarda demir (II) bulunmaktadır. Güneş ışığı etkisini kaybettiğçe, yağmur suyu içerisindeki demir (II) konsantrasyonu düşmüştür.

## **6. ÖNERİLER**

Tezin amacı doğrultusunda tasarlanan otomatik ölçüm sistemi sorunsuz olarak çalışmaktadır. İleride bu cihaz kullanılarak, yağışların demir (II) içeriklerinin dönemsel dağılımı izlenebilir. Uzun bir süreyi kapsayacak şekilde yapılacak olan bu çalışma ile, yağışlar içerisindeki demir (II) miktarının mevsimsel dağılımı gözlemlenip, güneş ışığının demir (II) miktarına etkisi araştırılabilir.

Sahra tozlarının hareketi düşünüldüğünde, bu otomatik ölçüm cihazı, örneğin; Muğla'da, Ankara'da ve Samsun'da kurulacak olursa, tozun ilerleme yönünde ve güneş ışığı varlığında yağışlar değerlendirilebilir. Bu doğrultuda elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilip, ışık miktarının yağmur suyundaki demir (II) içeriğini ne yönde etkilediği rahatlıkla görülebilir. Tozun dağılımı açısından düşünüldüğünde, aynı anda Muğla'da yağın yağmur ile Samsun'da yağın yağmur birlikte değerlendirilip güneş ışığı miktarı da göz önüne alındığında yararlı sonuçlara ulaşılabilir.

Otomatik ölçüm sistemi özel olarak ele alınırsa; kullanılan ışık kaynağı değiştirilerek farklı elementler için de rahatlıkla ölçüm yapılabilecektir. Ölçülecek olan elementin hangi dalga boyunda en yüksek absorbanı verdiği bilinirse, ona uygun ışık kaynağı seçilip, sistem o element için yeniden düzenlenebilir.

Bunun yanında cihaza yapılacak eklemelerle, yağmur suyunun pH'ının da ölçülmesi gerçekleştirilebilir. Böylece yağmur suyu içerisindeki demir (II)

konsantrasyonunun yanında, örneğin pH'ının da bilinmesi, elde edilen sonuçların yorumuna pH değerinin de katılması sağlanabilir.

Ayrıca, çatıda bulunan yağmur suyu toplama ünitesi bir kapakla kapatılabilir. Bu kapağa bağlanan sensörler yardımıyla yağışın başladığı, bilgisayar programına iletilip kapağın otomatik olarak açılması sağlanabilir. Bu sayede, yağış olmadığı dönemlerde çatıdaki toplama ünitesinin dış etkilerden korunması sağlanabilir. Bu bölüm kapalı tutularak, sadece yağış zamanında açılıp analizin daha doğru sonuçlar vermesi sağlanabilir.

Yapılan hesaplamalar sonucu, geliştirilen spektrofotometrenin dedeksiyon limitinin 9 ppb olduğu görülmektedir. Bunun anlamı, cihazın 9 ppb altında doğru ölçüm yapamayacağıdır. Çok düşük miktarda demir (II) içeren yağmur suyu örneklerinin analizinde, geliştirilen bu spektrofotometre hassas ölçüm yapamayacaktır. Işık yolu uzatılarak daha düşük konsantrasyonlara inilebilir. Işık kaynağı olarak daha güçlü bir LED, daha hassas okuma yapan başka bir fotodiyot kullanılması düşük konsantrasyonların ölçümünü sağlayacaktır.

Bunlara ek olarak; yapılan ölçümler, spektrofotometrede kontaminasyon olduğunu göstermektedir. Birikim olmaması için spektrofotometrede herhangi bir ek yeri bulunmamalıdır. Camdan yapılmış, uzun ışık yollu bir spektrofotometre ile daha sağlıklı ölçümler yapılabilir. Ayrıca, kontaminasyonun engellenmesi için, otomatik ölçüm sistemine bir yıkama ünitesi de eklenebilir. Her ölçümden sonra yıkanan sistemde, önceki ölçümden kalıntı kalmayacak ve daha doğru sonuçlara ulaşılması sağlanacaktır.

