

9872.

**KAYSERİ CİVARINDAKİ AKARSULARIN
ANORGANİK KİRLİLİK
AÇISINDAN İNCELENMESİ**

Mustafa SOYLAK

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans
Tezi Olarak Sunulmuştur**

Haziran - 1990

9872.

**KAYSERİ CİVARINDAKİ AKARSULARIN
ANORGANİK KİRLİLİK
AÇISINDAN İNCELENMESİ**

Mustafa SOYLAK

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans
Tezi olarak sunulmuştur**

Haziran-1990

**T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TE-
Zİ olarak kabul edilmiştir.

19/7/1990

BAŞKAN: Prof. Dr. Mehmet Doğan *M. Doğan*

UYE: Doç. Dr. Latif Elçi *L. Elçi*

UYE: Yrd. Doç. Dr. Senal Kartal *S. Kartal*

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim
üyelerine ait olduğunu onaylarım.

25/7/1990

Ibrahim Uzun
Enstitü Müdürü V.
Doç. Dr. İbrahim Uzun

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa SOYLAK
Baba Adı : Mehmet
Ana Adı : Lebus
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 13.02.1967

İlk ve orta öğrenimini Kayseri'de tamamladı. 1984 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1988 yılında ilk dönem mezunları arasında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, her konuda yakın ilgi ve yardımlarını esirgemyen, bu konu üzerinde çalışma fırsatını sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr.Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bana her zaman destek veren sayın hocam Doç. Dr.Latif ELÇİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Arş.Gör.Sabri ÇAVUŞ'a ve bilgisayarla çalışmalarımda yardımcı olan Arş.Gör.Tuncay KARAASLAN'a teşekkür ederim.

Su numunelerinin toplanmasındaki yardımlarından dolayı DSİ XII.Bölge Müdürlüğü yetkililerine ve kimya laboratuvarı çalışanlarına, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile çalışmalarına izin veren Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı yönetici ve ilgililerine teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada Kayseri civarındaki akarsulardan Kızılırmak, Sarmısaklı Çayı, Zamantı Irmağından dört mevsim boyunca alınan su numunelerinin analizleri yapılmıştır.

Su numunelerindeki alkali elementler alev fotometresiyle, toprak alkali elementleri ise direk olarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. NO_3^- ve PO_4^{3-} anyonlarının tayinlerinde spektrofotometrik, SO_4^{2-} ve Cl^- anyonlarının tayinlerinde ise titrimetrik yöntemler kullanılmıştır. Eser metal iyonlarının tayinleri, Amberlit XAD-4 reçinesi yardımıyla zenginleştirildikten sonra, enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile yapılmıştır. Zenginleştirme yöntemi ile ilgili analitik parametreler de incelenmiştir. Zenginleştirme yönteminin geri kazanma verimi % 90-95, % bağıl standart sapması % 1-4 olarak bulunmuştur.

Su numunelerinin analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar genel olarak kirlenme sınırlarının altında bulunmuştur.

ABSTRACT

In this study, the analysis of the water samples taken during the four seasons from the Kızılırmak, Sarmısaklı, Zamantı rivers have been made.

Alkaline elements in the samples are determined by using flame spectrophotometry, earth alkaline elements are determined by using flame atomic absorption spectrometry directly. The determinations of NO_3^- and PO_4^{3-} anions have been carried out by using UV-visible spectrophotometry, SO_4^{2-} and Cl^- anions have been analysed with titrimetric methods. After the enrichment with Amberlit XAD-4 resin, the trace metal ions have been analysed by using flame AAS with injection method. Analytical parameters related to enrichment method have also been investigated. Recoveries of the method have been found to be at the range of 90-95 %, and the relative deviation have been found 1-4 %.

The results obtained by the analysis of the water samples, are generally within the limits of pollution.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZGEÇMİŞ	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
BÖLÜM I. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
BÖLÜM II. SUYUN ÖNEMİ VE SU KİRLİLİĞİ	3
2.1. Doğal Sularda İncelenen Katyon ve Anyonların Önemi	4
2.2. Analizleri Yapılan Kayseri Civarındaki Önemli Akarsular	7
BÖLÜM III. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	8
BÖLÜM IV. ANALİZLERDE KULLANILAN ENSTRUMENTAL ALETLER	13
BÖLÜM V. DENEL BÖLÜM	14
5.1. Ölçüm Sistemi	14
5.1.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi İle Yapılan Çalış- malar	14
5.1.2. Alev fotometre İle Yapılan Çalışmalar	15
5.1.3. UV-vis Spektrofotometre İle Yapılan Çalışmalar	17
5.1.4. Titrimetrik Çalışmalar	17

5.2. Çözeltiler	17
5.2.1. Stok Çözeltiler	17
5.2.2. Tampon Çözeltiler	17
5.2.3. Kompleksleştirici Reatifler ve Hazırlanışları	17
5.3. Su Numunelerinin Toplanması	18
5.4. Su Numunelerinin Analizleri ve Sonuçlar	20
5.4.1. Sodyum ve Potasyum Tayinleri	21
5.4.2. Kalsiyum ve Magnezyum Tayinleri	22
5.4.3. Nitrat, Fosfat, Sülfat, Klorür Anyonları Tayini	23
5.4.4. Eser Metal İyonlarının Tayinleri	24
5.5. Mikro Kolon Yardımıyla Zenginleştirme Yöntemi	25
5.5.1. Deneyin Yapılışı	26
5.5.2. Bazı Analitik Değişkenler Açısından Yöntemin İnce- lenmesi ve Optimizasyonu	27
5.6. Mikro Kolon Yöntemi İle Su Numunelerindeki Bazı Eser Metal İyonlarının Tayini	48
BÖLÜM VI. TARTIŞMA VE SONUÇ	53
6.1. Su Analizi Sonuçları	53
6.2. Mikro Kolonla Zenginleştirme Yöntemi Sonuçları	56
KAYNAKLAR	59

BÖLÜM I

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Dünyada olduğu gibi, ülkemizde de hızlı kentleşme, teknolojik gelişme, tarımsal üretimi artırma çabaları, artan enerji ihtiyacı için üretim ve maden işletmeciliği gibi olguların insan ve canlı faaliyetleri için çok önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine yol açtığı bilinmektedir. Hava, su ve toprak kirlenmesi çevre sorunlarının temelini oluşturmaktadır.

Çevre kirliliğinde önemli bir yere sahip olan su kirlenmesi çok geniş ve çok boyutludur. Suyu karışan atığa bağlı olarak anorganik ve organik esaslı kirlilik düzeyleri çok geniş derişim aralığını kapsamaktadır. Eser düzeydeki bazı elementlerin biyolojik sistemlerdeki etkileri anlaşıldıkça insan, bitki ve hayvanların besin maddesi olarak kullandığı, çevre ögesi olan suyun eser analizleri de önemli hale gelmiştir. Eser element analiz teknikleri geliştikçe, bu elementlerin biyolojik sistemlerdeki önemi ve zararlı etkiye sahip olan derişim düzeyleri de anlaşılmaktadır. Günümüzde, çevre kirliliğinin kaynakları ve sebepleri araştırılırken, eser düzeydeki kirlenmelerin tesbiti de önem kazanmaktadır. Bu hem kirliliğin sebebini araştırmak, hem de problemin büyümesine izin vermeden, önlem almak açısından önemlidir.

Bu çalışmada, Kayseri civarından geçen bazı akarsulardaki eser miktardaki bir çok alkali, toprak alkali ve ağır metal iyonları ile bazı anyonların tayinleri yapılmıştır. Su analizleri, akarsuların belirli istasyonlarından numuneler alınarak dört mevsim boyunca gerçekleştirilmiştir. Alkali metalleri alev emisyon spektrofotometresiyle, toprak alkali metal-

leri ve bazı durumlarda Fe ve Mn iyonlarının tayinleri direk olarak atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile yapıldı. Eser metal iyonlarının derişimleri alevli AAS ile tayin edilemeyecek kadar düşük olduğundan su numunelerinin bir ön deriştirme (zenginleştirme) işleminden geçirilme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu sebeble çalışmanın önemli bir bölümü Amberlit XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kromatografik koloñlar yardımıyla zenginleştirme yönteminin su numunelerine uygulanabilirliğinin çeşitli değişkenler açısından optimizasyonunu kapsamaktadır. Bazı anyonların tayinleri ise derişim düzeyleri dikkate alınarak spektrofotometrik ve titrimetrik yöntemlerle yapıldı.

Bazı eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde mikro kromatografik kolonlar kullanılmıştır. Kolon önce Amberlit XAD-4 reçinesi ile doldurulmuştur. Belirli pH'ya tamponlanmış su numunelerindeki (1-2 l) eser metal iyonları 8 - hidrosikinolin (OKSİN) veya amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) gibi şelat yapıcı ligantlarla bağlanmış, metal şelatlarını içeren bu numuneler, kolon içinden bir su trompu yardımıyla geçirilerek reçine üzerinde şelatların adsorblanmaları sağlanmıştır. Daha sonra uygun elue edici çözeltilerle (2-10 ml) daha küçük hacimli ortama alınmıştır. Deriştirilmiş bu çözelti alevli AAS ile enjeksiyon tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Yöntemin optimizasyonu için pH, numune hacmi, kompleksleştirici miktarı, reçine miktarı ve kapasitesi eluent tipi ve hacmi gibi değişkenler incelenmiştir. Optimizasyon işlemleri her iki ligand içinde yapılmıştır.

BÖLÜM II

2. SUYUN ÖNEMİ VE SU KİRLİLİĞİ

Dünyamızın çok büyük bölümü (yaklaşık % 85'i) sularla kaplı olmasına karşın, insanların kullanabileceği su kaynakları toplam su rezervinin % 0.5'idir. Kullanılabilir su kaynakları hidrojeolojik dönüşüm içinde, sabit kalmakla beraber, su ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Günlük hayatımızda su ihtiyacının artmasının başlıca nedenleri, insan nüfusunun artması ve dolayısıyla içme-kullanma suyu ihtiyacı, tarım, sanayi ve enerji üretimindeki artışlardır. Bu alanlarda suyun kullanılması ile su nitelik ve nicelik açısından değişmekte ve kirlenmektedir. Su, kullanım amacına bağlı olarak değişik cins ve miktarlarda yabancı maddeleri ihtiva eder. Bir suyun kullanım amacına uygun olup olmadığı, içinde bulundurduğu bu yabancı maddelerin cinsine ve miktarına bağlıdır. Bu yabancı maddeler şu üç grupta toplanabilir[1,2,3,4]:

1. **İyonlaşmamış Maddeler:** Katı partiküller, kolloidal süspansiyonlar, renkli maddeler gibi yabancı kirleticiler su içerisinde iyonlaşmamış halde bulunurlar. Bunlar suyun fiziksel özelliklerini belirleyen türlerdir. Suyun bunlardan arındırılması bağıl olarak kolay ve ucuzdur.

2. **İyonlaşmış Maddeler:** Su kalitesi, daha çok bulundurduğu çözünmüş iyonik maddeler ile belirlenir. Bu maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olarak, suyun fonksiyonları ve etkileri değişir. Canlıların yapısındaki kimyasal reaksiyonlar, kireçlenme ve korrozyon gibi olaylar bu iyonların derişimlerine ve türlerine bağlıdır. Hem bu iyonların tayinleri, hem de

suyun bu iyonlardan arındırılması zor ve pahalıdır. İyonlaşmış maddeler suyun kimyasal özelliklerini belirlerler.

3. Mikroorganizmalar: Suda gözle görülmeyen canlılardır. Canlı hayatı için önemli olan bu mikroorganizmalar, suyun bakteriyolojik özelliklerini belirlerler.

Bu çalışmada giriş bölümünde de belirtildiği gibi bazı metal iyonlarının ve anyonlarının doğal sulardaki tayinleri yapılmıştır. Bu sebeble incelenen metal iyonları ve anyonların canlı hayatı açısından önemi üzerinde bölüm 2-1'de durulmuştur.

2.1. Doğal Sularda İncelenen Katyon ve Anyonların Önemi

Bu çalışmada, tayin edilen metal iyonları ve anyonlardan bazıları doğal sularda temel iyonlardan, bazıları da eser düzeyde bulunan iyonlardandır. Kalsiyum ve magnezyum gibi iyonları suyun sertliği ile yakından ilgili iken, diğer geçiş metal iyonları canlı hayatı için önemlidir. Aşağıda kısaca bu iyonların canlı hayatı için önemleri üzerinde durulmuştur [5,6,7,8].

Kalsiyum: Çok fazla olmamak kaydıyla sularda bulunan kalsiyum kemik oluşumu ve gelişimi için önem taşır. Ayrıca sulama sularında, bitki gelişimi için kalsiyum gereklidir. Ancak bitkiler için de, aşırı derecede kalsiyumlu sular da zararlıdır.

Magnezyum: Tatlı sularda genel olarak kalsiyum ve sodyumdan sonra gelir. Magnezyum miktarı fazla olan suların tadı acıdır. Özellikle magnezyum sülfatlı ($MgSO_4$) sular çok acıdır. Bu sular geçici bağırsak rahatsızlıkları verebilir. Ancak uygun miktarda $MgSO_4$ içeren sular "içme suyu" olarak bazı metabolizma hastalıklarının önlenmesi amacıyla kullanılır. Magnezyum bitkilerde klorofilin önemli bir bileşenidir.

Sodyum: Tuzları suda çok çözüldüğü için, doğal sularda az veya çok bulunur. İçme sularında 200 mg/l'den fazla sodyum istenmez. Aşırısı kalp, böbrek ve dolaşım rahatsızlıklarında zararlıdır. Sulama sularının sınıflandırılmasında da sodyum önemli bir parametredir. Çünkü aşırı miktarda sodyum içeren sulama suları, bitkilere zarar verir. Eğer sulama sularındaki sodyum miktarı % 50'yi geçerse toprakları alkali yapar. Bu da bitki beslenmesinde olumsuz etki yapar.

Potasyum: Sodyuma göre daha az olmakla beraber, doğal sularda daima var olan bir iyondur. Potasyum bitkilerin hastalıklara karşı direncini artırır. Tohum oluşumunda da etkilidir.

Demir: Çoğu zaman sularda 10 mg/l geçmeyen demir, sağlığa zararlı değildir. İnsan gelişiminde günde 5-6 mg alınması gerekli bir elementtir. Ancak demirin de aşırısı suyun tadını bozduğu gibi, çocuklarda ve mide rahatsızlığı olanlarda olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir.

Mangan: Mangan, suyun doğal yapısında bulunduğu kadarıyla sağlık için zararsızdır. Yetersizliği gelişme ve kemik oluşumunda eksikliklere yol açar. İyi bir içme suyunda 0.1 mg/l'den fazla mangan istenmez.

Kurşun: Kurşun, insan ve hayvan bünyesinde bir miktar bulunur. Günde insan vücuduna besinlerden, sulardan ve havadan 0.4 mg kurşun girer. Dokularda biriken kurşun, bir süre sonra kronik zehirlenmelere yol açar.

Kadmiyum: Kadmiyum zehirlenmesi, kemik ve böbrek hastalıklarına sebep olur. Özellikle çinko ile vücutta belirli bir oranda birikirse tehlikelidir. Ancak insan vücudunda çinko çok az absorbe edildiğinden bu tehlikeye her zaman ortaya çıkmaz. İnsan vücudunda yaklaşık 30 mg kadmiyum bulunmaktadır.

Bakır: Yetişkin bir insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Besinler yardımıyla günde ortalama 3.7 mg bakır özümlemeye katılır.

Nikel: İnsanda fizyolojik fonksiyonlara sahiptir. Bütün hayvansal dokularda DNA ve RNA ile sıkı bir şekilde bağlanmış olarak bulunur. Doğal sularda 20 µg/l'den sonraki nikel derişimleri sağlığa zararlıdır.

Kobalt: Kobalt, DNA oluşumunu sağlayan enzimlerde ve amino asit metabolizmasında önemli bir yer alır. B-12 vitamini içinde fizyolojik aktiviteye sahiptir. Kobalt yetersizliği kansızlığa sebep olur.

Klorür: Klorür, bütün doğal sularda karşılaşılan bir anyondur. İçme sularında klorürün üst sınırı 250 mg/l'dir. Bu sınır sulama suları için 350 mg/l'dir. Aşırı klorürlü sular bitki yapraklarında klorür depolanmasına yol açar. Sonuçta bitki yaprakları kurur ve dökülür. Bu durum bazen de bütün bitkinin kurumasına yol açar.

Nitrat: Nitrat, azotlu maddelerin yükseltgenmesi ürünlerinden olduğundan sulara nitrat fazlalığı suyun bakteriyolojik analizini gerektirir. 45 mg/l'den fazla nitrat içeren sular, süt çocuklarında köttürümlük ve halsizliğe yol açar. Ancak yetişkinler için bu sınır zararsızdır.

Sülfat: 200 mg/l'ye kadar sülfat içeren sular içilebilir. Bu değerden fazla sülfat içeren sular, müshil etkisi yapar. Bitki beslenmesinde, protein oluşturulmasında sülfat, nitrat ile birlikte kullanılır. Ayrıca 150 mg/l'den sonra sülfatın korrozif etkisi vardır.

Fosfat: İnsan metabolizmasında önemli yer alır. ATP gibi enzimlerin önemli yapı taşlarından. Doğal sulara deterjanlar ve tarımsal gübreleme ile fosfat kirlenmesi meydana gelmektedir.

Yukarıda kısaca önemlerine değinilen iyonlarla ilgili kirlenme sınıflandırılması tablo 2.1'de belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Göl ve Akarsular için İncelenen İyonlara Ait Kirlilik Sınıflandırılması[4,9].

İyon	Su Kalite Sınıfları*			
	I	II	III	IV
Bakır (µg/l)	20	50	200	> 200
Nikel (µg/l)	20	50	200	> 200
Kobalt (µg/l)	10	20	200	> 200
Kadmiyum (µg/l)	3	5	10	> 10
Kurşun (µg/l)	10	20	50	> 50
Mangan (µg/l)	100	500	3000	>3000
Demir (µg/l)	300	1000	5000	>5000
Sodyum (mg/l)	125	125	250	> 250
Klorür (mg/l)	200	200	400	> 400
Sülfat (mg/l)	200	200	400	> 400
Nitrat Azotu (mg NO ₃ ⁻ /l)	5	10	20	> 20
Toplam Fosfor(mg/PO ₄ ⁻³ /l)	0.02	0.16	0.65	> 0.65

* I= Yüksek kaliteli su
II= Az kirlenmiş su

III= Kirli su
IV= Çok kirlenmiş su

2.2. Analizleri Yapılan Kayseri Civarındaki Akarsular

Su analizleri Kayseri civarındaki akarsulardan Kızılırmak, Sarmısaklı Çayı ve Zamantı Irmağındaki belirli istasyonlardan alınan numunelerde dört mevsim boyunca yapılmıştır. Bu akarsuların Kayseri ve civarındaki durumları hakkında bilgi aşağıdaki bölümde verilmiştir[10,11].

Kızılırmak: Türkiye'nin en uzun akarsuyu olan Kızılıрмаğın (1355 km) yaklaşık 120 km'lik bir bölümü Kayseri il sınırları içinde akmaktadır. Kızılıрмаğın Kayseri civarındaki ortalama yıllık akımı $64.000 \text{ m}^3/\text{sn}$ 'dir. Kayseri civarında Kızılırmaktan sulama amacıyla faydalanılmaktadır. Kızılırmak üzerinde üç ayrı yerde hidroelektrik santrali yapımı için etüd çalışmaları sürmektedir.

Sarmısaklı Çayı: Kaynağını Bünyan ilçesinden alır ve Boğazköy civarında Kızılıрмаğa dökülür. Uzunluğu yaklaşık 100 km olan Sarmısaklı Çayının ortalama su akımı $5000 \text{ m}^3/\text{sn}$ 'dir.

Sarmısaklı Çayı üzerinde toprak dolgu tipinde yapılmış olan ve 3 km^2 'lik bir alanı kapsayan Sarmısaklı Baraj Gölü, Kayseri ilinin önemli bir bölümünde sulu ekim yapılabilmesi imkanını sağlamaktadır.

Sarmısaklı Çayına Kayseri ovasını geçtikten sonra, Kayseri ilinin evsel ve endüstriyel atıklarını içeren Karasu karışmaktadır. Karışmadan sonra çayda kirlilik had safhaya ulaşmaktadır.

Zamantı Irmağı: Seyhan Irmağının iki büyük kolundan biri olan ve Kayseri ili topraklarındaki uzunluğu yaklaşık 200 km olan bu ırmak, Pınarbaşı ilçesinde doğar ve Yahyalı ilçesinde il sınırlarını terkeder. Irmağın ortalama yıllık akımı $65000 \text{ m}^3/\text{sn}$ 'dir. Zamantı ırmağında Kayseri ilinin 2000 yılından sonraki içme suyunun sağlanması amacıyla çalışmalar yapılmaktadır.

BÖLÜM III

3. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Eser element terimi, çok genel olarak mg/l veya µg/l düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden ibaret olan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır.

Eser elementlerin tayinlerinde bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar [12];

- i. Bağlı olarak büyük bir örnekteki eser türlerin doğrudan tayini,
- ii. Çok büyük bir örnekten, analizi yapılacak eser elementin ayrılması ,
- iii. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinden ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
- iv. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamaktır.

Eser element derişimi tayin sınırının altında olduğunda gözlenebilir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirme amacıyla ön deriştirme-ayırma işlemleri uygulanır.

Ön deriştirme-ayırma işlemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan ve istenilen eser elementin kazanılmasının ölçüsü olan geri kazanma faktörü (R_A),

$$\% R_A = \frac{Q_A}{Q_A^0} \times 100$$

ifadesi ile verilir. Q_A^0 örnekteki madde miktarı, Q_A işlemden sonraki madde miktarıdır. Fakat pratikte % 99'dan büyük bir geri kazanma faktörüne ulaşmak mümkün değildir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde özütleme, elektroanoditik zenginleştirme, aktif karbon yüzeyinde adsorbsiyon, birlikte çöktürme gibi zenginleştirme yöntemlerinin yanında iyon değiştirme, ters faz ekstraksiyon ve adsorbsiyon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler de kullanılmaktadır[13,14].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla seçilecek yöntemde en önemli noktalardan birisi, **tayin basamağında kullanılacak analiz yöntemine (AAS,AES vb) uygun deriştirme ortamının seçilmesidir.** Seçilecek ortam, analiz basamağında bozucu etki göstermemelidir. Ayrıca safsızlıklar içermemelidir. Ancak eğer safsızlıklar içeriyorsa özelliklerini kaybetmeksizin bu safsızlıkların yıkama işlemi ile uzaklaştırılması imkanına sahip olmalıdır. Son yirmi yıl içerisinde özellikle AAS, AES, UV-Visible gibi spektroskopik yöntemler için, zenginleştirme yöntemi olarak aktif karbon üzerinde adsorbsiyona dayanan çalışmalar uygun görülmektedir[15]. Ancak çok saf aktif karbon elde etmek konusunda güçlükler vardır. Bu yüzden yaklaşık son on yıldır, organik esaslı toplayıcılar (adsorbenler) aktif karbon yerine kullanılmaya başlamış ve aktif karbon yöntemine alternatif olarak bu toplayıcılar yaygın çalışma alanı haline gelmişlerdir [16,17,18].

Bu toplayıcılar gerek kolonda doğrudan, gerekse immobilizasyon teknikleri ile kolonda zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Organik esaslı bu toplayıcılar, daha çok poröz, polimerik reçinelerdir. Bunlardan en çok üzerinde çalışılanlar arasında Amberlit reçineleri önemli bir yer almaktadır.

Amberlit reçineleri, elde edilişleri itibarıyla iyon değiştirici ve adsorben olarak kullanılmaktadır. Adsorblayıcı özelliğe sahip Amberlit reçineleri Amberlit XAD türü reçinelerdir. Bunlar arasında XAD-2,4,7,8,11 polimerik reçineleri sayılabilir.

Amberlit XAD reçineleri büyük yüzey alanlı ve homojen dağılımlı poröziteye sahip kopolimerlerdir. Organik çözücülere asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorben olarak kullanılan C-18 bağlanmış silikajelle karşılaştırılabilirler. Tablo 3.1'de XAD reçinelerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir[19,20,21].

Tablo 3.1. Amberlit XAD Reçinelerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Reçine	Spesifik Por Hacmi (cm ³ /g)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Por Çapı (Å)
XAD-2	0.69	300	9.0
XAD-4	1.00	784	5.0
XAD-7	1.08	450	9.0
XAD-8	0.82	140	23.5
XAD-11	0.62	69	35.2

Amberlit-XAD reçineleri organik maddeleri adsorblama özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu reçinelerle yapılan ilk çalışmalar doğal sular, atık sular ve diğer ortamlardan organik safsızlıkların toplanması şeklinde başlamış ve günümüzde de devam etmektedir[20,22,23,24].

Eser elementlerin çeşitli adsorbenler üzerinde kompleksleştirici reaktifin tutturulması daha sonra metal çözeltilerinin geçirilip metal şelatlarının adsorben üzerinde oluşturulması immobilizasyon tekniği olarak bilinir. Bu teknikte şelat oluşturucu ligand reçine üzerine adsorblandırılır. Daha sonra belirli pH'ya tamponlanmış numune çözeltileri immobilize edilmiş reçine ile doldurulmuş kolondan geçirilir. Bu sırada metal iyonları şelat oluşumu ile reçine üzerinde tutulur. Metal iyonlarının geri kazanılması için bilinen eluasyon teknikleri uygulanır [25,26,27,28].

İmmobilizasyon tekniğinde kolonun çok sayıda deney için kullanımı mümkün olmamaktadır. Çünkü eluasyon ile ligandlar da kolondan ayrılmaktadır [29]. Bu yüzden immobilizasyon yerine, reçinelerin dolgu maddesi (adsorben) olarak doğrudan kolona yerleştirilmesi ve bunun üzerinde, önceden oluşturulmuş metal şelatlarının toplanması tekniği üzerindeki çalışmalar

çok tutulmuştur. Bu çalışmalar son yıllarda en uygun zenginleştirme yöntemi olarak gösterilen aktif karbon üzerinde adsorbsiyon yöntemine alternatif olarak gösterilmeye başlanmıştır [30].

Amberlit XAD-4 reçinesi, Amberlit XAD serisinin diğer türlerine nazaran daha çok uygulama alanı bulmuştur. Tablo 3.1'de gösterildiği gibi XAD-4 reçinesi büyük yüzey alanı ve uygun poroz karakteri sebebiyle diğerlerine nazaran daha büyük adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. XAD-4 reçinesi stiren ile divinilbenzenin çapraz bağlanmış kopolimeridir. Bilindiği gibi poröz karakterli reçineler çapraz bağlanmış polimer maddelerdir.

Son on yıl içerisinde bu alanda detaylı çalışmaların yapıldığı literatürden anlaşılmaktadır. Jackwerth ve Yang XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8 reçineleri ile dolgulu kolonları, çeşitli ligandları (8-hidroksikinolin, 1-10 fenontrolin, kupferon, 1,5-difenil karbazit, ditizon, klorür, tiyosiyanat vb) kullanarak, çözeltilerdeki eser elementlerin ön deriştirilmesi (zenginleştirilmesi) amacıyla incelemişlerdir [31,32,33,34]. Bu araştırmacılar eluent olarak asetonda 1M HNO₃ ve asetonda 1M HCl çözeltilerini kullanmışlar ve analiz basamağında AAS tekniğini uygulamışlardır. Plantz ve arkadaşları çok tuzlu ortamlardaki ağır metallerin zenginleştirilmelerinde ve sonra ICP-MS ile tayinlerinde, XAD-4 ile dolgulu mikro kolon kullanmışlar ve mikro kolonu otomatik numune verme sistemi ile birleştirerek idrar ve deniz suyu numunelerinin analizini yapmışlardır [35].

Al-biaty ve Fritz, N-metilfurohidroksiamik asidi ligand olarak kullanarak çözeltilerdeki eser elementlerin zenginleştirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Amberlit XAD-4 ile doldurulmuş kolonda tutulan metal şelatlarını asetonda 1M HCl çözeltisi ile elüe etmişlerdir. Eluasyon çözeltisindeki eser metal derişimlerinin tayinlerini alevli AAS veya spektrofotometrik olarak yapmışlardır[36].

Sakai ve Mori N-(ditiyokarboksil) sarkosin ligandını kullanarak çözeltilerde eser düzeyde bulunan kobaltı, XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kolon ile zenginleştirmişlerdir. Eluasyon çözeltisi olarak ise 1:1:3 (v/v) 1M amonyak, EDTA, metanol karışımı kullanmışlardır[37].

Koshima, XAD-4 reçinesi üzerinde Fe(III), Au(III), Ga(III) ve Tl(III) iyonlarının kompleksleri halinde tutunmalarını incelemişlerdir. Kloro komplekslerini 6M'dan daha derişik HCl'li ortamda hazırlamış ve bu komplekslerin XAD-4 reçinesi üzerindeki adsorbsiyonları ile ilgili adsorbsiyon izotermlerini çıkarmıştır[38,39].

BÖLÜM IV

4. ANALİZLERDE KULLANILAN ENSTRUMENTAL ALETLER

Su analizlerinde günümüzde standart olarak kullanılan aletler, atomik absorpsiyon spektrometresi, alev fotometresi ve UV/vis spektrofotometrelerdir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, elementlerin eser analizlerinde kullanılmaktadır. Özellikle saf metallerin kontrolü, biyolojik maddelerin, tıp ve ziraat alanındaki numunelerin analizlerinde sıkça AAS kullanılmaktadır. Yetmiş aşkın elementin tayini AAS ile yapılabilmektedir.

AAS her bir elementin kendine özgü dalga boyunda ışık absorblaması ilkesine dayanır. Işık kaynağından çıkan ve bir absorpsiyon ortamından geçen ışın kaydedilir ve absorbans olarak değerlendirilir. Absorbans ise Beer yasasına göre, derişimle orantılıdır.

AAS, ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı, monokromatör, alıcı ve yazıcı gibi temel kısımlardan meydana gelir[40,41,42].

Alev emisyon spektrofotometresi, Na, K, Li vb gibi kolay uyarılabilen elementlerin tayinlerinde kullanılır. Uyarma alev ısısı ile gerçekleştirilir. UV-vis spektrofotometre ve alev emisyon spektrofotometresi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi günümüzde su analizlerinde sıkça kullanılmaktadır. Özellikle bilgisayar bağlantıları ile bu aletlerin kullanılması sahalarını daha da artırmıştır.

BÖLÜM V

5. DENEL BÖLÜM

5.1. Ölçüm Sistemi

Bu çalışmada doğal sulardaki metal iyonlarının tayinlerinde Hitachi marka Z-8000 model AAS, potasyum ve sodyum elementlerinin tayinlerinde Jenway PFP7 marka alev emisyon spektrometresi, NO_3^- , PO_4^{3-} anyonların tayinleri ise UV-vis spektrofotometre ile gerçekleştirildi. SO_4^{2-} , Cl^- anyonlar ise titrimetrik olarak tayin edildi.

5.1.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi İle Yapılan Çalışmalar

Analizlerin bir kısmında Zeeman zemin düzelticili Hitachi marka Z-8000 model AAS ölçüm sistemi olarak kullanıldı. Atomlaştırıcı ortamı olarak, çalışılan elementler için uygun hava/asetilen alevi seçildi. Ölçümler sırasında doğabilecek zemin girişimleri için Zeeman zemin düzeltme sistemi kullanıldı. Her bir elemente ait aletsel değişkenler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu(nm)	Sp.Yarık (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Türü	
				a	b
Cu	324.8	1.3	7.5	9.5	2.3
Ni	232.0	0.2	15.0	9.5	2.2
Co	240.7	0.2	15.0	9.5	2.5
Pb	283.3	1.3	7.5	9.5	2.3
Cd	228.8	1.3	7.5	9.5	2.2
Fe	248.3	0.2	7.5	9.5	2.3
Mn	279.6	0.4	7.5	9.5	2.3
Ca	422.7	1.3	7.5	9.5	2.5
Mg	285.2	1.3	7.5	9.5	2.5

Alev Türü:a-hava(1/dak),b-asetilen(1/dak)

AAS'de yapılan analizlerde kalibrasyon doğrularından yararlanıldı. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan standart çözeltiler stok çözeltilerden seyreltme ile, analiz edilecek çözeltilerin içinde bulunduğu ortama uygun olarak hazırlandı. Böylece ortam benzerliği sağlanmış oldu.