Bu yöntem ile yağmur suyu içerisinde kullanılabilir demirin ölçülmesi, yağmurun sadece su ve atmosferik kirleticiler veya çöl kökenli tozlardan kaynaklanan askıda katı madde içeren bir karışım olmadığını göstermektedir. Yağmura "bereket" sıfatını katan özellik de, Saydam ve Senyuva (2002)'nin gösterdiği mekanizma sonucunda ortaya çıkan ve bu tez çalışması ile de ölçülen, içerdiği kullanılabilir demir olmaktadır. Düşük miktarda demirin, bitki gelişimi için önemsiz olduğu öne sürülse bile, Ezzati (2007) tarafından yapılan deneylerde bu orandaki demir (II) miktarının bitki gelişimine, en az ideal gübre karışımı



kadar etki edebildiği gösterilmiştir. Grönland ve Antartika'dan alınan buzul örneklerine bakıldığında, toz taşınımı olayının en azından geçmiş 600.000 seneden bu yana devam etmekte olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, tabiat atmosferik yollardan gelen bu oranlara göre kendisini ayarlamış ve genetik uyum sağlamıştır.

Yerkürede, Sahra gibi atmosfere toz katma kapasitesine sahip diğer bazı çöl kaynakları da mevcuttur. Bu tozlardan etkilenen ülkelerde de bu denli ölçümlerin yapılması, hatta elde edilen verilerin belirli bir merkezde toplanması ile çöllerin küresel etkileri hakkında daha yeterli bilgilere ulaşmak mümkün olacaktır.

Tabiat bu olayı gerçekleştiriyorsa bilim dünyasının da bunu ölçmesi, bütçelendirmesi ve tabiata olası etkilerini de ortaya koyması gerekmektedir. Bu olayın göz ardı edilerek küresel döngüler hakkında fikir öne sürülmesi gerçeklerle bağdaşmamaktadır. Kısa dönemde yapılabilecekler arasında aşağıdaki sayılanlar önerilebilir.

- Meteoroloji radarları ile de takip edilebilen ve GIS veri tabanına aktarılabilen yağışların toz ve güneş ışığı ile ilişkilendirilmesi,
- Gece gündüz yağışları arasında farklılıklar yaratılarak alıcı ortamdaki tarlaların verimliliğinin artırılması,
- Daha ekonomik gübre kullanımının sağlanması,
- Toprağın yorulmasının önlenmesi,
- Gereksiz gübre tüketiminin önüne geçilmesi,
- Meteoroloji radar verilerine, ayrı bir katma değer yaratılması,
- Tez çalışmada ileri sürülen yöntemin pazarlanması ile ekonomiye girdi sağlanması mümkün olabilecektir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akçalı, A., Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, Cemal Gürsel Cad., No: 18, Ankara.
- Altınışik, M., Yayınlarım, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/yayinlistem.htm>.
- Ball, J. W., Nordstorm, D., K., McCleskey, R., B., Bangthanh, T., 1999, A new Method for the Direct Determination of Dissolved Fe(III) Concentration in Acid Mine Waters, U. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99 – 4018A, Volume 1, 297 – 305.
- Bennama, M. M., 2005, Libya Toprak Örneklerinin Bazı Özelliklerinin Saptanması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Fuzzi, S., Gobbi, G., van Dingenen, R., Tositti, L., Balkanski, Y., 2003, Ozone and Aerosol Correlation During Sahara Dust Transport Episodes at MT. Cimone, Geophysical Research Abstracts, Vol. 5, 05076.
- Coude – Gausson, G., 1991, Les Poussières Sahariennes, John Libbey Eurotext, 485 pp.
- Croot, P.L., Johansson, M., 2000, Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC), Electroanalysis, 8, 565.
- Çıngı, F., 2003, Topraktaki Demir Mineralleri ve Demirin Bitki Tarafından Emilmesi, [http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makale\\_id=28](http://www.akvaryumkulubu.org/makale.php?makale_id=28).
- Düzen Laboratuvarları internet sayfası, <http://www.duzen.com.tr/makaleayrinti.aspx?id=2>.
- Eigenbrodt Environmental Measurement Systems, [http://www.eigenbrodt.de/front\\_content.php?idcat=7&client=1&lang=1](http://www.eigenbrodt.de/front_content.php?idcat=7&client=1&lang=1).
- Fischer, A. C., Verburg, T. G., Wolterbeek, H., Th., 2007, Off – line chromatographic assessment of Fe (II) in seawater, Talanta, 72, 54 – 59.
- Goudie, A. S., Middleton, N. J., 2001, Saharan dust storms: nature and consequences, Earth – Science, 56, 179 – 204.
- Gündüz, T., 2004, İnrümentel Analiz, Gazi Kitapevi, 74 – 123 s.