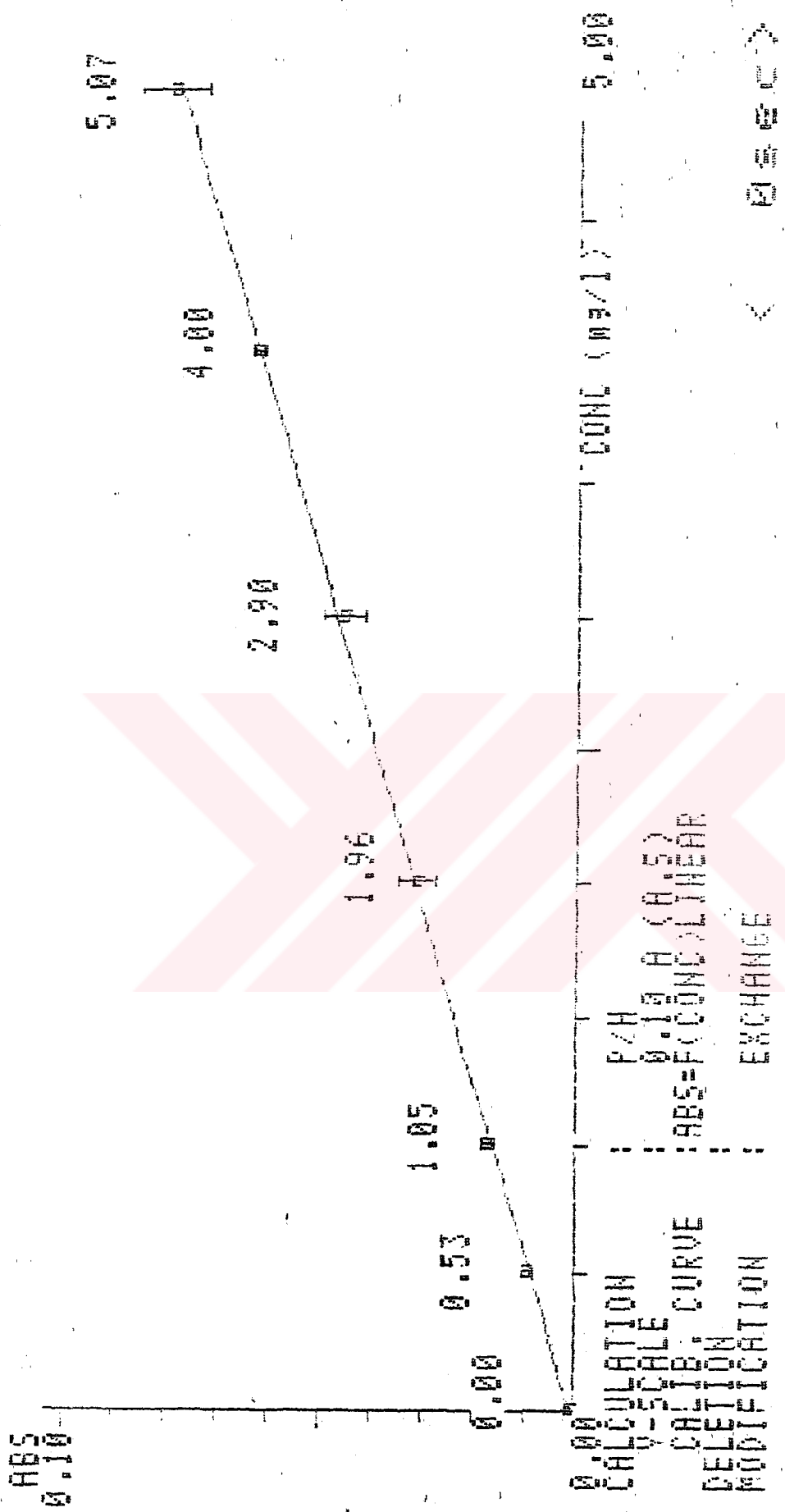
Standart çözeltiler her bir elementin çalışma aralığı içinde hazırlandı. Kalibrasyon doğrusu uygun korelasyon ($r=0.999$) ve kesim noktası (-0.0) elde edince kullanıldı. Kalibrasyon doğruları ile ilgili örnek Şekil 5.1'de verilmiştir.

Zenginleştirme işleminden sonra eluasyon çözeltileri analiz için alevli AAS'ye verilirken enjeksiyon yöntemi uygulandı. Bu yöntemle eluasyon çözeltilerinden 100'er μ l çekilerek alevli AAS'ye verildi[43].

5.1.2. Alev fotometresi İle Yapılan Çalışmalar

Sodyum ve potasyum elementlerinin tayinleri Jenway PFP7 marka alev fotometresi kullanılarak yapıldı. Alkali metal oksitleri kolay ayrıştıklarından dolayı tayinlerde propan/hava alevi kullanıldı.

C4 CALIBRATION CURVE



Şekil 5.1. Bakır Elementine Ait Kalibrasyon Doğrusu

5.1.3. UV-vis Spektrofotometre İle Yapılan Çalışmalar

Nitrat tayinleri yaklaşık 420 nm'de, fosfat tayinleri ise yaklaşık 830 nm'de Hitachi 150-20 marka UV-vis spektrofotometre kullanılarak yapıldı.

5.1.4. Titrimetrik Çalışmalar

Klorür ve sülfat anyonlarının tayinleri titrimetrik olarak yapıldı. Klorür tayini Volhard yöntemiyle, sülfat ise $BaSO_4$ halinde çöktürüldükten sonra, artan baryumun EDTA ile geri titrasyonu ile tayin edildi.

5.2. Çözeltiler

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasal maddeler kullanıldı. Deneysel çalışmalarda ve çözeltilerin hazırlanmasında çift destile deiyonize su kullanıldı.

5.2.1. Stok Çözeltiler

Stok çözeltiler incelenecek her bir elementin analitik saflıktaki nitratlarından hazırlandı. Sodyum ve potasyum stok çözeltileri analitik saflıktaki klorür tuzlarından ve mangan stok çözeltisi ise saf metalik manganın hidroklorik asitte çözülmesi ile hazırlandı.

Bütün stok çözeltilerin derişimi 1000 $\mu\text{g/ml}$ olarak hazırlandı ve amaca göre bu stok çözeltilerden alınan örnekler seyreltilerek kullanıldı.

5.2.2. Tampon Çözeltiler

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında da analitik saflıktaki asit, baz ve tuz ile çift distile su kullanıldı. pH=2 tamponu $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, pH=4 ve pH=6 tamponları CH_3COOH/CH_3COO^- 'den hazırlandı. pH=8 ve pH=10 tamponları ise NH_3/NH_4^+ kullanılarak hazırlandı.

5.2.3. Kompleksleştirici Reaktifler ve Hazırlanışları

Çalışmalar için, 8 - hidrosikinolin ve amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelat yapıcı olarak seçildi. Bu reaktiflerin ikisi de analitik saflıkta alındı ve etil alkolde % 0.02'lik çözeltileri hazırlandı ve ışıktan etkilenmemeleri için renkli şişelerde saklandılar. Su numunelerindeki eser metal iyonlarının şelatlarını oluşturmak için, bu çözelti-

lerden yeterli miktarda alınarak numunelere ilave edildi.

5.3. Su Numunelerinin Toplanması

Su numuneleri Kayseri civarındaki akarsulardan Kızılırmak, Zamantı Irmağı ve Sarmısaklı Çayı'ndan Şekil 5.2'de belirtilen istasyonlardan dört mevsim boyunca 2 Ekim 1989 (sonbahar), 5 Aralık 1989 (kış), 5 Nisan 1990 (ilkbahar), 1 Haziran 1990 (yaz) tarihlerinde alındı.

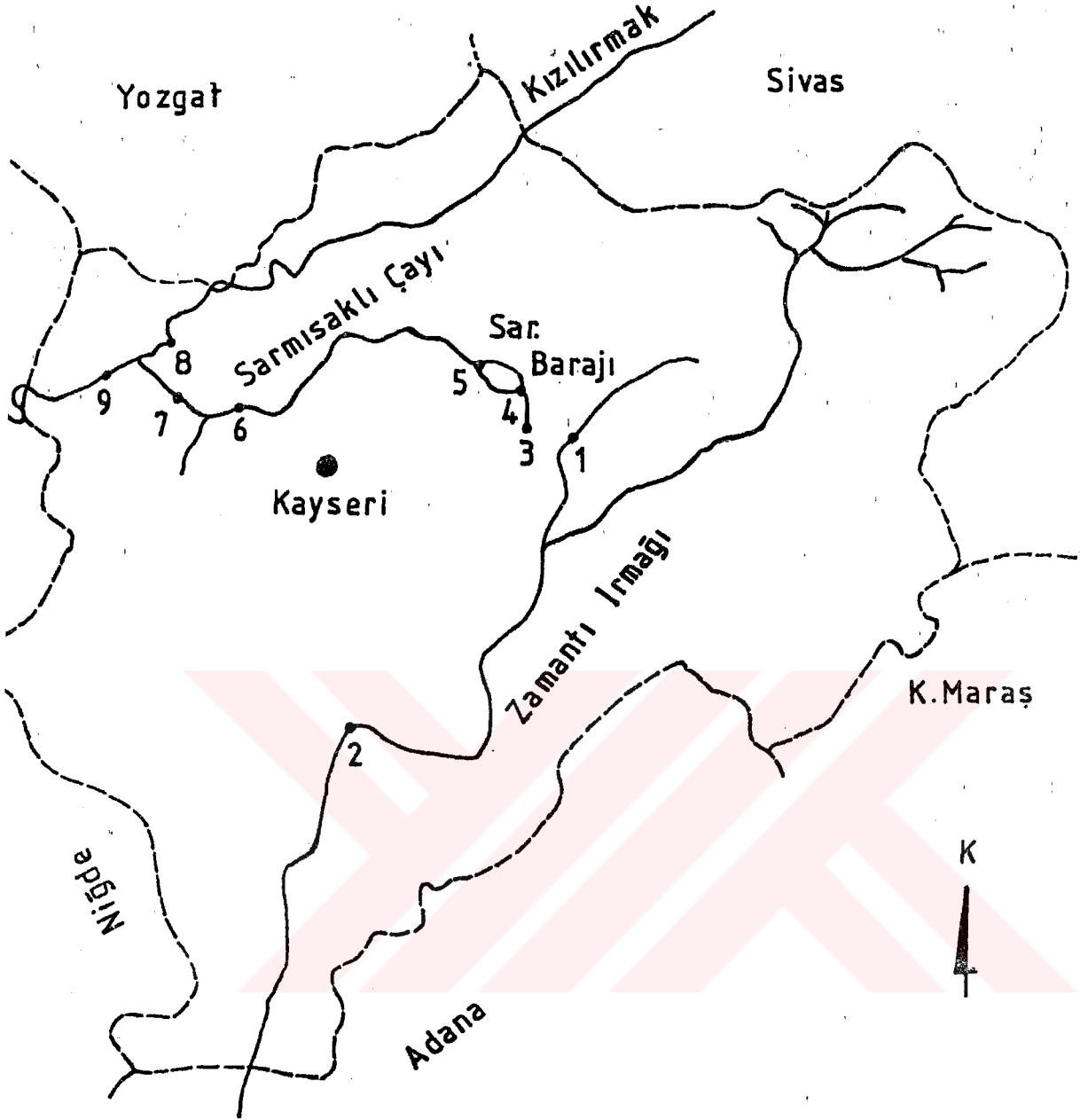
Numune alınacak istasyonlarda suyun homojen özellik göstermesine ve akarsuların birbirine karıştıkları yerlerden numune alınırken karışmanın tam olduğu noktalardan numune alınmasına dikkat edildi. Numuneleri iki akarsu karışmadan önce ve karıştıktan sonra yaklaşık 500-1000 m önce ve sonra, akarsu kıyısına 1-1.5 m uzaklıktan ve 20-25 cm derinlikten alındı (DSİ'nin numune alma şekli).

Polietilen numune kablari sırası ile deterjan, musluk suyu, kromik asit, musluk suyu, 1:1 HNO₃, musluk suyu, saf su ve çift distile su ile yıkanarak temizlendi. Numune alınırken kablari su akıntısına dönük tutularak, su yüzeyindeki madde partiküllerinin kablari girmesi engellendi. Numune kablari bir miktar numune ile çalkalandıktan sonra numuneler kablari alandı. Numune alımı esnasında Orion Research İonyalyzer/Model 399 A pH metre ile pH ölçümleri, Jersey RQM1 marka kondüktometre ile iletkenlik ölçümleri yapıldı. Ölçümlere ait değerler Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Su Numunelerinin pH Değerleri

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	7.38	7.10	7.45	7.03
2	7.32	7.21	7.37	*
3	7.40	7.15	7.10	6.97
4	7.44	7.38	7.35	7.28
5	7.31	7.38	7.30	7.45
6	7.23	*	7.30	7.45
7	7.16	6.91	6.97	7.38
8	7.12	7.38	7.18	7.38
9	7.25	7.11	7.20	7.46

*ölçüm yapılmadı



İstasyon No

İstasyon Adı

Km.

0 10 20

1	Zamantı Irmağı-1
2	Zamantı Irmağı-Fraktin
3	Bünyan Kaynakları
4	Sarmısaklı Çayı-Baraj Giriş
5	Sarmısaklı Çayı-Baraj Çıkış
6	Sarmısaklı Çayı-Keykubat
7	Sarmısaklı Çayı-Karasu karıştıktan sonra
8	Kızılırmak-Yemliha
9	Kızılırmak-Sarmısaklı Karıştıktan Sonra

Şekil 5.1. Kayseri Civarındaki Akarsular ve Su Numunelerinin Alındığı İstasyonlar

Tablo 5.3. Su Numunelerinin İletkenlik Değerleri (μmho)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	506	594	562	574
2	480	525	496	*
3	450	480	435	475
4	533	610	538	646
5	536	*	493	520
6	770	852	760	686
7	795	998	955	868
8	1150	1292	1036	1514
9	1320	1364	1162	1621

*ölçüm yapılmadı

Toplanan su numuneleri laboratuvara getirildiğinde Whatman 1 süzgeç kağıdından süzüldü. Anyon tayinlerine numunelerin getirildiği gün başlandı. Ca, Mg, K ve Na tayinleri aynı hafta içinde tamamlandı. Metallerin analizlerine kadar geçen süre içerisinde metal derişimlerindeki değişmeleri önlemek için litresine 7.5 ml der. HNO_3 ilave edilerek numuneler korumaya alındı[44,45]. Böylece polietilen numune kablalarında 30 günü aşkın bir süre içerisinde metal derişimlerinin değişmesi önlenmiş oldu. Bu şekilde korumaya alınan numuneler analize başlanıncaya kadar buzdolabında saklandı.

5.4. Su Numunelerin Analizleri ve Sonuçlar

Su numunelerinin analizlerinde Na, K tayinleri alev fotometresiyle, Ca, Mg bazı durumlarda Fe ve Mn tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile direk olarak yapıldı. Eser düzeydeki bazı elementlerin tayinleri bu çalışmada geliştirilen mikro kolon yöntemi ile Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde adsorpsiyon ile zenginleştirildikten sonra alevli AAS ile yapıldı. Bazı anyonlar ise spektrofotometrik ve titrimetrik olarak tayin edildi.

5.4.1. Potasyum ve Sodyum Tayinleri

Numunelerdeki potasyum ve sodyum elementlerinin tayinleri Jenway PFP7 marka alev fotometresi ile gerçekleştirildi. Analizlerde kalibrasyon doğrularından faydalanıldı. Örnekler uygun oranda seyreltikten sonra tayinler yapıldı[46]. Tayinlere ait sonuçlar Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Su Numunelerindeki Potasyum Derişimleri(mg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	1.1±0.3	*	-	2.3±0.2
2	1.5±0.2	*	-	*
3	-	1.1±0.2	-	1.7±0.4
4	1.4±0.2	6.4±0.3	-	1.9±0.3
5	2.8±0.2	*	1.5±0.3	2.3±0.6
6	18.2±2.1	45.0±1.8	7.6±0.4	21.3±0.5
7	14.3±1.7	33.5±1.9	14.3±1.1	18.5±0.4
8	8.8±0.4	13.3±0.3	10.2±2.1	17.3±0.7
9	5.1±0.6	5.8±0.4	11.3±1.4	11.2±0.3

*analiz yapılmadı P:0.95 N=4
-: gözlenebilirme sınırının altında

Tablo 5.5. Su Numunelerindeki Sodyum Derişimleri(mg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	29.5±2.1	75.7±3.8	44.0±3.2	39.2±1.3
2	24.4±1.4	52.0±1.3	39.0±4.1	*
3	7.4±0.6	18.5±1.1	-	6.7±0.2
4	12.4±1.3	20.8±3.1	12.4±3.2	20.5±0.4
5	15.5±1.6	*	18.3±1.7	19.9±1.2
6	69.9±2.6	125.2±3.1	71.2±2.7	98.6±3.2
7	40.7±2.1	109.0±2.6	54.7±3.4	78.7±3.3
8	374.3±3.7	401.2±3.3	229.8±6.1	312.0±2.7
9	402.2±3.2	480.0±4.7	218.7±2.1	278.6±3.0

P:0.95 N=4

5.4.2. Kalsiyum ve Magnezyum Tayinleri

Numunelerde Ca ve Mg tayinleri alevli AAS ile yapıldı. Stok çözeltiler-den seyreltme ile hazırlanan standart çözeltiler Ca ve Mg'nin çalışma aralığı içinde hazırlandı. Numuneler uygun oranda seyreltildikten sonra alevli AAS ile kalibrasyon yöntemi kullanılarak tayin edildi[47]. Tayinlere ait sonuçlar Tablo 5.6 ve Tablo 5.7'de belirtilmiştir.

Tablo 5.6. Su Numunelerindeki Kalsiyum Derişimleri(mg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	82 ± 2	72 ± 2	93 ± 2	70 ± 2
2	92 ± 1	52 ± 3	65 ± 2	*
3	75 ± 2	31 ± 2	55 ± 2	49 ± 3
4	73 ± 1	81 ± 2	58 ± 1	49 ± 2
5	84 ± 2	*	64 ± 3	43 ± 1
6	135 ± 2	56 ± 3	51 ± 2	38 ± 3
7	72 ± 3	176 ± 3	69 ± 2	76 ± 2
8	124 ± 3	135 ± 2	112 ± 2	111 ± 3
9	140 ± 3	142 ± 3	104 ± 2	109 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.7. Su Numunelerindeki Magnezyum Derişimleri (mg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	12 ± 2	9 ± 1	26 ± 1	33 ± 2
2	10 ± 1	11 ± 2	22 ± 2	*
3	8 ± 1	14 ± 1	14 ± 2	19 ± 2
4	9 ± 1	10 ± 1	20 ± 1	25 ± 2
5	13 ± 2	*	15 ± 1	21 ± 1
6	13 ± 1	21 ± 2	35 ± 3	36 ± 2
7	12 ± 1	22 ± 2	25 ± 2	28 ± 2
8	18 ± 2	16 ± 1	18 ± 2	31 ± 2
9	18 ± 3	14 ± 2	25 ± 1	35 ± 3

P:0.95 N=4

5.4.3. Nitrat, Fosfat, Sülfat, Klorür Anyonları Tayini

Su numunelerinde nitrat(48), fosfat(49) anyonlarının tayinleri Hitachi 150-20 marka UV-vis spektrofotometre ile, sülfat(49) ve klorür(50) tayinleri ise titrimetrik olarak yapıldı. Nitrat tayinleri ilkbahar ve yaz mevsimlerinde, sülfat tayinleri ise sonbahar, ilkbahar yaz mevsimlerinde yapıldı. Fosfat anyonu analiz sonuçları sekiz istasyonda bütün mevsimler için 0.05 mg/l 'nin altında bulunmuştur. Yalnız 7 nolu istasyonda sonbahar, ilkbahar ve yaz aylarında sırasıyla 0.91 ± 0.11 , 0.42 ± 0.02 , 0.73 ± 0.04 mg/l olarak fosfat derişimi bulunmuştur. Tayinlere ait sonuçlar Tablo 5.8, Tablo 5.9, Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.8. Su Numunelerindeki Nitrat Derişimleri (mg/l)

İstasyon No	Mevsim	
	İlkbahar	Yaz
1	1.9 ± 0.1	6.0 ± 0.7
2	1.3 ± 0.1	*
3	6.5 ± 0.3	20.8 ± 0.2
4	5.4 ± 0.2	22.5 ± 0.4
5	3.6 ± 0.2	10.4 ± 0.2
6	1.3 ± 0.2	5.5 ± 0.2
7	1.3 ± 0.2	0.4 ± 0.1
8	3.9 ± 0.1	4.9 ± 0.2
9	3.4 ± 0.2	6.2 ± 0.4

P:0.95 N=4

Tablo 5.9. Su Numunelerindeki Sülfat Derişimleri(mg/l)

İstasyon No	Mevsim		
	Sonbahar	İlkbahar	Yaz
1	96.0 ± 4.3	141.6 ± 2.4	40.8 ± 3.2
2	93.6 ± 3.2	122.4 ± 1.2	*
3	-	96.0 ± 4.8	62.3 ± 1.3
4	104,4 ± 3.7	108.0 ± 2.3	136.3 ± 2.3
5	103.2 ± 1.8	100.8 ± 1.1	106.7 ± 3.6
6	173.2 ± 3.7	242.4 ± 3.2	164.6 ± 2.4
7	168.6 ± 4.1	237.6 ± 2.4	159.8 ± 4.2
8	215.0 ± 3.9	348.0 ± 1.2	233.2 ± 2.5
9	261.6 ± 3.2	369.6 ± 3.1	277.9 ± 3.4

P:0.95 N=4

Tablo 5.10. Su Numunelerindeki Klörür Derişimleri (mg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	44.0 ± 2.1	37.5 ± 3.3	70.5 ± 2.1	61.0 ± 2.0
2	52.0 ± 3.2	37.5 ± 3.6	30.0 ± 0.5	*
3	17.5 ± 1.7	-	69.1 ± 3.6	49.3 ± 2.0
4	24.0 ± 3.6	38.0 ± 3.1	51.7 ± 3.9	44.7 ± 3.0
5	16.0 ± 1.1	*	44.7 ± 3.0	56.3 ± 1.0
6	37.5 ± 3.1	47.5 ± 3.3	65.6 ± 1.8	54.0 ± 3.9
7	16.0 ± 2.0	38.0 ± 1.9	55.2 ± 1.7	91,0 ± 2.1
8	386.0 ± 3.8	141.0 ± 3.8	100.4 ± 1.1	197.8 ± 2.0
9	372.0 ± 2.3	90.0 ± 3.5	163.8 ± 2.1	202.5 ± 3.2

P:0.95 N=4

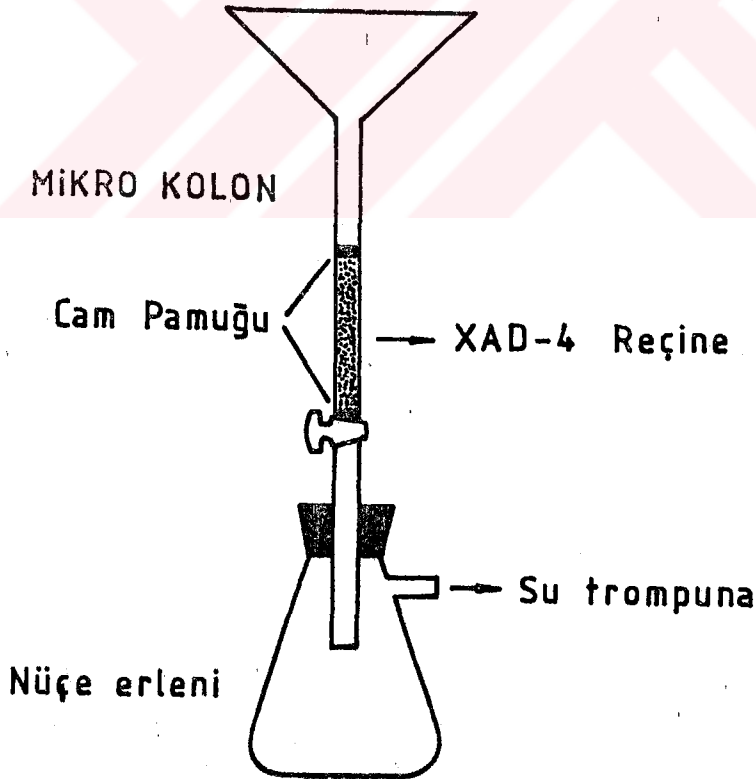
5.4.4. Eser Metal İyonlarının Tayinleri

Su numunelerindeki metal derişimlerinin belirlenmesi için önce alevli AAS ile doğrudan tayinlerinin mümkün olup olmadığı denendi. Fe ve Mn için okunan değerlerin o elementlerin gözlenebilme sınırlarının üstünde olduğu görüldü. Bunlara ait değerler Tablo 5.35 - Tablo 5.40'da verilmiştir. Diğer elementler için okunan sinyallerin gözlenebilme sınırlarının

altında olduğu görüldü. Bu nedenle bu elementlerin alevli AAS ile tayini için bir zenginleştirme yönteminin uygulanması gerektiği anlaşıldı. Bunun için Amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulı mikro kolonlar vasıtasıyla doğal sulardaki eser elementlerin zenginleştirme yöntemi optimize edildi. Çift destile deiyonize saf su içinde hazırlanan model çözeltilerle yapılan ön çalışmalarla zenginleştirme yönteminin etkinliği pH, dolgu miktarı, eluent hacmi gibi birçok analitik değişkenler açısından incelendi.

5.5. Mikro Kolon Yardımıyla Zenginleştirme Yöntemi

AAS ile doğrudan tayin edilemeyecek kadar düşük derişimli elementlerin tayini için bir ön derişirme işlemine gerek olduğu, yapılan ön çalışmalarla anlaşılmıştır. Bu sebeble Amberlit XAD-4 ile dolgulı mikro kolonlar yardımıyla eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi yönteminin uygulanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla da model çözeltilerle ön çalışmalar gerçekleştirildi.



Şekil 5.3. Deney Düzenegi

Zenginleştirme yöntemi için kullanılan düzenek Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Amberlit XAD-4 ile doldurulmuş bir mikro kolon yardımıyla zenginleştirme yapılmaktadır. Numunedeki eser metal iyonlarının 8 - hidrosikinolin ve APDC ile metal şelatları oluşturulduktan sonra numune kolondan su trompu yardımıyla geçirilirken metal şelatları kolonda adsorblandı. Sonra kuvvetli eluentlerle elue edilen metal şelatları, eluasyon çözeltisinde enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir.

5.5.1. Deneyin Yapılışı

Bakır, nikel, kurşun, kadmiyum, demir, kobalt ve mangan elementlerinin 8 - hidrosikinolin ve amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile pH=2-10 aralığında metal şelatları hazırlandı ve bu metal şelat çözeltileri Amberlit XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kolondan süzüldü. XAD-4 reçinesi üzerinde adsorblanan metal şelatlarına eluasyon işlemi uygulandı ve elde edilen derişik çözeltilerdeki metal iyonları alevli AAS ile enjeksiyon yöntemi kullanılarak tayin edildi.

Deneylerde aşağıdaki işlemler sıra ile uygulandı.

a. Mikro Kolonun ve Reçinenin Hazırlanışı

Deneylerde kullanılan mikro kolon, analitik saflıktaki Amberlit XAD-4 (polistiren-divinil benzen kopolimeri, Merck, Darmstad) reçinesi kullanılarak hazırlandı. XAD-4 reçinesi aşağıdaki işlemlerden geçirilerek çalışmaya hazır hale getirildi[30].

Analitik saflıktaki XAD-4'den bir miktar alınıp etüvde 110°C'de yaklaşık 1 saat süreyle kurutuldu. Kurutmadan sonra reçine öğütüldü ve çapı 0.3-0.9 mm'den (20-50 mesh) 01-0.2 mm'ye (60-80 mesh) indirildi. Analitik saflıktaki metanolde 30 dk süre ile çalkalandı, süzüldü. Sırasıyla asetonda 1M HNO₃, su, 1M NaOH, su, aseton ile yıkandı. Etüvde 1 saat süreyle 110°C'de kurutulup desikatörde saklandı ve deneylerde kullanıldı.

Mikro kolon hazırlanırken, asit ve su ile yıkanmış cam pamuğu reçinenin kolondan çıkmasını engellemek için kolonun alt kısmına yerleştirildi ve yukarıdaki şekilde hazırlanan reçineden 300 mg tartılarak 10x0.5 cm çapındaki mikro kolona dolduruldu. Kolonun üst kısmı yine cam pamuğu ile

tıkandı. Daha sonra kolon sırası ile asetonda 1M HNO₃ ve distile su ile yıkandı. Bu şekilde hazırlanan kolon çalışmalar sırasında yaklaşık 100 kez kullanıldı.

b. Metal Şelatlarının Hazırlanışları

Metal şelatlarının hazırlanması için 100 ml'lik model çözeltilere çalışılan elementlerin 1000 mg/l'lik stok çözeltilerinden mikro pipetle Cu, Ni, Co, Fe'den 10 µl, Pb'dan 20 µl ve Cd, Mn'dan 5 µl ilave edildi. Böylece bu çözeltilerdeki Cu, Ni, Co, Fe derişimleri 1 µg/l, Pb derişimi 2 µg/l, Cd ve Mn derişimi 0.5 µg/l oldu. Bu çözeltilerin üzerine çalışılan pH'ya göre 25 ml tampon çözelti ve 10 ml kompleksleştirici reaktif ilave edildi. Şelat oluşumu için 5 dk beklendikten sonra oluşan metal şelatları Amberlit XAD-4 reçine doldurulmuş mikro kolondan süzöldü.

c. Metal Şelatlarının Mikro Kolondan Süzölmesi

Metal şelatları, hazırlanan mikro kolondan su trompu yardımıyla süzöldü. Kolona metal şelatlarının bulunduğu çözelti yavaş yavaş aktarıldı ve her bir kısım aktarıldıktan sonra vakum uygulanarak yaklaşık 2-2.5 ml/dk'lık bir hızla metal şelatlarını içeren çözelti mikro kolondan süzöldü. Büyük hacimle yapılan çalışmalarda kolonun süzme boyunca dolu tutulmasına dikkat edildi[51].

d. Eluasyon İşlemi

Süzme işlemi tamamlandıktan sonra mikro kolon iki kere çift distile su ile yıkandı. 2-10 ml kuvvetli bir eluasyon vasıtası kullanılarak, XAD-4 reçinesi üzerinde adsorblanmış metal şelatları elue edildi. Eluasyon çözeltilisindeki element derişimleri enjeksiyon yöntemi ile alevli AAS ile tayin edildi.

5.5.2. Bazı Analitik Değişkenler Açısından Yöntemin İncelenmesi ve Optimizasyonu

Çalışmada, 8-hidroksikinolin ve APDC ile çalışılan her bir elementin geri kazanma değerlerinin pH, numune hacmi, kompleksleştirici madde miktarı, reçine miktarı, eluent hacmi ve cinsi gibi analitik değişkenlere bağımlılıkları saf suda incelendi. Bu amaçla Cu, Ni, Co, Fe elementlerinden 10 µg, Pb'dan 20 µg, Cd, Mn'dan 5 µg içeren model çözeltilerle çalışıldı.

Zenginleştirme yönteminin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak geri kazanma verimi kullanıldı. Geri kazanma ya da geri kazanma verimi % R, aşağıdaki ifadedeki gibi bulundu.

$$\% \text{ Geri Kazanma(R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim}} \times 100$$

AAS İle Bulunan Çözelti Derişimi: Eluasyon çözeltisindeki metal iyonunun AAS'de okunan derişim değeri.

Teorik Olarak Bulunması Gereken Derişim: % 100 eluasyon gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimi.

Çalışılan elementler için geri kazanma verimlerinin çeşitli analitik değişkenlere bağımlılıkları aşağıda incelenmiştir:

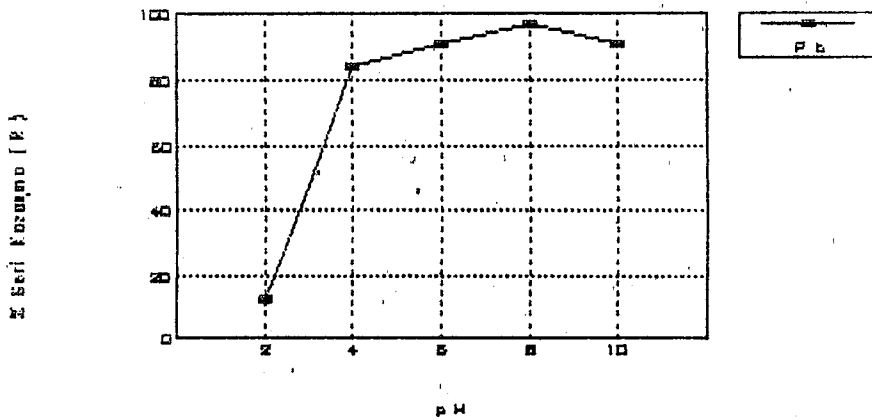
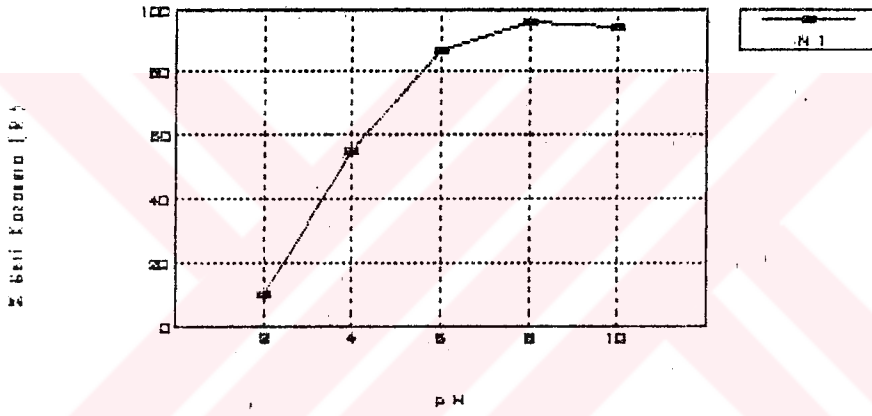
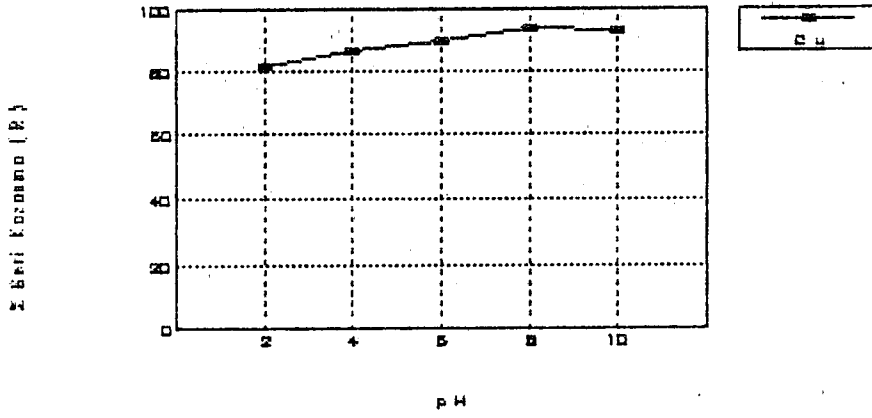
a. pH Etkisi

Elementlerin geri kazanılmasına pH etkisinin incelenmesi için pH=2-10 arasında çalışmalar yapılmıştır. Model çözeltiler yeterli miktarda tampon çözelti ile istenilen pH'ya tamponlandıktan sonra, komplekson çözeltiliden uygun miktarda ilave edilerek metal şelatlarının oluşumu sağlandı. Oluşan metal şelatları mikro kolondan süzülükten sonra eluasyon işlemi uygulandı. Deneyler sonucunda 8-hidroksikinolin ile çalışıldığında optimum pH 8, APDC ile çalışıldığında optimum pH 6 olarak bulundu. Tablo 5.11 ve Şekil 5.4a-c'de 8-hidroksikinolin ile Tablo 5.12 ve Şekil 5.5a-c de APDC ile yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir.