- King, D. W., Lin, J., Kester, D. R., 1991, Determination of Fe(II) in seawater at nanomolar concentrations, *Anal. Chim. Acta*, 247:125 – 132.
- King, D. W., Lounsbury, H. A., Millero, F. J., 1995, Rates and mechanism of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 3, 818.
- Koçak, K., 2004, Atmosfer Optiği, <http://www3.itu.edu.tr/~kkocak/optik.htm>.
- Legrand, M. C. Feniet-Saigne, E.S. Saltzman, C. Germain, N.I. Barkov, and V.N. Petrov, 1991, Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycle, *Nature*, 350.
- Lin, J., Kester, D. R., 1992, The kinetics of Fe(II) complexation by ferrozine in seawater, *Mar. Chem.*, 38, 283-301.
- Martin, H. B., Fitzwater, S. E., 1988, Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North – east Pacific subarctic, *Nature*, 331, 341 – 343.
- McBean, E. A., Rovers, F. A., 1998, Statistical Procedures For Analysis Of Environmental Monitoring Data & Risk Assessment, Prentice Hall PTR Environmental Management & Engineering Series, Vol 3, pp. 21 – 25, 222 – 229.
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü internet sayfası, <http://www.meteor.gov.tr>.
- Onacak, T. 2005, 2006, 2007, kişisel görüşmeler, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Beytepe 06532, Ankara, [turkay@hacettepe.edu.tr](mailto:turkay@hacettepe.edu.tr).
- Onacak, T., 2006, Fluid level – sensor controlled fully automatic spectrophotometry system, *Instrumentation Science & Technology*, 34, 347 – 357.
- Onacak, T., 2007, A robotic filter change system, *Instrumentation Science & Technology*, 35, 33 – 39.
- Rijkenberg, M.J.A., Fischer, A.C., Kroon, J.J., Gerringa, L.J.A., Timmermans, K.R., Wolterbeek, H.Th. and de Baar, H.J.W., 2005, The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean, *Mar. Chem.*, 119.
- Saydam, A. C., 1996, Can we predict harmful alge bloom date? *Harmful Alge Newsletter*, 15: 5-9. UNESCO/ IOC.

- Saydam, A. C., Polat, İ., 1999, The impact of Saharan dust on the occurrence of algae bloom, Proceeding of EUROTRAC Symposium' 98, Eds: Borrell, P:m: and Borrell, P. WIT press, Southampton. 656-663.
- Saydam, A. C., Ağustos 2000, Türkiye'nin Bilinmeyen Kaynağı, Çöl Tozundan Kar, Bilim ve Teknik, 68-72.
- Saydam, A. C., Mart 2001, Bulutların Ereği, Yani Bir İklim Modeli Önerisi, Bilim ve Teknik, 76-80.
- Saydam, A. C., Ekim 2002, Doğayı Taklit Etmek Yeterli, İklim Kontrolü, Bilim ve Teknik, 38-48.
- Saydam, A. C., Senyuva, H.Z., 2002, Deserts: Can they be the potential suppliers of bioavailable iron?, Geophysical Research Letters, Vol. 29, No. 11, 1524.
- Saydam, A. C. 2005, 2006, 2007, kişisel görüşme, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Beytepe 06532, Ankara, saydam@hacettepe.edu.tr.
- Simonson, R. W., 1995, Airbone dust and its significance to soils., Geoderma, 65, 1 – 43.
- Skoog, D. A., Donald, M. W., Holler, F. J., 1996, Analitik Kimya Temelleri, (çev: Prof. Dr. O. Yavuz Ataman, Prof. Dr. M. Tevfik Orbey, Prof. Dr. Esmâ Kılıç, Prof. Dr. A. Osman Solak, Doç. Dr. Ziya Kılıç, Prof. Dr. A. Rehber Türker, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hazma Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 303 – 305 s.
- Stookey, L. L., 1970, Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron, Anal. Chem., 42, 779 – 781.
- Tekin, N., 2003, Measurement of the Spectroscopic Properties of Benzoic Acid – Solvent Systems by UV – Spectrophotometry, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5,2, 55 – 64.
- Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., Van Cappellen, P., 2000, The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters, Applied Chemsitry, 15, 785 – 790.
- Weeks, D. A., Bruland, K. W., 2002, Improved method for shipboard determination of iron in seawater by flow injection analysis, Anal. Chim. Acta, 1, 21.
- Winckler, g., Fischer, H., 2006, 30,000 Years of Cosmic Dust in Antarctic Ice, Sience, 313, 491 p.
- Yaloon, D. H., 1997, Soils in the Mediterranean region: what makes them different?, Catena, 157 – 169.