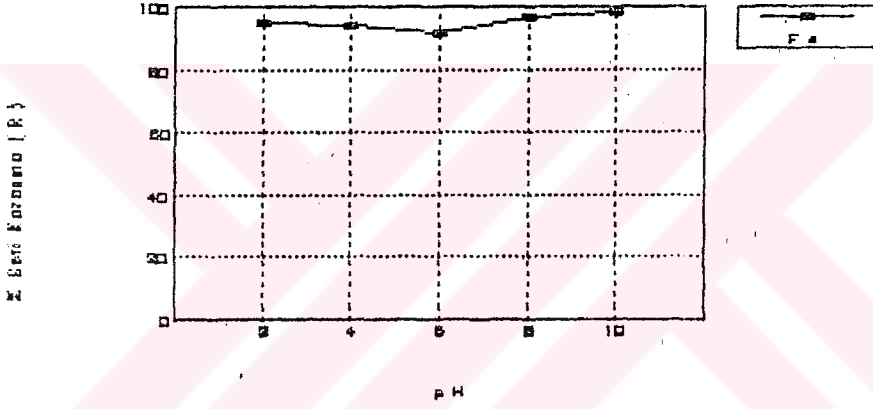
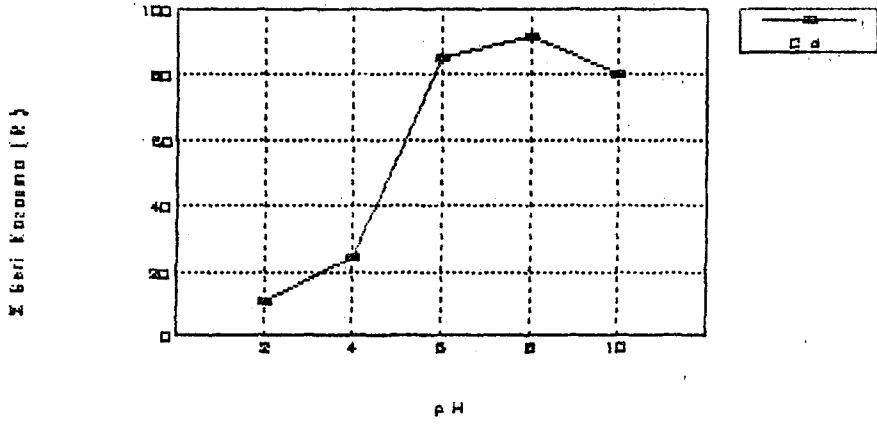
Tablo 5.11. 8-Hidroksikinolin İle Zenginleştirilen Elementlerin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi

pH	% Geri Kazanma						
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co	Mn
2	82 ± 2	10 ± 2	12 ± 1	11 ± 1	95 ± 2	26 ± 3	-
4	87 ± 3	55 ± 2	84 ± 3	25 ± 2	94 ± 3	35 ± 2	-
6	90 ± 2	87 ± 3	91 ± 3	85 ± 3	92 ± 2	92 ± 3	25 ± 2
8*	94 ± 2	96 ± 3	97 ± 3	92 ± 2	97 ± 2	92 ± 1	91 ± 3
10	93 ± 2	94 ± 2	91 ± 2	80 ± 3	98 ± 2	90 ± 2	92 ± 3

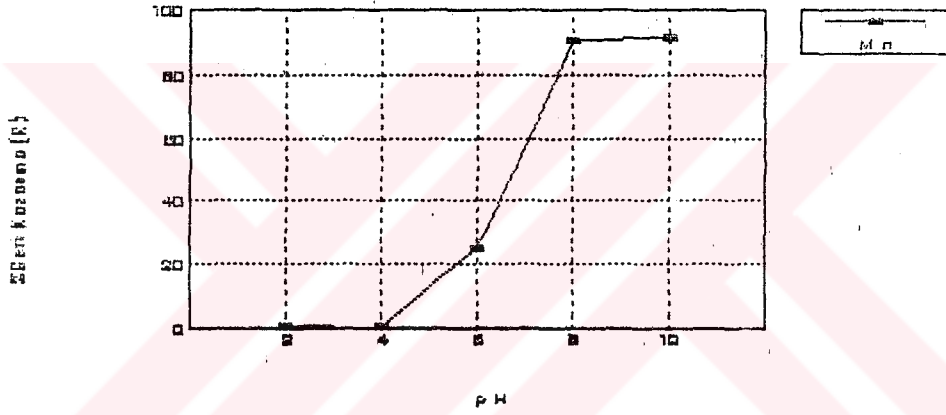
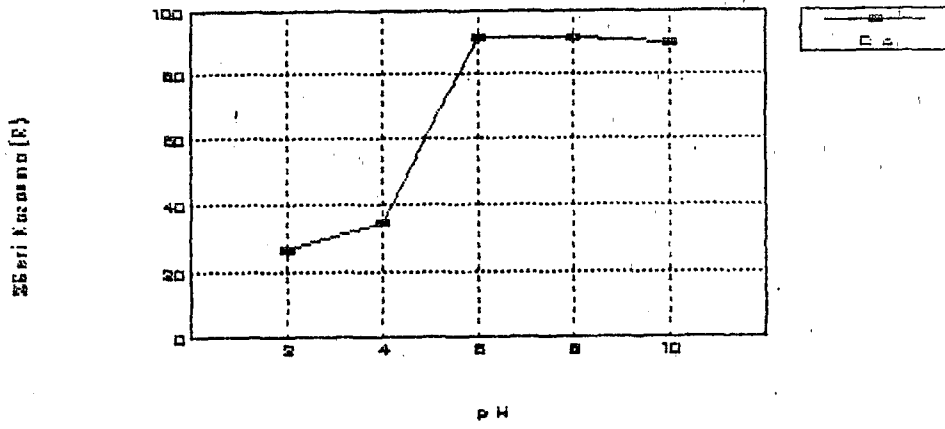
P:0.95 N=4, *N=10



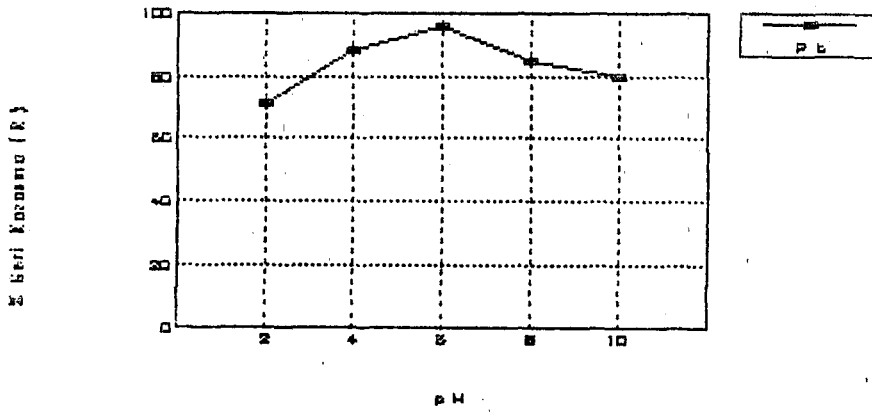
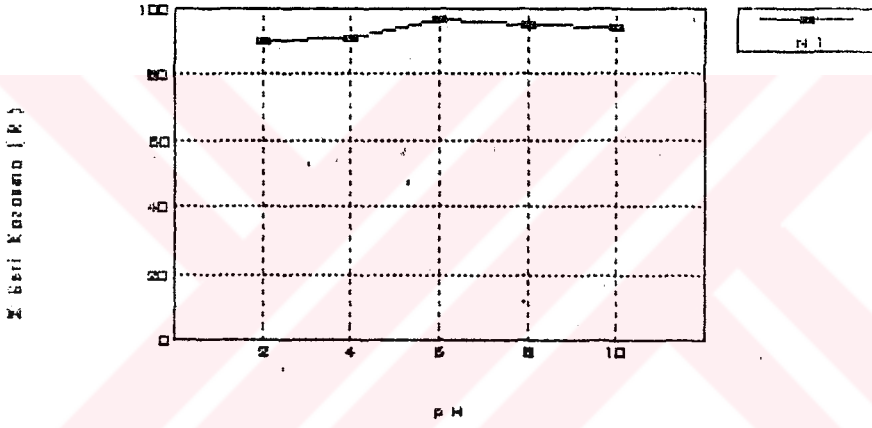
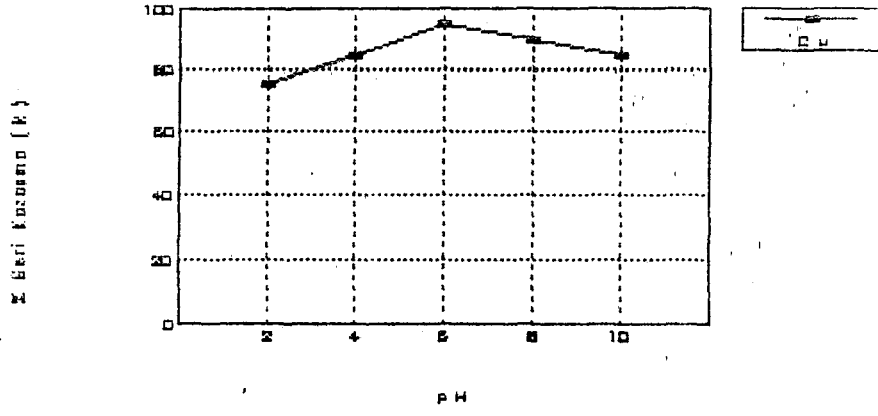
Şekil 5.4a. 8-hidroksikinolin ile Cu, Ni, Pb Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi



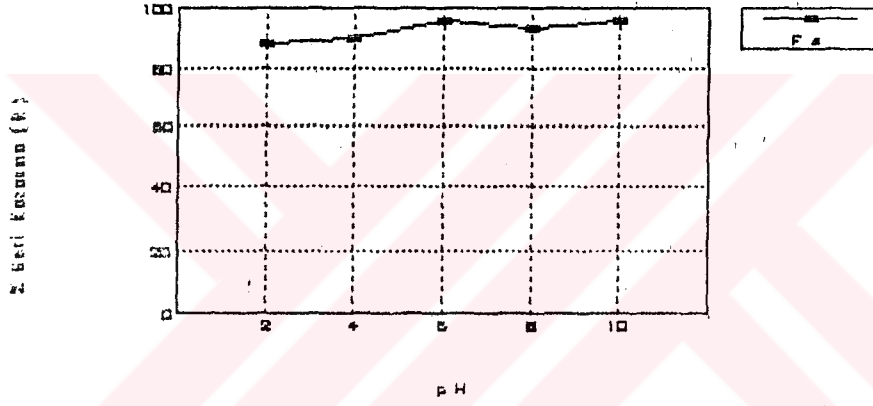
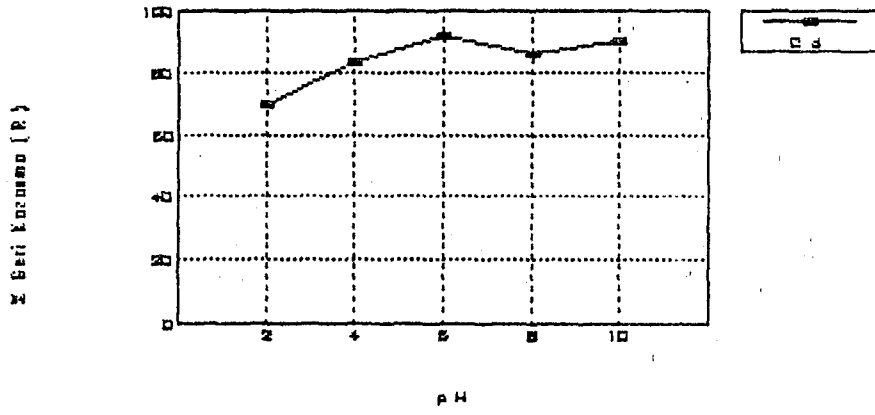
Şekil 5.4b. 8-hidroksikinolin İle Cd ve Fe Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi



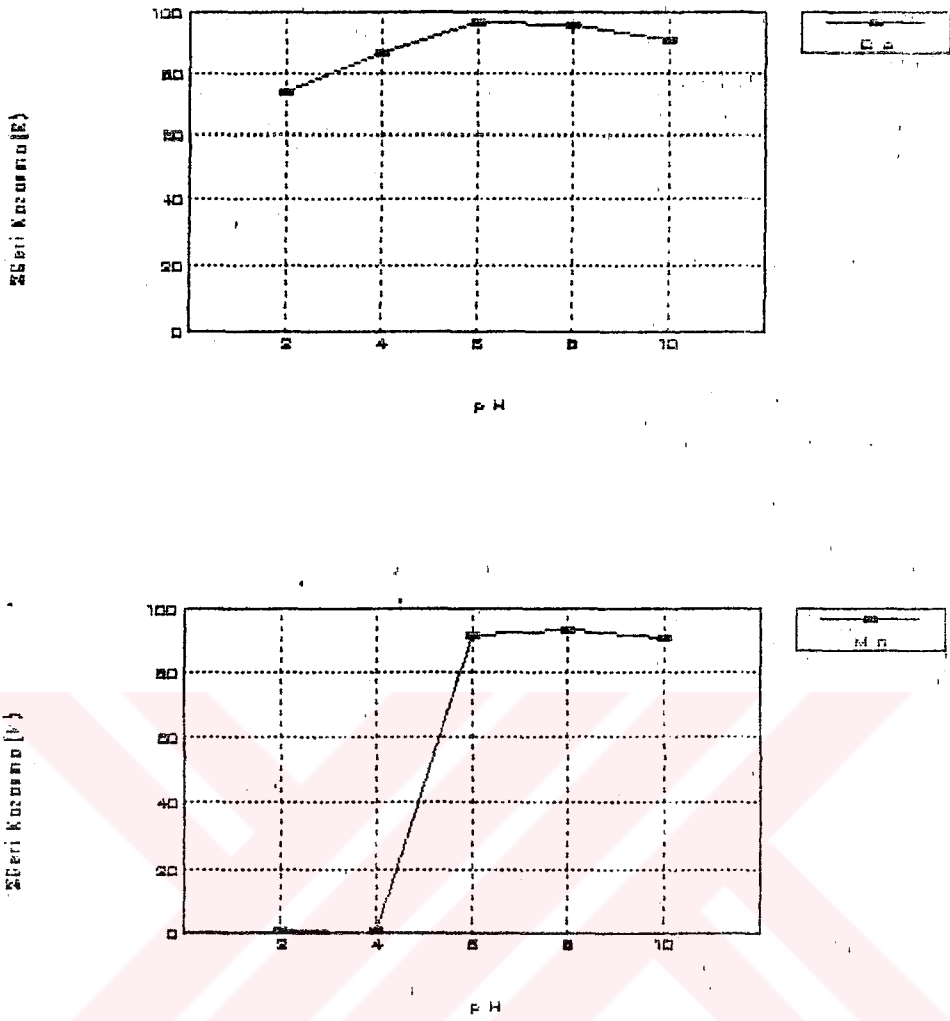
Şekil 5.4c. 8-hidroksikinolin ile Co ve Mn Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi



Şekil 5.5a. APDC İle Cu, Ni, Pb Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi



Şekil 5.5b. APDC İle Cd, Fe Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi



Şekil 5.5c. APDC İle Co, Mn Elementlerinin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi

Tablo 5.12. APDC İle Zenginleştirilen Elementlerin Geri Kazanma Verimlerinin pH'ya Göre Değişimi

pH	Cu	Ni	% Geri Kazanma		Fe	Co	Mn
			Pb	Cd			
2	75 ± 2	90 ± 2	72 ± 3	70 ± 2	88 ± 3	74 ± 2	-
4	85 ± 2	91 ± 2	88 ± 2	83 ± 2	90 ± 2	87 ± 3	-
6*	95 ± 1	97 ± 2	96 ± 1	92 ± 2	96 ± 2	97 ± 1	92 ± 2
8	90 ± 3	95 ± 3	85 ± 2	86 ± 3	93 ± 2	96 ± 3	93 ± 2
10	85 ± 2	94 ± 2	80 ± 3	90 ± 2	96 ± 3	91 ± 2	91 ± 2

P:0.95 N=4, *N=10

Kompleksleştirici reaktifler kullanılmadan optimum şartlarda yapılan çalışmalarda geri kazanma verimlerinin pH'ya bağlılığı incelendi. Bu inceleme sonucunda kurşun hariç diğer elementlerin pH=2-10 arasında kolonda tutunmadığı görüldü. Kurşunda ise pH=2-6 arasında herhangi bir tutunma olmadı, ancak pH=8'de % 60 ± 3 ve pH=10'da % 19 ± 3 geri kazanma verimi elde edildi.

b. Numune Hacminin Etkisi

Büyük hacimdeki numunelerde metal iyonlarının tayini yapılacağından, elementlerin geri kazanılmasına numune hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla değişik hacimlerdeki (50,100...2000 ml) çözeltiler optimum pH'ya tamponlandıktan sonra, yeteri kadar kompleksleştirici ilave edilerek şelat oluşumu sağlandı. Kolondan geçirilen bu metal şelatlarına eluasyon işlemi uygulandı. Hem APDC hem de 8-hidroksikinolin ile yapılan çalışmalar sonucunda 1500-2000 ml numune hacmi ile çalışılabileceği görüldü (Tablo 5.13 ve Tablo 5.14).

Tablo 5.13. İncelenen Elementlerin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Çözelti Hacmi İle Değişimi

Çözelti Hacmi(ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
50	93 ± 2	90 ± 2	98 ± 3	84 ± 2	93 ± 3	86 ± 2
100	91 ± 2	94 ± 2	90 ± 2	90 ± 2	96 ± 2	93 ± 3
250	94 ± 3	99 ± 3	96 ± 3	102 ± 3	94 ± 2	96 ± 2
500	91 ± 1	91 ± 2	89 ± 2	94 ± 3	92 ± 3	92 ± 2
1000	92 ± 2	89 ± 3	95 ± 2	92 ± 2	97 ± 1	90 ± 1
1500*	90 ± 3	89 ± 2	93 ± 2	95 ± 2	91 ± 2	92 ± 3
2000*	85 ± 2	85 ± 1	82 ± 3	80 ± 3	87 ± 2	88 ± 2

P:0.95 N=4, *N=3

Tablo 5.14. İncelenen Elementlerin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Çözelti Hacmi İle Değişimi

Çözelti Hacmi(ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
50	96 ± 2	94 ± 2	98 ± 2	87 ± 2	96 ± 2	89 ± 3
100	94 ± 3	95 ± 1	90 ± 1	92 ± 2	97 ± 2	96 ± 3
250	95 ± 2	95 ± 3	96 ± 3	94 ± 3	95 ± 3	94 ± 2
500	96 ± 2	94 ± 2	97 ± 3	96 ± 2	97 ± 2	94 ± 2
1000	94 ± 1	93 ± 2	96 ± 2	94 ± 3	96 ± 1	93 ± 3
1500*	96 ± 3	91 ± 1	91 ± 2	92 ± 2	93 ± 1	91 ± 2
2000*	90 ± 2	89 ± 3	84 ± 3	86 ± 2	90 ± 2	80 ± 2

P:0.95 N=4, *N=3

c. Kompleksleştirici Miktarının Etkisi

Elementlerin geri kazanılmasında kompleksleştirici reaktif miktarının etkisi de incelendi. Bu amaçla incelenen bütün metal iyonları için model karışım çözeltisi optimum pH'ya tamponlandı. Daha sonra bu çözeltiye değişik derişimli ligant çözeltileri (% 0.005, % 0.01 ... % 0.1'lık) 10 ar ml ilave edildikten sonra zenginleştirme işlemi uygulandı. Tablo 5.15 da 8-hidroksikinolin, Tablo 5.16'da APDC ile yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.15. Çeşitli Elementlerin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin 8-hidroksikinolin Miktarı İle Değişimi (10 ml)

Komplekson Miktarı(%)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
0.005	93 ± 2	14 ± 2	95 ± 1	50 ± 2	93 ± 4	93 ± 1
0.01	96 ± 3	100 ± 3	94 ± 3	80 ± 1	92 ± 1	94 ± 2
0.02	99 ± 2	99 ± 1	96 ± 4	90 ± 1	95 ± 3	90 ± 3
0.04	96 ± 1	96 ± 4	89 ± 4	93 ± 3	90 ± 2	91 ± 2
0.08	97 ± 3	90 ± 2	95 ± 2	96 ± 2	93 ± 3	96 ± 1
0.10	99 ± 2	104 ± 3	90 ± 3	91 ± 2	91 ± 2	90 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.16. Çeşitli Elementlerin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin APDC Miktarı İle Değişimi (10 ml)

Komplekson Miktarı(%)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
0.005	99 ± 2	96 ± 1	45 ± 2	-	92 ± 2	91 ± 3
0.01	97 ± 3	98 ± 1	95 ± 1	86 ± 3	89 ± 2	97 ± 2
0.02	96 ± 2	100 ± 3	96 ± 3	92 ± 3	98 ± 1	93 ± 3
0.04	93 ± 1	99 ± 2	95 ± 2	93 ± 2	96 ± 3	91 ± 2
0.08	96 ± 2	98 ± 3	90 ± 1	93 ± 4	95 ± 4	93 ± 2
0.10	97 ± 3	98 ± 3	90 ± 1	88 ± 1	90 ± 1	97 ± 1

P:0.95 N=4

d. Reçine Miktarının Etkisi

Elementlerin geri kazanılmasında reçine miktarının etkisi incelenirken, değişik miktarlarda (100,200,...,1000 mg) XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kolonlar kullanıldı. Hazırlanan metal şelatları kolondan süzüldü ve eluasyon işlemi gerçekleştirildi.

Elementlerin 8-hidroksikinolin ve APDC ile bulunan geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi Tablo 5.17 ve Tablo 5.18'de belirtilmiştir. Geri kazanma değerlerinin 300-500 mg reçine arasında maksimum miktarda olduğu gözlemlendi.

1000 mg reçine için geri kazanma verimlerinin düşük olduğu bulundu ve bunun eluasyon işlemi ile bağlantısı araştırılarak, 1000 mg reçine için maksimum geri kazanma veriminin 25 ml eluasyon hacminden sonra maksimum değere ulaştığı ve sabit kaldığı görüldü (Tablo 5.19 ve Tablo 5.20).

Tablo 5.17. İncelenen Elementlerin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Reçine Miktarı İle Değişimi

Reçine Miktarı (mg)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
100	85 ± 2	90 ± 2	85 ± 2	82 ± 1	86 ± 2	82 ± 2
200	90 ± 1	95 ± 3	90 ± 1	90 ± 1	88 ± 2	80 ± 1
300	98 ± 3	97 ± 2	93 ± 2	93 ± 2	96 ± 3	90 ± 2
400	94 ± 2	94 ± 2	90 ± 3	90 ± 3	93 ± 1	94 ± 2
500	92 ± 3	91 ± 3	87 ± 2	87 ± 2	92 ± 1	87 ± 3
700	86 ± 1	88 ± 3	84 ± 1	84 ± 1	90 ± 2	86 ± 2
1000	80 ± 2	84 ± 2	80 ± 3	80 ± 3	88 ± 1	81 ± 1

P:0.95 N=4

Tablo 5.18. İncelenen Elementlerin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Reçine Miktarı İle Değişimi

Reçine Miktarı (mg)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
100	83 ± 2	85 ± 2	84 ± 2	95 ± 3	83 ± 2	85 ± 2
200	94 ± 2	96 ± 1	91 ± 2	87 ± 2	88 ± 3	87 ± 3
300	95 ± 3	93 ± 3	93 ± 3	93 ± 3	96 ± 2	96 ± 3
400	94 ± 2	93 ± 2	94 ± 2	95 ± 3	90 ± 2	95 ± 2
500	93 ± 3	92 ± 3	93 ± 3	90 ± 2	89 ± 2	91 ± 2
700	88 ± 3	86 ± 3	87 ± 3	85 ± 2	87 ± 2	88 ± 3
1000	75 ± 2	84 ± 2	70 ± 2	75 ± 3	80 ± 1	82 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.19. Çalışılan Elementlerin 8-hidroksikinolin İle 1000 mg Reçine İçin Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon (Asetonda 1M HNO₃) Hacmi İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
5	56 ± 2	77 ± 2	69 ± 2	46 ± 3	73 ± 2	73 ± 1
10	80 ± 2	84 ± 2	80 ± 3	75 ± 1	88 ± 3	81 ± 1
25	95 ± 3	92 ± 2	96 ± 2	96 ± 1	93 ± 2	92 ± 2
50	98 ± 2	95 ± 1	92 ± 3	98 ± 2	94 ± 2	98 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.20. Çalışılan Elementlerin APDC İle 1000 mg Reçine İçin Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon(Asetonda 1M HNO₃) Hacmi İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
5	54 ± 3	70 ± 2	74 ± 3	49 ± 2	71 ± 3	44 ± 2
10	75 ± 2	84 ± 2	70 ± 2	75 ± 3	80 ± 2	82 ± 2
25	93 ± 2	91 ± 3	97 ± 3	93 ± 2	94 ± 3	92 ± 2
50	94 ± 3	97 ± 2	96 ± 2	98 ± 3	94 ± 2	98 ± 3

P:095 N=4

e. Reçine Kapasitesi

Reçine kapasitesinin tayini için yapılan çalışmalar, iki kompleksleştirici reaktif için de tekrarlandı. 300 mg XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kolonların kullanıldığı çalışmada Cu ve Pb elementleri incelendi. Deneyler sonucunda toplam 400 µg madde miktarından sonra geri kazanma verimlerinin düşmeye başladığı görüldü. Sonuçlar Tablo 5.21 ve 5.22 ile Şekil 5.6 ve 5.7'de belirtilmiştir.

Tablo 5.21. Pb ve Cu Elementleri İçin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Toplam Madde Miktarı İle Değişimi

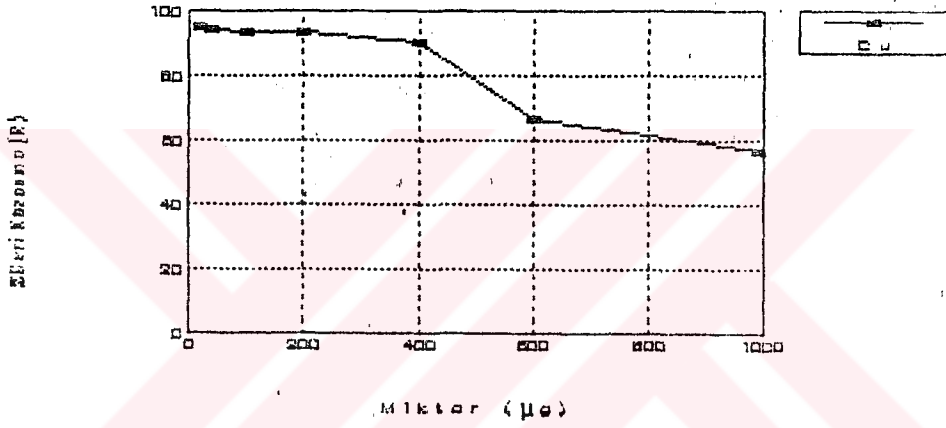
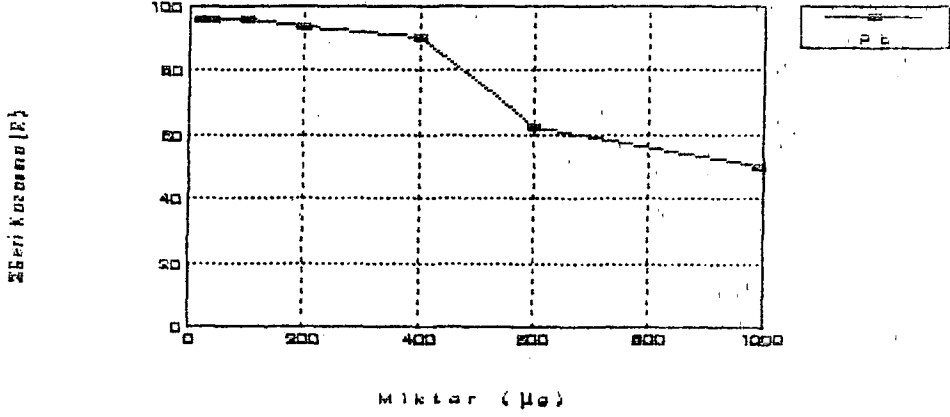
Toplam Madde Miktarı(μg)	Pb ve Cu Miktarı(μg)	% Geri Kazanma	
		Pb	Cu
20	10	96 \pm 2	95 \pm 2
40	20	96 \pm 1	94 \pm 2
100	50	96 \pm 3	93 \pm 2
200	100	93 \pm 2	93 \pm 1
400	200	90 \pm 2	90 \pm 3
600	300	63 \pm 2	67 \pm 2
1000	500	50 \pm 1	57 \pm 2

P:0.95 N=4

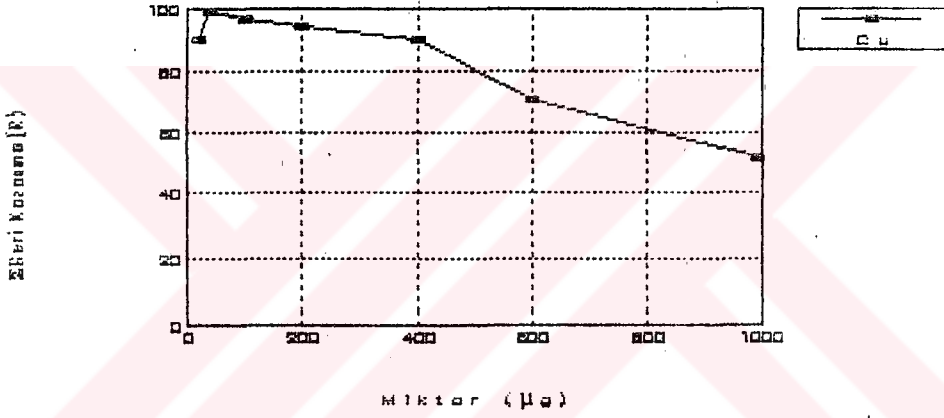
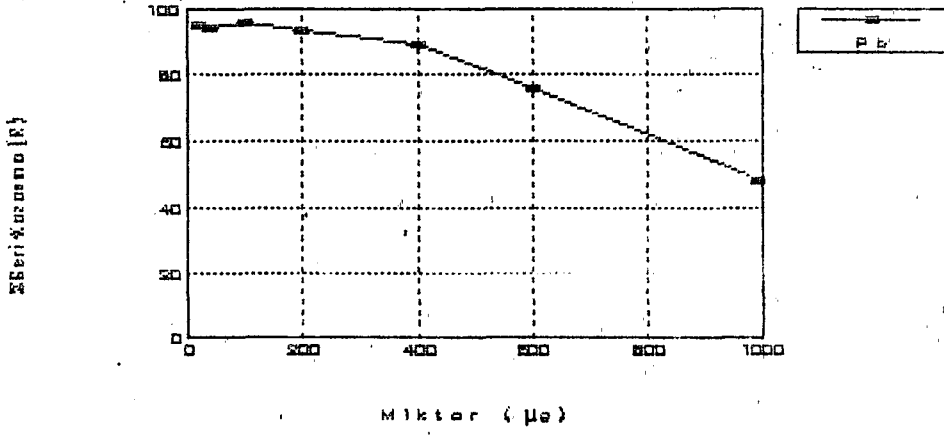
Tablo 5.22. Pb ve Cu İçin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Toplam Madde Miktarı İle Değişimi

Toplam Madde Miktarı(μg)	Pb ve Cu Miktarı(μg)	% Geri Kazanma	
		Pb	Cu
20	10	95 \pm 2	90 \pm 2
40	20	94 \pm 2	100 \pm 3
100	50	96 \pm 3	97 \pm 3
200	100	93 \pm 2	94 \pm 3
400	200	89 \pm 1	90 \pm 2
600	300	76 \pm 3	71 \pm 3
1000	500	49 \pm 2	52 \pm 3

P:0.95 N=4



Şekil 5.6. Cu ve Pb Elementleri İçin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Toplam Madde Miktarı İle Değişimi (300 mg Reçine İçin)



Şekil 5.7. Cu ve Pb Elementleri İçin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Toplam Madde Miktarı İle Değişimi (300 mg Reçine İçin)

f. Eluent Hacmi ve Cinsinin Etkileri

Çalışmalarda Asetonda 1M HNO₃, 2N HCl ve 2N HNO₃ gibi eluasyon ortamları kullanıldı. Bu eluasyon ortamları ile hem 8-hidroksikinolin hem de APDC ile her bir elementin geri kazanma verimlerinin eluasyon hacmi ile değişimi incelendi.

Asetonda 1M HNO₃ ile yapılan eluasyon çalışmalarında her iki kompleksleştirici madde için de optimum eluasyon hacmi 10 ml olarak bulundu (Tablo 5.23 ve Tablo 5.24).

Tablo 5.23. İncelenen Elementler İçin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon Hacmi (Asetonda 1M HNO₃) İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
5	88 ± 2	90 ± 3	88 ± 3	96 ± 2	93 ± 3	92 ± 3
10	93 ± 2	94 ± 1	97 ± 4	93 ± 2	91 ± 2	91 ± 2
25	91 ± 2	92 ± 2	98 ± 2	92 ± 2	90 ± 1	90 ± 2
50	95 ± 2	95 ± 1	92 ± 3	101 ± 2	90 ± 1	100 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.24. İncelenen Elementler İçin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon Hacmi (Asetonda 1M HNO₃) İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
5	86 ± 2	90 ± 2	83 ± 2	92 ± 2	91 ± 3	88 ± 2
10	95 ± 3	96 ± 3	94 ± 3	97 ± 2	103 ± 2	94 ± 3
25	96 ± 3	94 ± 2	95 ± 2	98 ± 2	98 ± 3	95 ± 3
50	96 ± 2	97 ± 3	94 ± 2	96 ± 1	96 ± 3	96 ± 2

P:0.95 N=4

2N HCl ile yapılan eluasyon çalışmalarında 8-hidroksikinolin ile alınan sonuçlar Tablo 5.25'de verilmiştir. APDC ile yapılan çalışmalarda soğuk eluasyon çözeltileri ile herhangi bir geri kazanma verimi elde edilememiştir. Bunun üzerine eluasyon çözeltilisi yaklaşık 50 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcak çözeltiyle eluasyon yapılmıştır (Tablo 5.26). Eluasyon

çözeltisinin analizi sonucunda, model çözeltide bulunan metal iyonlarından yalnızca Pb ve Cd'un elue edilebildiği görülmüştür (Tablo 5.26).