Yılmaz, G., 2006, Değişik Toprak Kökenli Doğal Besin Ortamlarının *Spirulina* Üretimine Etkilerinin Kesikli Reaktörler Kullanılarak İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 70 s.

# EKLER

## EK 1. OTOMATİK ANALİZ SİSTEMİ MİKRODENETLEYİCİ PROGRAMI

Pause 2000

### “Sistem Tanımlamaları”

```
INCLUDE "modedefs.bas"  
ADCON1 = 7
```

### “Harici bellek (eeprom) tanımlamaları”

```
EEPROM_SCLK      var      PORTC.4  
EEPROM_DATA      var      PORTD.3  
BARO              con      142  
EEPROM_READ      con      %10100001  
EEPROM_WRITE     con      %10100000
```

### “Saat (RTC) tanımlamaları”

```
RST  var  PORTD.4  
IO   var  PORTC.7  
SCLK var  PORTD.2
```

### “Analog-Dijital çevirici (ADC) tanımlamaları”

```
define ADC_bits 10  
define ADC_clock 3  
define ADC_sampleus 50
```

### “Değişken Tanımlamaları”

```
rtcyear      var      byte  
rtcday       var      byte  
rtcmonth     var      byte  
rtcdate      var      byte  
rtchr        var      byte  
rtcmin       var      byte  
rtcsec       var      byte  
rtccontrol   var      byte  
ext_address2 var word  
ext_address  var word  
i            var word
```

```
a var byte  
deg var byte
```

```
yaza var byte  
yazb var byte
```

```
eepromdata var byte  
Vend var word  
topbol var word  
topkal var word  
adc_value var word  
a_deger var byte  
b_deger var byte  
bolson var byte  
kalson var byte  
kalson1 var byte  
harad var byte
```

Pause 1000

```
LOW RST  
LOW SCLK
```

Pause 1000  
**“Ana Döngü”**  
Dongu:

ADCON1=7

RST = 1

SHIFTOUT IO, SCLK, LSBFIRST, [\$bf]

SHIF TIN IO, SCLK, LSBPRE, [rtcsec,rtcmin,rtchr,rtcdate,rtcmonth,rtcday,rtcyear,rtccontrol]  
RST = 0

LCDOUT \$Fe,1  
LCDOUT hex2 rtchr, ":", hex2 rtcmin, ":", hex2 rtcsec, " Son=A"  
LCDOUT \$Fe, \$C0  
LCDOUT "Yagis Bekleniyor"

If PORTC.0=1 then  
Gosub kontrol  
endif

If PORTE.1=1 then  
deg=1  
Gosub butbos  
endif

Pause 50

Goto Dongu

butbos:

If deg=1 then  
for i=1 to 80  
If PORTE.1=0 then  
ext\_address=1  
Gosub ara1  
endif  
pause 50  
next i  
endif

Goto butbos

kontrol:

Pause 3000

If PORTC.0=1 then  
Gosub yetyag  
else  
Gosub dongu  
endif

Goto kontrol

**“Yeterli Yağış Kontrol alt programı”**  
yetyag:



```
LCDOUT $Fe,1
LCDOUT "Yeterli yagis"
LCDOUT $Fe, $C0
LCDOUT "Bekleniyor"
```

```
For i=1 to 10000
If PORTC.1=1 then
Gosub kontrol1
endif
Pause 60
next i
```

```
High PORTB.5
Pause 60000
Low PORTB.5
```

```
Goto dongu
```

```
kontrol1:
```

```
Pause 5000
If PORTC.1=1 then
Read 1, harad
Pause 100
ext_address=harad
```

```
Gosub filtre
else
Gosub yetyag
endif
```

```
Goto kontrol1
```

```
“Filtre yerleştirme alt programı”
```

```
filtre:
```

```
Pause 2000
```

```
High PORTB.7
Pause 3000
Low PORTB.7
```

```
Pause 2000
```

```
for i=1 to 10000
```

```
If PORTB.6=1 then
Gosub pompa
endif
```

```
Pause 60
```

```
next i
```

```
Goto dongu
```

```
“Pompa çalıştırma, örnek ve reagent alım alt programı”
```

```
pompa:
```

```
LCDOUT $Fe,1
```

```
LCDOUT "Ornek"  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Aliniyor"
```

```
High PORTB.4  
Pause 1000  
High PORTC.5  
Pause 10000
```

```
Low PORTB.4  
Pause 500  
Low PORTC.5  
Pause 1500
```

```
LCDOUT $Fe,1  
LCDOUT "Bosaltma"  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Bosaltma"
```

```
High PORTB.5  
Pause 10000  
Low PORTB.5
```

```
High PORTD.6
```

```
For i=1 to 1000
```

```
If PORTC.2=1 then  
Gosub alma  
endif  
Pause 60
```

```
next i
```

```
Goto pompa
```

```
alma:
```

```
Low PORTD.6
```

```
Pause 1000
```

```
High PORTB.2
```

```
realma:
```

```
LCDOUT $Fe,1  
LCDOUT "Reagent"  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Aliniyor"
```

```
If PORTC.3=1 then  
Low PORTB.2  
Pause 5000  
High PORTC.6  
Pause 10000  
Low PORTC.6  
High PORTB.1  
Pause 60000  
Low PORTB.1
```

```

Gosub olcum2
endif
Goto realma

Pause 5000

“Ölçüm alma, ortalama ve kayıt alt programı”
Olcum2:

High PORTD.0

Pause 60000
Pause 60000
Pause 60000

Gosub olcum1

RST = 1
    SHIFTOUT IO, SCLK, LSBFIRST, [$bf]
    SHIFTIN IO, SCLK, LSBPRE,
[rtcsec,rtcmin,rtchr,rtcdate,rtcmonth,rtcday,rtcyear,rtccontrol]
RST = 0

Pause 100

i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address, [rtcdate]
    pause 5

    ext_address = ext_address + 1

i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address, [rtchr]
    pause 5

    ext_address = ext_address + 1

i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address, [rtcmin]
    pause 5

    ext_address = ext_address + 1

i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address, [bolson]
    pause 5

    ext_address = ext_address + 1

i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address, [A]
    pause 5

    ext_address = ext_address + 1

harad=ext_address

Write 1, harad

Pause 1000

read 1, harad

LCDOUT $Fe,1

```

```
LCDOUT "SON SON"  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT dec2 harad
```

```
Pause 2000
```

```
Low PORTD.0
```

```
LCDOUT $Fe,1  
LCDOUT "Hucre "  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Bosaliyor"
```

```
High PORTD.7  
Pause 45000  
Low PORTD.7
```

```
Gosub yikama
```

```
"İkinci ölçüm için bekleme"
```

```
LCDOUT $Fe,1  
LCDOUT "ikinci Olcum"  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Bekleniyor"
```

```
For i=1 to 30  
Pause 60000  
next i
```

```
High PORTB.5  
Pause 30000  
Low PORTB.5
```

```
Goto dongu
```

```
"Yıkama alt programı"
```

```
yikama:
```

```
LCDOUT $Fe,1  
LCDOUT "Yıkama "  
LCDOUT $Fe, $C0  
LCDOUT "Yapiliyor"
```

```
High PORTB.4  
Pause 1000  
High PORTC.5  
Pause 10000
```

```
Low PORTB.4  
Pause 500  
Low PORTC.5  
Pause 1500
```

```
High PORTD.6
```

```
For i=1 to 1000
```

```
If PORTC.3=1 then  
Gosub alma1  
endif
```

```

Pause 60

next i

alma1:

High PORTB.5
Pause 20000
Low PORTB.5

Low PORTD.6

High PORTB.7
Pause 3000
Low PORTB.7

High PORTC.6
Pause 10000
Low PORTC.6

High PORTB.1
Pause 20000
High PORTD.7
Pause 10000
High PORTD.6
Pause 30000

Low PORTD.6
Pause 1000
Low PORTB.1
Pause 1000
Low PORTD.7

return

ara1:

LCDOUT $Fe,1
LCDOUT hex2 rtcdat, ":", hex2 rtchr,":", hex2 rtcmin
LCDOUT $Fe, $C0
LCDOUT "SO=", dec2 yaz, "===", dec2 yazb

If PORTE.1=1 then
deg=1
Gosub butbos1
endif

IF PORTE.2=1 then
deg=2
Gosub butbos1
endif

Pause 50

Goto ara1

butbos1:

If deg=1 then
for i=1 to 80

```

```

If PORTE.1=0 then
Gosub okuma
endif
pause 50
next i
endif

If deg=2 then
for i=1 to 80
If PORTE.2=0 then
Gosub dongu
endif
pause 50
next i
endif

Goto butbos1

okuma:

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address, [rtcdat]
  Pause 5
ext_address = ext_address + 1

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address, [rtchr]
  Pause 5
ext_address = ext_address + 1

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address, [rtcmin]
  Pause 5
ext_address = ext_address + 1

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address, [yaza]
  pause 5
  ext_address = ext_address + 1

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address, [yazb]
  pause 5
  ext_address = ext_address + 1

goto ara1

olcum1:

LCDOUT $Fe,1
LCDOUT "Olcum"
LCDOUT $Fe, $C0
LCDOUT "Aliniyor "

Pause 3000

ext_address2=800

For i=1 to 100
Gosub olcum
eepromdata = Vend.highbyte
i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address2, [eepromdata]
pause 5
ext_address2 = ext_address2 + 1

```

```

eepromdata = Vend.lowbyte
i2cwrite EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_WRITE, ext_address2, [eepromdata]
pause 5
ext_address2 = ext_address2 + 1
Pause 100
next i

ext_address2= 800

topbol = 0
topkal = 0

For i=1 to 100

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address2, [eepromdata]
    pause 5
    adc_value.highbyte = eepromdata
    ext_address2 = ext_address2 + 1

i2cread EEPROM_DATA, EEPROM_SCLK, EEPROM_READ, ext_address2, [eepromdata]
    pause 5
    adc_value.lowbyte = eepromdata
    ext_address2= ext_address2 + 1

a_deger = adc_value / 100
topbol = topbol + a_deger
b_deger = adc_value // 100
topkal = topkal + b_deger

next i

bolson = topbol / 100
kalson1 = topbol // 100
kalson = topkal / 100
A = kalson1 + kalson

IF A>100 then
bolson = bolson +1
A=A-100
else
endif

Low PORTD.0

return

olcum:
ADCON1=%10000000
adcin 5, Vend
return

end

```

## EK 2. DEDEKSİYON LİMİTİNİ BULMAK İÇİN t – DAĞILIMI DEĞERLERİ

TABLE A.4 Critical values for the t-distribution

Degrees of freedom	Level of Significance for a One-Tailed Test							
	0.250	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005	0.0025	0.0005
	Level of Significance for Two-Tailed Test							
	0.500	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010	0.005	0.001
1	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	27.321	536.627
2	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.599
3	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	5.408
8	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	5.041
9	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
11	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.437
12	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	4.318
13	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	4.221
14	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	4.140
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	4.073
16	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	4.015
17	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.965
18	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.922
19	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.883
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
21	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.819
22	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.792
23	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.768
24	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.745
25	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
26	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.707
27	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.690
28	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.674
29	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.659
30	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
35	0.682	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	2.996	3.591
40	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.551
45	0.680	1.301	1.679	2.014	2.412	2.690	2.952	3.520
50	0.679	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.496
55	0.679	1.297	1.673	2.004	2.396	2.668	2.925	3.476
60	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
65	0.678	1.295	1.669	1.997	2.385	2.654	2.906	3.447
70	0.678	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	2.899	3.435
80	0.678	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.416
90	0.677	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	2.878	3.402
100	0.677	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.390
125	0.676	1.288	1.657	1.979	2.357	2.616	2.858	3.370
150	0.676	1.287	1.655	1.976	2.351	2.609	2.849	3.357
200	0.676	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	2.839	3.340
∞	0.6745	1.2816	1.6448	1.9600	2.3267	2.5758	2.8070	3.2905

(normal)

Source: R. H. McCuen, *Statistical Methods for Engineers*, © 1985, p. 389. Reprinted by permission of Prentice-Hall, Inc.,



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlkiz Durukan  
Doğum Yeri : ANKARA  
Doğum Yılı : 19.05.1981  
Medeni Hali : Bekar  
e-mail : ilkizdurukan@gmail.com

### Eğitim ve Akademik Durumu:

Lisans (1999-2003) Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü  
Lise (1996-1999) Özel Arı Lisesi  
İlkokul (1993 -1996) Özel Atılım Lisesi  
Yabancı Dil: İngilizce (iyi), İspanyolca (iyi).

### İş Tecrübesi:

Temmuz 2005- Ocak 2007 Ankara Barosu  
Ocak 2005- Mayıs 2005 Santek Havuz A.Ş.