Tablo 5.25. İncelenen Beş Element İçin 8-hidroksikinolin ile Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon(2NHCl) Hacmi ile Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma				
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe
5	100 ± 3	98 ± 3	105 ± 2	91 ± 3	98 ± 2
10	97 ± 2	97 ± 2	104 ± 3	94 ± 3	102 ± 3
25	101 ± 3	94 ± 4	96 ± 3	92 ± 1	94 ± 2
50	100 ± 3	94 ± 3	97 ± 2	90 ± 2	99 ± 3

P:0.95 N=4

Tablo 5.26. Pb ve Cd Elementleri İçin APDC ile Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon(yaklaşık 50 °c'deki 2NHCl) ile Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma	
	Cd	Pb
5	46 ± 1	33 ± 2
10	60 ± 3	50 ± 1
25	80 ± 2	88 ± 1
50	96 ± 1	92 ± 3

P:0.95 N=4

2N HNO₃ ile 8-hidroksikinolin ile bulunan geri kazanma verimleri Tablo 5.27'de belirtilmiştir. APDC ile yapılan çalışmalarda ise yine oda sıcaklığında eluasyondan sonuç alınamamış, ısıtılan eluasyon çözeltileri ile yapılan çalışmalar sonucunda Pb ve Cd için sonuç elde edilebilmiştir. Buna ait değerler Tablo 5.28'de belirtilmiştir.

Tablo 5.27. İncelenen Beş Element İçin 8-hidroksikinolin İle Bulunan Geri Kazanma Değerlerinin Eluasyon (2N HNO₃) Hacmi İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma				
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe
5	105 ± 2	99 ± 2	96 ± 3	85 ± 2	94 ± 2
10	93 ± 2	103 ± 3	100 ± 2	89 ± 1	96 ± 1
25	102 ± 1	96 ± 1	94 ± 3	91 ± 2	97 ± 3
50	100 ± 2	98 ± 2	96 ± 2	96 ± 2	94 ± 2

P:0.95 N=4

Tablo 5.28. Pb ve Cd İçin APDC İle Bulunan Geri Kazanma Verimlerinin Eluasyon (yaklaşık 50°C 'deki 2N HNO₃) Hacmi İle Değişimi

Eluasyon Hacmi (ml)	% Geri Kazanma	
	Pb	Cd
5	16 ± 1	12 ± 1
10	58 ± 3	88 ± 2
25	84 ± 2	95 ± 3
50	81 ± 1	93 ± 2

P:0.95 N=4

g. Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Su numunelerinden yapılan ön çalışmalarda tayin edilen Ca, Mg, Na derişimleri dikkate alınarak bu elementlerin incelenen elementlerin zenginleştirilmesine etkileri araştırıldı. Bunun için değişik miktarlarda Ca, Mg, Na içeren model çözeltilerde çalışılmıştır. Tablo 5.29'da 8-hidroksikinolin ile bu ortamlarda elde edilen geri kazanma verimleri gösterilmiştir. Tablo 5.30'da ise eluasyon sonrasında eluasyon ortamındaki Ca, Mg, Na miktarları belirtilmiştir. Aynı çalışmalar APDC içinde tekrarlanmış ve sonuçlar Tablo 5.31 ve Tablo 5.32'de verilmiştir.

Tablo 5.29. İncelenen Elementlerin 8-hidroksikinolin İle CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl 'li Ortamda Geri Kazanma Verimlerinin Ca, Mg, Na Miktarları İle Değişimi

Ca, Mg, Na Miktarları (mg/l)	Cu	Ni	% Geri Kazanma		Fe	Co
			Pb	Cd		
10	99 ± 2	91 ± 2	95 ± 2	92 ± 2	89 ± 3	104 ± 2
50	98 ± 1	93 ± 3	90 ± 3	94 ± 3	92 ± 3	100 ± 2
100	104 ± 2	94 ± 2	93 ± 1	91 ± 2	91 ± 1	96 ± 3
250	97 ± 2	92 ± 1	90 ± 2	89 ± 1	93 ± 1	98 ± 2
500	93 ± 3	96 ± 3	91 ± 1	89 ± 2	90 ± 3	99 ± 2
1000	104 ± 3	94 ± 2	85 ± 1	92 ± 1	96 ± 2	104 ± 3

P:0.95 N=4

Tablo 5.30. 8-hidroksikinolin İle Çalışmada Eluasyondan sonra Eluasyon Çözeltisine Geçen Ca, Mg, Na Miktarları

Eluasyondan Önce Ca, Mg, Na Miktarları (mg/l)	Eluasyondan Sonra (mg/l)		
	Ca	Mg	Na
10	3.8 ± 0.2	0.20 ± 0.01	-
50	5.5 ± 0.5	0.20 ± 0.01	-
100	5.9 ± 0.6	0.32 ± 0.04	-
250	8.6 ± 1.2	0.32 ± 0.06	-
500	16.9 ± 2.1	0.32 ± 0.03	-
1000	27.2 ± 3.0	0.30 ± 0.09	-

P:0.95 N=4

Tablo 5.31. İncelenen Elementlerin APDC İle CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl 'li Ortamda Geri Kazanma Verimlerinin Ca, Mg, Na Miktarları İle Değişimi

Ca, Mg, Na Derişimleri (mg/l)	% Geri Kazanma					
	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Co
10	83 ± 1	95 ± 2	95 ± 2	88 ± 2	94 ± 2	97 ± 3
50	88 ± 1	98 ± 2	90 ± 2	95 ± 1	96 ± 3	98 ± 2
100	90 ± 2	101 ± 3	86 ± 3	90 ± 2	98 ± 3	100 ± 2
250	94 ± 4	94 ± 2	89 ± 2	89 ± 3	93 ± 3	102 ± 1
500	88 ± 1	103 ± 3	91 ± 1	88 ± 2	92 ± 1	96 ± 2
1000	87 ± 2	98 ± 1	85 ± 2	87 ± 2	98 ± 2	101 ± 3

P:0.95 N=4

Tablo 5.32. APDC İle Çalışmada Eluasyondan Sonra Eluasyon Çözeltisine Geçen Ca, Mg, Na Miktarları

Eluasyondan Önce Ca, Mg, Na Miktarları (mg/l)	Eluasyondan Sonra (mg/l)		
	Ca	Mg	Na
10	2.0 ± 0.2	0.31 ± 0.04	-
50	3.6 ± 0.4	0.27 ± 0.02	-
100	4.5 ± 1.0	0.30 ± 0.04	-
250	2.6 ± 0.4	0.31 ± 0.05	-
500	4.3 ± 1.1	0.34 ± 0.04	-
1000	23.3 ± 2.4	0.33 ± 0.07	-

P:0.95 N=4

h. Zenginleştirme Yönteminin Tekrarlanabilirliği

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra element karışımlarını içeren model çözeltilerle 10 paralel çalışma yapılarak yöntemin tekrarlanabilirliği incelendi. Bütün değerlerde atılabilirlik testi yapıldıktan sonra tekrarlanabilirliğin ölçüsü olarak bağıl standart sapma ve güven aralığı değerleri hesaplandı (Tablo 5.33 ve 5.34).

Tablo 5.33. 8-hidroksikinolin ile Çeşitli Elementlerin Optimum Şartlarda Geri Kazanılmasında % Bağlı S.S., Güven Aralığı Değerleri

Element	Ortalama	% B.S.S.	Güven Aralığı*
Cu	94.1	3.0	2.0
Ni	95.8	3.6	2.3
Pb	96.8	4.0	2.6
Cd	91.4	3.6	2.2
Co	91.4	3.7	2.3
Fe	96.6	1.2	0.8
Mn	91.0	2.4	1.5

$$P:0.95 \quad N=10 \quad * \quad \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Tablo 5.34. APDC ile Zenginleştirilen Elementler İçin Optimum Şartlarda Geri Kazanmalarının % Bağlı S. S. ve Güven Aralığı Değerleri

Element	Ortalama	% B.S.S.*	Güven Aralığı**
Cu	94.9	1.5	1.0
Ni	96.5	3.4	2.3
Pb	95.8	1.2	0.8
Cd	91.9	2.9	1.8
Co	96.6	1.6	1.1
Fe	96.3	1.7	1.1
Mn	91.7	1.9	1.2

$$*Bağlı Standart Sapma \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad ** \quad \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

5.6. Mikro Kolon Yöntemi İle Su Numunelerinde Bazı Eser Metal İyonlarının Tayinleri

Kayseri ve civarı akarsularından toplanan su numunelerinde eser miktarda bulunan Cu, Ni, Pb, Cd, Fe, Co ve Mn metal katyonları mikro kolon yöntemi ile XAD-4 reçinesi üzerinde adsorbsiyonla tayin edildi.

1500 ml'lik su numuneleri alınarak model çözeltilerle ulaşılan optimum pH'ya (8, hidrosikinolin ile çalışmalarda pH=8, APDC ile çalışmalarda pH=6) tamponlandı ve yeterli miktarda kompleksleştirici reaktif ilave edildi. Oluşan metal şelatları 300-500 mg XAD-4 reçinesi ile doldurulmuş mikro kolondan süzüldü. Reçine üzerinde tutulan metal şelatları asetonda 1M HNO₃ kullanılarak elue edildi. Eluasyon çözeltisindeki metal derişimleri enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi. Eluasyon hacminin 10 ml ve başlangıçtaki numune hacminin 1500 ml olduğundan 150 kez deriştirme gerçekleştirilmiş oldu.

Sonbahar ve kış mevsimlerinde alınan numunelerde, metal şelatları 8-hidrosikinolin; ilkbahar ve yaz numunelerinde ise metal şelatları APDC ile oluşturulmuştur. Kobalt çalışma şartları içerisinde tayin edilememiştir. Kurşun ilkbahar ve yaz mevsimlerinde, mangan ise ilkbahar mevsiminde deney şartları içerisinde tayin edilemedi.

Su numunelerinde her bir element için bulunan derişim değerleri Tablo 5.35 - 5.40'da verilmiştir.

Tablo 5.35. Su Numunelerindeki Bakır Derişimleri (µg/l)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	3.8 ± 0.5	-	-	5.1 ± 0.3
2	8.0 ± 0.6	5.0 ± 0.2	-	*
3	3.6 ± 0.2	1.9 ± 0.2	-	4.5 ± 0.2
4	-	1.9 ± 0.3	-	6.2 ± 0.3
5	4.9 ± 0.2	*	-	5.6 ± 0.2
6	34.9 ± 2.1	2.5 ± 0.3	1.9 ± 0.2	6.8 ± 0.2
7	104.6 ± 2.1	42.8 ± 0.8	12.4 ± 0.7	15.7 ± 0.3
8	2.0 ± 0.2	-	4.1 ± 0.3	7.1 ± 0.7
9	4.9 ± 0.2	-	3.0 ± 0.4	7.8 ± 0.3

*: Analiz yapılmadı P:0.95 N=4

-: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 5.36. Su Numunelerindeki Nikel Derişimleri($\mu\text{g}/\text{l}$)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	*	9.0±0.8	5.0±0.4	2.5±0.3
2	19.4±2.1	7.4±0.3	-	*
3	4.2±0.2	3.5±0.3	-	-
4	4.5±0.2	8.2±0.3	-	-
5	21.8±1.3	*	2.1±0.1	-
6	18.2±0.8	15.1±1.1	2.2±0.3	12.5±0.3
7	18.6±0.2	12.3±0.2	15.0±1.2	24.3±0.4
8	-	7.5±0.2	4.4±0.7	2.8±0.2
9	6.9±0.2	14.8±1.1	4.3±0.6	12.7±0.1

P:0.95 N=4

Tablo 5.37. Su Numunelerindeki Demir Derişimleri ($\mu\text{g}/\text{l}$)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	320.0±4.0 (293.0±2.1)	150.0±1.0	100.1±0.9	270.0±4.0
2	290.0±3.0	100.0±1.1	97.3±1.3	*
3	131.2±2.0	40.0±0.4	73.0±2.1	217.0±0.7
4	263.0±2.1	25.0±2.0	84.7±2.1	253.0±1.3
5	230.0±0.5	*	85.3±1.3	107.2±1.0
6	228.1±2.2	250.0±2.1	119.7±3.1	167.3±1.1
7	720.0±4.3 (715.0±3.2)	580.0±3.2 (603.1±2.2)	360.1±4.2	285.3±2.0
8	610.0±3.1 (628.2±3.0)	720.0±2.3 (716.2±3.1)	286.3±2.3	216.1±0.6
9	750.0±5.0 (741.3±3.1)	690.0±1.1 (650.3±3.1)	291.3±3.2	283.3±0.9

() içindeki değerler direk okuma ile bulunmuştur

Tablo 5.38. Su Numunelerindeki Mangan Derişimleri ($\mu\text{g}/\text{l}$)

İstasyon No	Mevsim		
	Sonbahar	Kış	Yaz
1	5.1 ± 0.2	-	-
2	21.3 ± 0.6	2.3 ± 0.1	*
3	-	5.2 ± 0.2	-
4	-	-	1.0 ± 0.1
5	23.7 ± 0.8	*	4.1 ± 0.2
6	37.8 ± 0.9	23.7 ± 0.7	0.7 ± 0.1
7	49.1 ± 1.3	171.5 ± 2.1 (163.7 ± 0.4)	4.7 ± 1.3
8	31.7 ± 1.7	13.0 ± 0.2	3.2 ± 0.6
9	37.0 ± 1.1	23.0 ± 1.7	5.4 ± 0.2

() içindeki değer direk okuma ile bulunmuştur.

Tablo 5.39. Su Numunelerindeki Kurşun Derişimleri ($\mu\text{g}/\text{l}$)

İstasyon No	Mevsim	
	Sonbahar	Kış
1	34.3 ± 0.5	-
2	11.5 ± 0.2	-
3	-	5.0 ± 0.2
4	23.6 ± 0.2	-
5	12.7 ± 1.3	*
6	5.1 ± 0.2	-
7	12.4 ± 0.5	24.0 ± 1.1
8	-	-
9	6.9 ± 1.1	10.1 ± 0.2

P:0.95 N=4

Tablo 5.40. Su Numunelerindeki Kadmiyum Derişimleri ($\mu\text{g}/1$)

İstasyon No	Mevsim			
	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz
1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	4.3 ± 0.3	3.0 ± 0.1
2	-	0.6 ± 0.1	3.3 ± 0.4	*
3	1.8 ± 0.2	0.7 ± 0.1	-	2.5 ± 0.4
4	-	-	-	-
5	-	*	-	-
6	-	-	-	3.7 ± 0.4
7	-	-	1.0 ± 0.2	-
8	-	-	2.0 ± 0.3	-
9	-	-	-	-

P:0.95 N=4

BÖLÜM VI

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Su Analizi Sonuçları

Önemli çevre kirliliği problemlerinden biri olan su kirlenmesinin sebeplerinin başında kimyasal kirlilik gelmektedir. Kimyasal kirliliğin önemli bir bölümü anorganik esaslıdır. Anorganik kirlenme denilince akla çeşitli anyon ve katyonlar gelmektedir. Doğal sularda bu anyon ve katyonların bir kısmı doğrudan klasik yaş kimyasal yöntemlerle ya da enstrümental yöntemlerle tayin edilebilmektedir. Özellikle kirlilik açısından önemi olan toksik etkili bir kısım katyonların derişimleri alevli AAS ile tayin edilemeyecek kadar düşük olduğundan bir zenginleştirme yöntemi gerekmektedir. Bu yüzden bu çalışmada Amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu mikro kolonlarda sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesi yöntemi incelendi ve ilk kez bu çalışmada kullanıldı. Bu yöntem ile ilgili analitik değişkenler incelenerek yöntemin doğal su numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

Numunelerin toplandığı istasyonlardan, numune alınmasını takiben, pH ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Tablo 5.2'den görüldüğü gibi pH bütün numuneler için 6.91-7.50 arasında değişmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre[9] normal sınır pH 6.50-8.50'dir. Bu durumda su numunelerinin pH'ları bu sınırlar içinde bulunmaktadır. Sarmısaklı Çayındaki istasyonlardan(3-7 nolu istasyonlar) alınan numunelerin pH'ları Kaysəri kanalizasyonu karıştıktan sonra (7 nolu istasyon) düşmektedir. Düşme, özellikle kış ve ilkbahar aylarında daha belirgindir.

Tablo 5.3'de verilen iletkenlik değerleri incelenirse, 3 nolu istasyondan itibaren 7 nolu istasyona kadar (Bünyan kaynaklarından Kayseri kanalizasyonu karışana kadar) iletkenlik dört mevsimde de akış yönünde artmaktadır. Çevreden muhtemel katılmalar iletkenliği artırmaktadır. Kızılırmak suyunun iletkenliği diğer akarsulardan daha yüksektir. Kızılırmak, numune alınan istasyonlara gelinceye kadar, kaynağından itibaren yaklaşık 300 km yol katetmektedir. Yatak boyunca daha çok madde çözünmektedir. Mevsimlere göre iletkenlik değişimi de, beklendiği gibi yaz aylarında artmaktadır. Bu değişimler suyun mevsimlik debisi ile açıklanabilir.

Potasyum ve sodyum tayin sonuçları, tablo 5.4 ve 5.5'de görüldüğü gibi mevsimler ve istasyonlara göre çok büyük değişim göstermektedir. Genel olarak potasyum derişimleri kış mevsimine nazaran diğer mevsimlerde düşük bulunmuştur. Potasyumun kış aylarında yüksek bulunması ısınma amaçlı yanma artıklarından (kül vb) sulara geçen potasyum ile açıklanabilir. Zamantı ırmağındaki iki istasyonda ve Sarmısklı Çayının kaynağına yakın istasyonlarda özellikle ilkbahar örneklerinde potasyum derişimleri gözlenebilme sınırının altındadır.

Sodyum derişimi akarsudan akarsuya büyük değişim göstermektedir. Özellikle Kızılırmak'ın sodyum içeriği fazladır. Bu akarsudaki ilkbahar örneklerindeki sodyum derişimi diğer mevsimlere göre düşüktür. Yine Kızılırmakta, yaz örneklerinin alındığı Haziran 1990 tarihinde yağış miktarının fazla olmasından dolayı sodyum derişimi beklenenden düşüktür. Su kirliliği kontrol yönetmeliğindeki kriterlere göre[9] özellikle Kızılırmak sodyum açısından 4.sınıf (çok kirlenmiş su) sular kapsamına girmektedir.

Tablo 5.6 ve 5.7'de görüldüğü gibi kalsiyum ve magnezyum derişimleri mevsimlere ve akarsulara göre fazla değişiklikler göstermemektedir. Ancak istasyon sayısı çok olan Sarmısklı Çayında görüldüğü gibi akarsunun yatağı boyunca kalsiyum miktarı azalırken, magnezyum miktarı artmaktadır.

Nitrat anyonu Tablo 5.8'den de anlaşılacağı gibi ilkbahar ve yaz aylarında alınan su numunelerinde tayin edilmiştir. Nitrat derişiminin yaz aylarında alınan numunelerde daha yüksek olduğu görülmüştür. Nitrat anyonu derişiminin Kayseri kanalizasyonunun Sarmısklı Çayına karıştığı

istasyonda düşmesi ilginçtir. Kış aylarında yapılan ölçümlerin sonuçları su kirliliği sınıflandırılmasına[9] göre nitrat açısından temizdir. Ancak yaz aylarında özellikle 2 ve 3 nolu istasyonlardaki nitrat değerleri çok kirlenmiş su olarak sınıflandırmaya tabi tutulabilir.

Fosfat derişimleri Kayseri kanalizasyonunun karıştığı 7 nolu istasyonda yükselme göstermesi, Kayseri civarında fosfatın gübrelemeden daha çok evsel atıklardan akarsulara geçtiği sonucu verir. Fosfat anyonu açısından 7 nolu istasyon hariç diğerleri temizdir. Yedi nolu istasyona ait değerler bu istasyonda suyun 4.sınıf su kriterine girdiğini göstermektedir[9].

Sülfat anyonu için elde edilen sonuçlar ilginç görülmektedir. Diğer anyonlar genellikle ilkbaharda düşük derişimde bulunurken, sülfat anyonu derişimi daha yüksek bulunmuştur. Bu Kızılırmak'ta daha belirgindir. Taşkın ve sellerin çok olduğu ilkbahar mevsiminde bu iyonun önemli miktarda arazilerden sürüklenerek karıştığı söylenebilir. İncelenen suların sülfat anyonu açısından Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre temiz su sınıfına girdiği görülmektedir[9].

Zenginleştirme yöntemi yardımıyla tayin edilen metal iyonları ise Cu, Ni, Co, Cd, Mn, Fe ve Pb'dir. Bu elementlerin doğrudan alevli AAS ile tayin edilmeleri mümkün olmamıştır. Tablo 5.35 - Tablo 5.40'dan da anlaşılacağı gibi Fe'in dışındaki diğer elementlerin derişimleri $\mu\text{g/l}$ seviyesindedir. Hatta bazı mevsimlere ait su numunelerindeki değerler zenginleştirme çalışmasına rağmen yine gözlenebilir sınırının altındadır. Muhtemelen 1500 ml'den daha büyük hacimli su numuneleri ile zenginleştirme işlemi uygulansa, gözlenebilecek derişimde çözeltiler elde edilebilirdi.

Tablo 5.35'den anlaşılacağı gibi, bakır iyonu derişimi oldukça düşüktür. Ancak Sarmısaklı Çayının kanalizasyonla birleştiği noktada, her mevsimde diğer istasyonlara nazaran bir artış gözlenmektedir. Benzer durum nikel iyonu için de söylenebilir (Tablo 5.36). Her iki element için, akarsular boyunca değişim her mevsimde genel olarak derişim artışı yönündedir.

Tablo 5.37'den Cd derişimi Co hariç incelenen diğer elementlere göre ultra eser düzeydedir. Kobalt ise deney şartları içinde tayin edilememiştir. İncelenen akarsuların geçtiği yatak ve çevresinde bu elementlerin cevherleri bulunmadığı gibi, bu elementlerin çevreye geçeceği kap-

lama tesisleri de olmadığından bu sonuç normaldir.

Su numunelerinde demir iyonu derişimi düzeyleri Tablo 5.38'de verilmiştir. Demir, incelenen bütün elementler içerisinde, bütün numunelerde en çok bulunan element olarak belirlendi. Demir derişimi özellikle Sarmı-saklı Çayının Kayseri kanalizasyonu ile birleştiği yerde ve Kızılırmak'ta bağıl olarak çok yüksek derişimdedir. Sadece 7-9 nolu istasyonlardan alınan sularda demir doğrudan tayin edilebilmiştir. Gerek doğrudan gerekse zenginleştirme yöntemiyle bulunan sonuçlar birbiriyile oldukça uyumludur.

Kızılırmak havzasının demir elementi bakımından zengin olması bu akarsuyun, yılın bir çok ayında kırmızı renkli akması, içinde kolloidal ve süspansiyon olarak bulunan demir bileşiklerinden ileri gelmektedir. Bu durum akarsuya adını da vermiştir.

Demir derişimi mevsimler itibarıyla da değişme göstermektedir. Yağışların bol olduğu dönemlerde (ilkbahar ve Haziran 1990) demir derişimi düşmektedir. Benzer durum Tablo 5.39'da Mn için de gözlenmektedir. İlkbahar ve yaz mevsimlerinde sonbahar ve kış mevsimlerine göre çok küçük derişimlerde bulunmuştur.

Tablo 5.40'dan da Pb için bulunan değerler oldukça düşük olup, sonbaharda alınan su numunelerindeki Pb düzeyleri diğer mevsimlerdeki kurşun düzeylerinden 7 ve 9 nolu istasyonlarda düşüktür. İlkbahar ve yaz mevsiminde alınan su numunelerinde Pb deney şartları içinde gözlenememiştir.

Kayseri civarındaki akarsularda incelenen metal iyonları derişimlerinin mevsimlere göre ve istasyonlara göre Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre[9] kirlilik sınırlarının altında olduğu görülmüştür.

6.2. Mikro Kolonla Zenginleştirme Yöntemi Sonuçları

Doğrudan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilemeyen eser metal katyonları için yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde Amberlit XAD-4 ile dolgulu mikro kolonlar yardımıyla bir tür kromatografik ayırma işlemi yapılmıştır. Numunelerdeki eser ağır metal iyonlarının, 8-hidroksikinolin ve APDC ile şelatları ha-

line getirilerek kolonda tutulmaları sağlanmıştır. 8-hidroksikinolin bu tür çalışmalarda çok kullanılmıştır[29,30,31]. Ancak APDC literatür bilgilerimize göre ilk kez uygulama alanı bulunmuştur. Yöntem doğal sular-daki metal iyonu zenginleştirilmesinde ilk kez kullanılmıştır .

Yöntemin araştırılmasında geri kazanma verimi kriter olarak alınarak, çeşitli değişkenleri geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Tablo 5.11, 5.12 ile Şekil 5.4 a-c ve Şekil 5.5 a-c'den incelenen elementler için optimum pH değerleri, 8-hidroksikinolin için 8, APDC için ise 6'dır. APDC ile asidik ortamlarda çalışılabileceği de görülmektedir. Tablo 5.15 ve 5.16'dan 1500-2000 ml gibi büyük hacimlerde de çalışma imkanı olduğu görülmektedir.

Tablo 5.15 ve 5.16'dan OKSİN ve APDC'nin miktarlarındaki artış geri kazanma verimlerini düşürmemektedir. Yani bu ligandlar, şelat ile bir adsorbsiyon yarışına girmemektedir. Ancak bunun doğrulanması için ligandların adsorbsiyonlarının ayrıca incelenmesi gereklidir.

Tablo 5.17 ve 5.18'den reçine miktarı arttıkça geri kazanma veriminin düştüğü görülmektedir. Bunun eluasyon çözeltisinin hacmi ile ilgili olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü Tablo 5.19 ve 5.20'de eluasyon hacmi artınca 1000 mg'lık reçineden de kantitatif geri kazanmanın sağlandığı görülmektedir. Ancak hacmin artmasının, zenginleştirme oranını düşüreceği açıktır. Bu sebeple bu çalışmada 300-500 mg'lık reçine miktarının uygun olduğu anlaşılabilir, bu miktarlarda reçine ile doldurulmuş kolonlar kullanıldı.

300 mg reçine ile % 90-95 geri kazanma sağlamak şartıyla, zenginleştirilecek element derişimi Pb ve Cu ile incelendi. Toplam 400 µg maddenin 300 mg reçine ile doldurulmuş kolonlarda toplanabileceği Tablo 5.21 ve 5.22'den anlaşılmaktadır.

5 ile 50 ml arasındaki eluasyon hacminin geri kazanma verimi üzerinde önemli bir değişme göstermediği Tablo 5.23 ve 5.24'de görülmektedir. Ancak eluasyon çözeltisi olarak asetonda 1M nitrik asit yerine, 2N HCl ve 2N HNO₃ alındığında, 8 hidroksikinolin'li çalışmada herhangi bir fark görülemedi (Tablo 5.25 ve 5.27). Ancak APDC ile yapılan çalışmalarda 2N HCl ve 2N HNO₃ ile herhangi bir geri kazanma verimi elde edilemedi. Bunun üzerine yaklaşık 50 °C'ye kadar ısıtılan eluasyon çözeltileriyle yapılan

eluasyonlar sonunda, hem 2N HNO₃ hem de 2N HCl ile yüksek eluasyon çözeltisi hacimlerinde Pb ve Cd elue edilirken, diğer metal iyonları elue edilememiştir (Tablo 5.26 ve Tablo 5.28).

Zenginleştirme yöntemine, yabancı iyon etkileri doğal su ortamlarında en çok bulunan Na, Ca, Mg iyonları yönünden araştırıldı. İncelenen su numunelerindeki Na, Ca ve Mg derişimlerine göre oldukça yüksek model matriks çözeltileri ile bulunan sonuçlar, herhangi bir etkinin olmadığını göstermiştir (Tablo 5.29 ve Tablo 5.31). Eluasyon ortamlarına geçen Ca, Mg ve Na miktarları da oldukça düşüktür (Tablo 5.30 ve 5.32).

Analiz sonuçlarının kesinliği elemente bağılı olarak % 1-4 arasında değişmektedir (Tablo 5.33 ve 5.34). Geri kazanma verimleri de % 90-95 arasında bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Snoeyink, V.L., Jenkins, D. "Water Chemistry", 1. Baskı, John Wiley and Sons Inc., New York (1980).
- [2] Freier, R.F., "Wasser Analyse", 1. Baskı, Walter de Gruyter, Berlin (1974).
- [3] Doğan, L., "Hidrojeolojide Su Kimyası", 1. Baskı, DSİ Yayınları, Ankara (1981).
- [4] Uslu, O., Türkmen, A., "Su Kirliliği ve Kontrolü", 1. Baskı, T.C. Başbakanlık Çevre Gen. Müd. Yayını, Ankara (1987).
- [5] Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., "Çevre Sorunları ve Korunma", Güryay Matb. Tic. Ltd. Şti., İstanbul (1987).
- [6] Kaplan, L.A., Pesce, A.J., "Clinical Chemistry", 2. Baskı, The C.V. Mosby Company, St. Louis (1989).
- [7] Demir, M., Doktora Tezi (1986).
- [8] Reinhold, J.G., Clinical Chemistry, 21, 476-500 (1975).
- [9] "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği", 4 Eylül 1989 Tarih ve 19919 Sayılı T.C. Resmi Gazete.
- [10] Yurt Ansiklopedisi, 7. Cilt, Anadolu Yayıncılık, İstanbul (1982-1983).
- [11] Subaşı, M.I., "Dünden Bugüne Kayseri", 1. Baskı, Örnek Kitapevi, Kayseri (1986).
- [12] Morrison, G.H. (Editör), "Trace Analysis Physical Methods", John Wiley and Sons, New York (1964).
- [13] Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. ve Desautiers, J.A.H., Anal Chem, 53, 2337-2340 (1981).

- [14] Miller, J.M., "Separation Methods in Chemical Analysis", 1. Baskı, John Wiley, New York (1975).
- [15] Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry", 2. Baskı, İngilizce Çevirisi, Verlag Chemie, Weinheim (1985).
- [16] Hiraide, M., Mizuike, M., *Fresenius Z Anal Chem*, 335:924-926 (1989).
- [17] Geckeler, K.E., Bayer, E., Shkinev, V.M., ve Spivakov, B.Y., *Fresenius Z Anal Chem*, 333:763-764 (1989).
- [18] Lee, K.S., Lee, W., ve Lee, D.W., *Anal Chem*, 50, 255-258 (1978).
- [19] Isshiki, K., Tsuji, F., ve Kuwamoto, T., *Anal Chem*, 59, 2491-2495 (1987).
- [20] Parrish, J.R., *Anal Chem*, 49, 1189-1192 (1977).
- [21] Pietrzyk, D.J., ve Chu, C.H., *Anal Chem*, 49, 757-764 (1977).
- [22] Malaiyandi, M., Wightman, R., ve La Ferriere, C., *Ad Chem Ser 214 (Org. Pollut. Water)*, 163-179 (1987).
- [23] Green, D.R., Le Pape, D., *Anal Chem*, 59, 699-703 (1987).
- [24] Volkan, M., Ataman, O.Y., ve Howard, G.A., *Analyst*, 112, 1409-1412 (1987).
- [25] Marshall, M.A., Mottola, H.A., *Anal Chem*, 57, 729-733 (1985).
- [26] Joseph, L., ve Pillai, V.N.S., *Analyst*, 114, 439-443 (1989).
- [27] Abollino, O., Mentasti, E., Porta, V., ve Sarzanini, C., *Anal Chem*, 62, 21-26 (1990).
- [28] Tereda, K., *Analy Scien*, 4, 121-128 (1988).
- [29] Lee, D.W., Eum, C.H., Lee, I.H., ve Jean, S.J., 4, 505-510 (1988).
- [30] Yang, X.G., ve Jackwerth, E., *Fresenius Z Anal Chem*, 327:179-185 (1987).
- [31] Yang, X.G., ve Jackwerth, E., *Fresenius Z Anal Chem*, 588-593 (1988).
- [32] Jackwerth, E., Yang, X.G., ve Xu, C., *Fresenius Z Anal Chem*, 334:514-520 (1989).
- [33] Yang, X.G., ve Jackwerth, E., *Fresenius Z Anal Chem*, 335:483-489 (1989).
- [34] Yang, X.G., ve Jackwerth, E., *Fresenius Z Anal Chem*, 335:712-720 (1989).
- [35] Plantz, M.R., Fritz, J.S., Smith, F.G., ve Houk, R.S., *Anal Chem*, 61, 149-153 (1989).
- [36] Al-Biaty, I.A., ve Fritz, J.S., *Anal Chim Acta*, 146, 191-200 (1983).
- [37] Sakai, Y., ve Mori, M., *Talanta*, 33, 161-63 (1986).

- [38] Koshima, H., *Anal Sci*, 1, 289-290 (1985).
- [39] Koshima, H., *Anal Sci*, 2, 255-260 (1985).
- [40] Ebdon, L., "An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy", 1. Baskı, Heyden and Sons Ltd., Londra (1982).
- [41] Price, W. J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorbtion", 1. Baskı Heyden, Cambridge (1979).
- [42] Bauer, H. H., Christian, G. D., ve O'Reilly, J. E., "Instrumental Analysis", 1. Baskı, Allyn and Bacon Inc., Boston (1978).
- [43] Berndt, H., ve Jackwerth, E., *Atom Absorb Newslett.*, 15, 109-113 (1976).
- [44] Submanian, K. S., Chakrabarti, C. L., *Anal Chem*, 50, 444-448 (1978).
- [45] Ballinger, D. G., "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", EPA, Ohio (1979).
- [46] Jenway PFP7 Alev Fotometresi Kullanma ve Bakım Kılavuzu.
- [47] Hitachi Z-8000 Model AAS. Kullanım Kılavuzu.
- [48] *Die Untersuchung Von Wasser*, E. Merck, Darmstadt (1974).
- [49] Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., ve Mendham, J., "Vogel's Text-book of Quantitative Inorganic Analysis", 4. Baskı, Longman, Londra (1983).
- [50] Skoog, D. A., West, D. M., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 3. Baskı, Halt-Sounders Int Editions, Philadelphia (1976).
- [51] Minczewski, J., Chwastowska, J., ve Dybczynski, R., "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Polonca'dan çeviri, 1. Baskı, Ellis Horwood Ltd., Londra (1982).

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi