

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI

2016-2017 Güz YY

DENEY: pH- RENK- BULANIKLIK- İLETKENLİK TAYİNİ

ÇEVRE ANALİZ  
LABORATUVARI

pH Tayini

1. DENEYİN AMACI

Öğrencilerin pH parametresi, çevre mühendisliğindeki önemi, pH ölçüm ve hesaplama yöntemleri hakkında bilgi sahibi olmalarını sağlamaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

pH ölçümü, su kimyasında en önemli ve en sık kullanılan testlerden biridir. pH çevre mühendisliğinde kullanılan birçok proseste sonuçlar ve verim üzerinde oldukça önemli rol oynar. Örneğin asit-baz nötralizasyonu, yumuşatma, çöktürme, kimyasal pıhtılaştırma, dezenfeksiyon, korozyon kontrolü pH'nın önemli olduğu proseslerdir. pH ayrıca alkalinite ve karbondioksit ölçümünde ve bir çok diğer asit-baz dengesiyle ilgili konuda kullanılan bir parametredir. pH bir çözeltinin asit ya da baz olma durumunun şiddetini gösteren bir terimdir. pH, hidrojen iyonu konsantrasyonunun (-) logaritmasıdır ( $pH = -\log [H^+]$ ).

Saf su 25 °C ' de ve denge halinde;

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.01 \times 10^{-14} \text{ ve}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1.005 \times 10^{-7}$$

$[H^+]$  = Hidrojen iyonu molar konsantrasyonu, mol/L

$[OH^-]$  = Hidroksil iyonu molar konsantrasyonu, mol/L

$K_w$  = Su için iyonizasyon sabiti

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

Saf su  $10^{-7}$  mol/L  $H^+$  iyonu içerir. Bu durum aynı şekilde saf suda  $10^{-7}$  mol/L  $OH^-$  bulunduğu anlamına gelmektedir.

pH	Madde
-1	
0	1 M Hidroklorik Asit (HCL)
1.5-2.0	Gastrik Asit
2.5	Kola
2.9	Sirke
4.5	Bira
5	Kahve
5.5	Çay
6.5	Süt
7	Saf su
7.34-7.45	Kan
5-8	İdrar
7.4	Göz yaşı
8	Deniz Suyu
9.0-10.0	El Sabunu
11.5	Amonyak ( $NH_3$ )
12.5	Çamaşır Suyu
13.5	NaOH
13.9	Kostik Soda

Tablo 1.1 Bazı Maddelerin pH değerleri

Güçlü Asidik



Nötr



Güçlü Bazik

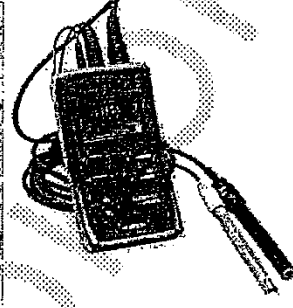
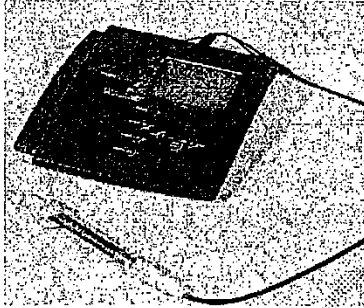
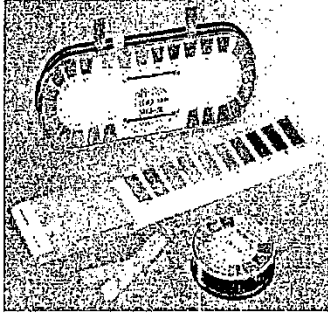
3. DENEY DÜZENİĞİ

- pH metre

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

- pH indikatör kağıtları
- Manyetik karıştırıcı



#### 4. DENEYİN YAPILIŞI

- ✓ pH değerleri ölçülecek olan asit veya baz çözeltileri beherlere alınır.
- ✓ Cihaz açıldıktan sonra pH probu saf su ile yıkanır ve numuneye daldırılır.
- ✓ Ölçüm sırasında numunenin homojenliği karıştırılarak sağlanır.
- ✓ Ölçüm sonucu cihazdan okunur.
- ✓ pH değerinden faydalanılarak çözeltinin asit veya baz derişimi hesaplanır.

! pH ölçümü yapılmadığı zamanlarda cam elektrot ucu saf su içinde bırakılmalı ve her kullanımdan sonra saf su ile yıkanmalıdır.

! Homojenliği sağlamak için çözelti karıştırılmalı ve ölçümden önce sıcaklık ayarı yapılmalıdır. Uzun aralıklı ölçümlerde elektrotların yeniden standardizasyonu yapılmalıdır.

! Elektrot (pH probu), pH – metre adlı cihazlara bağlı olarak kullanılır. pH-metreler normal olarak pH değeri bilinen tampon çözeltiler yardımıyla standardize edilmeli (kalibrasyon) ve periyodik olarak kontrolleri yapılmalıdır.

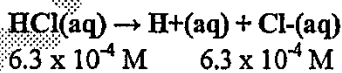
! Arazi çalışmaları için pille çalışan pH metreler çok uygundur. Ayrıca pH renk indikatörleri de arazi çalışmalarında kullanılabilir.

- ✓ pH ölçümü turnusol kağıtları ile yapılacaksa, uygun miktarda numune behere alınır.
- ✓ Geniş pH aralığındaki (1-14) kağıttan bir tane alınır ve numunenin içine daldırılır.
- ✓ Kağıt çıkartılarak üzerinde meydana gelen renk değişimi renk skalasıyla karşılaştırılarak hangi pH değerine eşit olduğu tespit edilir.
- ✓ Daha detaylı bir pH değeri ölçmek için daha dar aralıklardaki turnusol kağıtları kullanılabilir.

#### 5. HESAPLAMALAR

Örnek:  $pH = 3.2$  olan HCl çözeltisinin asit derişimi;

$pH = -\log[H^+] = 4.57$  ,  $[H^+] = 6.3 \times 10^{-4}$  , HCl bir kuvvetli asit olduğu için suda 100 % iyonlaşır. HCl derişimi  $6.3 \times 10^{-4}$  M'dir.

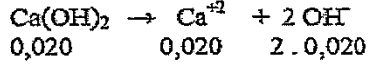
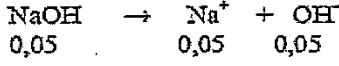


BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

Örnek: 100 ml 0,050 M NaOH ile 100 ml 0,020 M Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltileri karıştırılıyor. Elde edilen çözeltinin pOH ve pH değerleri nedir?

Çözüm:



İki tane ayrı baz çözeltisinin karıştırılması ile oluşan yeni çözeltide hidroksit iyonu derişimi şöyle bulunur.

Çözeltideki toplam OH<sup>-</sup> iyonu, NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> tarafından verilir. Her iki çözeltiden yizer ml alındığından çözeltinin son hacmi 200 ml olur.

$$M = \frac{n}{V} \text{ formülünde hacim değıştığı için molarite de değışecek. Öncelikle;}$$

$n = M \times V$  formülünden yeni mol sayısı (n) bulunur. Daha sonra bu mol sayısı (n) toplam hacme (V) bölünerek yeni derişim bulunur.

$$[\text{OH}^-] = \frac{100 \times 0,050 + 100 \times 0,040}{200} = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 4,50 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 4,50 = 2 - 0,65 = 1,35$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,35 = 12,65$$

Örnek: 200 ml 0,01 M HCl çözeltisi ile 300 ml 0,01 M NaOH çözeltisi karıştırılıyor. Karışımındaki OH<sup>-</sup> ve H<sup>+</sup>'in derişimleri ne olur?

Çözüm:

$$n = M \times V = 0,01 \cdot 0,200 = 0,002 \text{ mol H}^+ \text{ içerir.}$$

$$n = M \times V = 0,01 \cdot 0,300 = 0,003 \text{ mol OH}^- \text{ içerir.}$$

0,002 mol H<sup>+</sup> ile 0,002 mol OH<sup>-</sup> nötrleşebileceğinden

artan OH<sup>-</sup> mol sayısı = 0,003 - 0,002 = 0,001 mol' dür.

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,001}{0,5} = 0,002 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

**RENK TAYİNİ**

**1. DENEYİN AMACI**

Öğrencilere sulara renk ölçüm metodlarının öğretilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi becerilerinin kazandırılması.

**2. TEORİK BİLGİLER**

Diğer su kalite parametrelerinde olduğu gibi renk parametresinin de içme ve kullanma sularında belli standart değerlerde olması gerekmektedir. Bataklık ve orman alanlarından kaynaklanan doğal maddeleri içeren sular suya kahverengi-sarı bir renk verirler.

Suyun rengi, doğal metal iyonları (demir ve mangan gibi), humus ve turba maddeleri, plankton, bitkiler ve endüstriyel atıklardan dolayı oluşabilmektedir. Herhangi bir kaynaktan temin edilecek suyun, kullanım amacına bağlı olarak (içme suyu olarak, sanayi proseslerinde kullanım vb.) renk giderimi (arıtımı) işlemi gerekebilmektedir.

İki tür renk kavramı vardır:

- **Gerçek renk:** Atıksu numunesi içindeki bulanıklık oluşturuçu partiküllerin doğurduğu rengin önüne geçilmesi için santrifüj ve filtrasyon uygulanmış numunedeki renktir.
- **Zahiri renk:** Santrifüj veya filtrasyon yapılmaksızın doğrudan ölçülen renktir.

Bazı sanayi atıklarında bulunan koloidal ve askıda maddeler o atıksuyun rengine önemli derecede katkıda bulunurlar, bu durumdaki atıksu numunelerinde her iki renk türü ölçülebilmektedir.

Boyalı atıksular çok düşük konsantrasyonlarda bile alıcı ortamlarda ciddi estetik ve ekolojik problemlere yol açmaktadırlar. Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, aynı zamanda biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona da direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problemler yaratmaktadırlar. Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Hezokloroplatinat standart çözeltisi numunenin gözle karşılaştırılmasıyla elde edilen rengin birimi "mg/l Pt-Co yada Platin Kobalt yada Hazen" dir.

**3. DENEY DÜZENEGİ**

- Nessler tüpleri
- Spektrofotometre
- Platin kobalt çözeltisi

**4. DENEYİN YAPILIŞI**

**Görsel Karşılaştırma Metodu**

- ✓ Bu metoda göre renk, numunenin bilinen konsantrasyonlarındaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu tespit edilir. Karşılaştırma aynı zamanda kalibre edilmiş cam disklerle de yapılabilir. Platin-kobalt metodu (Hazen metodu) standart bir metottur. 1 mg/l platin ile üretilen renk, standart birim olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/l platin içeren  $K_2PtCl_6$ 'dan stok çözelti hazırlanır.
- ✓ Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış

**BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I**

2016-2017 Güz YY

renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunesinin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır.

! Bu metot, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygun değildir.

**Fotometrik metot**

- ✓ Burada söz konusu olan, numunenin 0,45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen gerçek renktir. Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek maksimum absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir. Spektrofotometrede belirlenen dalga boyunda kuvvet yardımıyla okumalar yapılır ve renk değeri ölçülür.

**Bulanıklık Tayini**

**1. DENEYİN AMACI**

Öğrencilere su ve atıksulardaki bulanıklık ölçüm yöntemlerinin öğretilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi becerilerinin kazandırılması.

**2. TEORİK BİLGİLER**

Sudaki bulanıklık kil, silt, parçalanmış organik ve inorganik maddeler, çözünmüş renkli organik bileşikler, plankton ve mikroskobik organizmaların meydana getirdiği askıdaki katı maddelerden kaynaklanır.

Bulanıklık, suyun ışık geçişini engelleyen, askıda katı madde içeren sularda görülür. Bulanıklığa organik ya inorganik birçok madde neden olabilir. Bulanıklık, çevresel açıdan 3 nedenle önem teşkil eder. İlki; estetik açıdan kullanımından kaçınılması, ikincisi filtre edilebilirliğinin düşük olması, son olarak ise dezenfekte edilebilirliğinin etkili olmamasıdır. Bulanık su estetik olmadığı gibi patojenik (hastalık yapıcı bakteri bulundurabilir) de olabilir.

EPA ve dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından 1 NTU (bulanıklık birimi)'yu geçmemesi önerilmektedir. Bulanıklık, genellikle nefelometrik teknikle ölçülür. Cihazda bir ışık kaynağı numuneyi aydınlatır ve dik açılarla yansıtılan ışığın yoğunluğu ölçülerek bulanıklık tayini yapılır. Bulanıklık verisi içme ve kullanma sularında oldukça yaygın olarak kullanılır. Bulanıklık, çözeltilde ışığın saçılma ve absorbe olmasına neden olan optik bir özelliktir.

**3. DENEY DÜZENİĞİ**

- Türbidimetre
- Standart Çözeltiler

**4. DENEYİN YAPILIŞI**

- ✓ Deneye başlamadan önce bulanıklık cihazı açılarak 15 dk. cihazın kararlı hale gelmesi için beklenir.
- ✓ Çalışılacak numunenin tahmin edilen bulanıklık durumuna göre cihazın 1, 10 veya 100 NTU'luk standartlar ile kalibrasyonu yapılır.
- ✓ Numune iyice çalkalanıp cam tüpte belirtilen çizgiye kadar doldurulur ve direkt okunan değer bulanıklık miktarını NTU cinsinden verir.

! Numunelerin tüplere doldurulmasında ışık dağılımına etki yapan hava kabarcıklarının oluşmamasına dikkat edilerek okunan ve tüm değerler kaydedilir.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

Girişimler ve Giderilmeleri

- ✓ Bulanıklığı tayin edilecek su numunelerinde çabuk çöken kaba ve serbest parçaların bulunması, deney esnasında okuma tüpünde hava kabarcıklarının oluşması, su yüzeyinin sarsıntı nedeniyle oynaması ve kullanılan cam kaplardaki lekeler hatalı sonuçlara neden olur. Bulanıklığı ölçülecek numune iyice çalkalanarak doğrudan ölçme yapılır.

**İLETKENLİK TAYİNİ**

**1. DENEYİN AMACI**

Öğrencilere su ve atıksulardaki iletkenlik ölçüm yöntemlerinin öğretilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi becerilerinin kazandırılması.

**2. TEORİK BİLGİLER**

İletkenlik sulu bir çözeltinin elektriği iletme kabiliyetinin sayısal bir ifadesidir. Suyun iletkenliği ölçülerek, sudaki iyon miktarı yaklaşık olarak tayin edilebilir. İletkenlik değerinin 0,55-0,70 ile çarpımı suyun tuzluluğu hakkında bir fikir edinilebilir.

Çoğu inorganik asit, baz ve tuz çözeltileri iyi iletkenlerdir. Organik bileşiklerin molekülleri ise, sulu çözeltileri iyonlaşmadıklarından çok zayıf iletkenlerdir. İletkenlik birimi Siemens/cm'dir. ( $S=Siemens=Ohm^{-1}$ ). Saf suyun iletkenliği  $0.055 \mu S/cm$  civarındadır.

Bu parametre sudaki iyonik türlerin toplam konsantrasyonuna, hareketliliğine, değerliklerine ve ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişir. İnorganik bileşiklerin çözeltileri iyi iletkenlik özelliği gösterirken, suda çözünmeyen organik bileşiklerin akım iletme özelliği çok zayıftır.

Uluslararası Birimler Sistemi'ne (SI) göre direnç birimi ohm'un tersi Siemens (S)'dir ve iletkenlik birimi olarak milisiemens/metre (mS/m) kullanılır. Bunun yanında  $\mu mho/cm$  'de iletkenlik birimi olarak kullanılmaktadır. İçme sularının iletkenliği genelde 50 – 1500  $\mu S/cm$  (mikrosiemens/cm) arasında değişir, kirlilik arttıkça iletkenlik de artar ve bazı endüstriyel atıksularda iletkenlik 10000  $\mu mho/cm$ 'in üzerinde olabilir.

**3. DENEY DÜZENEGİ**

- İletkenlik-ölçer (Kondüktometre)

**4. DENEYİN YAPILIŞI**

- ✓ Numune bir behere alınır. İletkenlik-ölçerin probunun temiz olduğundan emin olunmalıdır. Gerekirse saf sudan geçirilir. Prob numuneye birkaç kez daldırılıp çıkarılarak numune ile ıslatıldıktan sonra numune içerisinde bekletilir ve ölçüm değeri cihazdan okunur.

**5. KAYNAKLAR**

1. Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası-I Laboratuvarı Deney Föyleri
2. Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası-I Laboratuvarı Deney Föyleri
3. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası-I Laboratuvarı Deney Föyleri

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

**DENEY: KLORÜR TAYİNİ**

**Genel Bilgiler**

Bütün doğal sularda klorür bulunur. Klorür tuzlarının çözünürlüğü fazla olduğundan normal ve pis sularda en fazla bulunan iyonlardan birisidir. Normal sularda 1 mg / lt den birkaç bin mg / lt ye kadar klorür iyonuna rastlanır. Deniz suyu veya endüstri artıklarıyla karışan bazı sularda, klorür yüksek olabilir. Bu açıdan takip edilen suda ani klorür yüksekliği araştırılması gereken bir konu olmalıdır. Genellikle klorürü yüksek olan maden sularının sodyumları da yüksektir. Sulara klorür veren başlıca tuz sodyum klorürdür. Bazı şartlarda ise kalsiyum klorürde bulunabilir ( İyon değişimi ile sodyum, kalsiyumla yer değiştirdiği zaman). Yağmur suyunda da ortalama olarak 3 ppm klorür vardır. Bu miktar havanın kirliliğine, denize uzaklık ve yakınlığına göre değişebilir. Volkanik kayalarda genellikle klorür azdır. Volkanik gazlar ve birçok sıcak su kaynaklarında çok fazla klorür vardır. Klorürler, klorürlü kayaç ve zeminlerden erime, deniz kıyısındaki kuyularda tuzlu su kirlenmesi, tarımsal amaçlarla kullanılan kimyasal gübrelerle su yumuşatma tesisleri, petrol kuyuları ve rafinerileri, kağıt üretimi v.b. endüstriyel ve konutsal atık sulardan karışma yoluyla suların bünyesine geçerler.

Deniz suyunda diğer iyonlardan daha fazla klorür bulunur, (klorür sülfat bikarbonat) Denizden çözülmüş tuzlar sprey şeklinde ve askıda buharlaşma esnasında havaya taşınırlar, Bu tuz partikülleri sis ve bulutlarda su damlacıkları içinde kondensasyon çekirdeği teşkil ederek yağmur veya karla tekrar toprağa taşınırlar. Bu olaya klorür devri denir.

Yeraltı suyundaki bütün anyonlar içinde yalnız klor iyonu konsantrasyonu değişiminin özel bir durumu vardır. Diğer anyonların hemen hepsi yeraltı suyunun zemin içinde hareketi esnasında bazen artış, bazen azalış göstermelerine rağmen klorür iyonu yalnızca artış gösterir.

Nitekim fosfat, arsenat gibi kristal yapıları kil minarelinin tetrahedral yapısına uyan anyonlar kil tarafından adsorbe edilerek OH- ile yer değiştirebilirler. Buna rağmen sülfat ve klorür gibi anyonlar silikatın tetrahedral yapısına uymadıklarından, kil tarafından adsorbe edilmezler. Sülfat, karbonat, HCO<sub>3</sub> ve silikat gibi yeraltı sularında çok bulunan diğer anyonların zemin içinde fizikokimyasal şartlar gerçekleştiği takdirde, kalsiyum ile bileşik vererek ayrılabilirler. Buna mukabil klorürün yeraltı suyundan herhangi bir kimyasal olay ile ayrılması beklenemez. Klorür iyonunun bu özelliğinden hidrolojik problemlerin çözümünde istifade etmek mümkündür. Yeraltı suyunun klorür konsantrasyonu değişimi genel olarak şöyle değerlendirilebilir:

**BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI**

2016-2017 Güz YY

**a. Klorür konsantrasyonunun sabit kalışı**

Suyun hareketsiz kaldığını ve satıhtan herhangi bir beslenme olmadığını gösterir. Kendi konsantrasyonunda bir kaynak ile beslenmesi de mümkündür. Bu durum sonsuz uzak bir mesafeden beslenme halinde meydana gelebilir.

**b. Klorür konsantrasyonunun artışı**

Bu durum iki sebepten ileri gelebilir,

- i. Akifer içinde satıh suları sızmaktadır. Bu durumda konsantrasyonun zamana göre artışı kısa aralıklarla büyük değişimler gösterecektir.
- ii. Yeraltı suyu haznesini beslemekte olan yağışlardaki azalma sebebiyle klorür konsantrasyonunda tedrici artış meydana gelir.

**c. Klorür konsantrasyonunun azalışı**

Bu durumda tek bir konu vardır, yeraltı suyu konsantrasyonunun azalışı ancak ve ancak kendisinden daha küçük konsantrasyonlu bir su ile beslenmesinden ileri gelir, Zemin içindeki klorürün başka bir yolla azalması mümkün değildir. Daha düşük konsantrasyonlu su, beslenme alanlarında yağışın artmış olması sonucu meydana gelebilir. Zira adı geçen bölgeye ortalama konsantrasyon değerlerinden daha düşük olarak gelebilecek su, ancak beslenme alanlarına ortalama yağıştan daha yüksek olarak yağacak bir yağıştan ileri gelebilir. Yeraltı suyunda klorür konsantrasyonlarının yalnızca yağışlar sebebiyle azalmış olması, klorür konsantrasyon değişimi ile yağış miktarları arasında bir bağıntı sağlanmasına yardımcı eder.

**Klorürlerin Çevresel Önemi**

Klorür bitkiler ve hayvanlar için lüzumlu bir elementtir. Bunların çürüme neticesinde klorür suya geçebilir. Ancak sulama sularında yüksek konsantrasyonlarda tuz bulunması ziraat de problem yaratmaktadır.

İçme sularında tat eşiği litrede 200 - 300 mg klorürdür. Bu eşik sodyum klorür için 210 mg, potasyum klorür için 310 mg ve kalsiyum klorür için 222 mg / lt dir. Eğer sodyum klorür 400 mg / lt ve kalsiyum klorürde 530 mg / lt olursa özellikle kahvenin tadı çok etkilenir. Normal su arıtma işlemleri ile sudan klorür iyonu kaldırılamaz. Tat yönünden dikkate alınırsa litrede 250 mg klorür bulunması tavsiye olunur.

Klorür insan vücudunda en çok bulunan anyonlardan birisi olup, diğer katyonlarla birlikte özellikle plazmada ve hücreler arası sıvıda yer alan bir elektrolit olarak ozmotik basıncın



BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

sağlanmasını düzenler. Vücutta klorürün % 88 i hücre dışı sıvısında bulunur. Midenin içyapısında yer alan tubuler bezlerin parietal hücrelerinin kanalikuli epitellerinde teşekkül eden HCl bu kanalikulilerin boşluklarına salgılır. Bir teoriye göre Cl<sup>-</sup> iyonları ve karbonik asidin karboniğin "karbonik anhidraz" etkisiyle parçalanması sonucu meydana gelen H<sup>+</sup> iyonları aktif bir şekilde kanalikuli boşluklarına salgılır ve orada Cl<sup>-</sup> ile birleşerek HCl i meydana getirirler, daha sonra pasif bir transportas yon mekanizması ile salgılan H<sub>2</sub>O ile karışarak 160 milimol/lit lik bir HCl solüsyonu oluştururlar. Bu solüsyonun pH sı 0,8 kadardır.

Devamlı olanak kusmaya yol açan hastalıklarda mide sekresyonu ile büyük miktarlarda klorür kaybı olacağından bir hipoklortiremi ve bunun sonucunda klorun klorürün bikarbonatla telafi edilmesi mekanizmasının harekete geçmesi ile "alkalosis" hali ortaya çıkabilir. Yukarıda açıklandığı gibi karbonik asidin disosiyeye olması ile ayrılan H<sup>+</sup> lar Cl<sup>-</sup> ile birleşerek HCl şeklinde dışarı atıldığından bu ayrılmadan geriye kalan HCO<sub>3</sub> reabsorbe olarak plazmanın alkali miktarının artmasına neden olur. Kaşing hastalığında veya ACTH yahut ta fazla miktarda / kortizon uygulanmasında da hipokalemi ile birlikte hipokloremini görülür. 70 kg ağırlığında bir insan vücudunda takriben 81,7 gr klorür ve 45 litre su bulunur. Vücutun yukarıda açıklanan elektrolit ve su balansı gıdalarla klorür alınması böbrek ve bağırsak yoluyla atılması suretiyle temin olunur. Emilme daha çok ince barsakların üst kısmında olur. Vücuttan normal su kaybı günde 1,5-2 litredir. Bu suretle takriben 4 gram klorür atılır. Bunun % 95 i idrarla, % 4 - 8 i gaita ile, % 2 side ter ile olur. Toplam günlük klorür kaybı 530 mg olur. Bu suretle vücutun toplam kaybını karşılamak için gıdalarla yaşlı bir insan kg vücut ağırlığına 9 mg klorür alması gerekir.(70 kg ağırlık için 630 mg) Bu da günde 1 gr sofratuzuna karşılıktır. 18 yaşına kadar çocuklarda gıdalarla alınması gerekli klorür kg vücut ağırlığına 45 mg dir.

Sembolü Cl, atom numarası 17, İngilizce'si Chlorine, Fransızca'sı chlore ve Almanca'sı Chlor olan klorun atom tartısı 35,457 , yoğunluğu sıvı olarak 1,47 , ergime noktası -103 °C , kaynama noktası -34 °C değerlikleri -1, +1, +3, +5, +7 ve elektronları 2, 8, 7 dir.

### Klorür Tayin Yöntemleri

Klorür tayini için 4 yöntem geliştirilmiştir.

- 1.Arjantometrik yöntem
2. Civa nitrat yöntemi
3. Potansiyometrik yöntem
4. Ferrisiyanid yöntemi

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

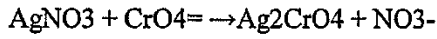
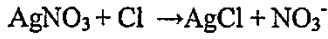
2016-2017 Güz YY

Arjantometrik yöntem relatif olarak temiz ve klorür içeriği 0.15-10 mg/L olan numuneler için uygundur. Civa nitrat yöntemi, titrasyon dönüm noktası kolayca gözlenen basit ve uygun bir titrasyon yöntemidir. Ancak bu yöntemde bromür ve iyodür iyonları girişim yaratırlar. Potansiyometrik yöntem, renkli ve bulanık atıksu numunelerinde klorür tayini için çok uygundur. Ferrisiyanid yöntemi otomatize edilmiş bir klorür tayin yöntemidir ve birçok laboratuarda rutin analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.

### Arjantometrik Yöntem ile Klorür Tayini

#### Prensip

Bu deney, mohr metodu ile sulara mevcut klorür tayini içindir. Son noktasının görülmesinde indikatör olarak potasyum kromat kullanılır. Klorür, kromatlı nötr ve hafif kalevi ortamda gümüş nitratla beraber titre edilir. Gümüş klorür çöker ve dönüm noktasında tuğla kırmızısı renginde gümüş kromat meydana gelir. Kimyasal reaksiyon şu şekildedir.



#### Engelleyiciler

Suda normal olarak bulunan iyonlar titrasyonda engelleyici rol oynamazlar. Bromür, iyodür ve siyanür, klorür konsantrasyonuna ekivalenttir. Sülfür ve tiyosülfat alkali çözeltide hidrojen peroksit ile yükseltgenerek giderilebilir. 25 mg/lt den fazla ortofosfat, gümüş fosfat çökeltisini meydana getirerek engelleyici rol oynarlar. 10 mg/lt den fazla demir, son noktasının seçilmesini engeller.

#### Reaktifler

1. Kapsamında Klorür Bulunmayan Su: Damıtık su pyrex damıtma cihazında tekrar damıtılır. Veya içerisinde iyon değiştirici reçine bulunan sistemlerden geçirilerek, kapsamında klorür bulunmayan su elde edilir. Reaktiflerin hazırlanması ve seyreltmelerde ve yöntemin uygulanmasında bu su kullanılır.

2. Potasyum Kromat İndikatör Çözeltisi: 50 gr K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> damıtık suda çözülür ve kırmızı çökelti meydana gelinceye kadar AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilir. 12 saat bekletilerek süzülür ve süzünü damıtık su ile seyreltilerek 1 litreye tamamlanır.

3. 0,0141 N Standart Gümüş Nitrat Çözeltisi: 2,396 gr AgNO<sub>3</sub> damıtık suda çözülerek 1000 ml ye tamamlanır. 0,0141 N, NaCl e karşı standardize edilir. Kahverengi şişede saklanır. Tam 0,0141 N standart gümüş nitrat çözeltisinin her mililitresi 0,500 mg klorür e ekivalenttir.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

4. 0,0141 N Standart NaCl Çözeltisi: 0,8241 gr 140 °C de kurutulmuş NaCl, kapsamında klorür bulunmayan suda çözülür. 1000 ml ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1,00 ml = 0,500 mg Cl- kapsar.

**Engelleyici Maddelerin Giderilmesi İçin Özel Reaktifler**

1. Alüminyum Hidroksit Süspansiyonu: 125 gr potasyum veya amonyum alüminyum sülfat, ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) veya ( $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) 1 litre damıtık suda çözülür. 60 °C ye kadar ısıtılır ve karıştırılarak 55 ml konsantr NH<sub>4</sub>OH ilave edilir. 1 saat kendi halinde bırakılır, geniş bir şişeye karıştırılarak aktarılır. Çöktürmeden sonraki serbest klorür kalmayınca kadar çözelti yıkanır. Süspansiyon yaklaşık olarak 1 litreye getirilir.

2. Fenolftalein İndikatör Çözeltisi: Sulu çözelti veya alkollü çözelti kullanılabilir.

a. 5 gr fenolftaleninin sodyum tuzu damıtık suda çözülerek 1 litreye tamamlanır. Gerekirse 0,02 N NaOH, solgun pembe renk görülünceye kadar damlatılır.

b. 5 gr fenolftalein 500 ml % 95 lik etil alkol veya izopropil alkol içerisinde çözülerek, buna 500 ml damıtık su ilave edilir. Hafif pembe renk görülünceye kadar 0,02 N NaOH damlatılır.

3. 1N NaOH Çözeltisi: 40 gr NaOH damıtık suda çözülerek litreye tamamlanır.

4. 1N Sülfürik Asit Çözeltisi: 28 ml konsantr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karıştırarak dikkatle damıtık su içerisine ilave edilir. 1 litreye seyreltilir.

5. Hidrojen Peroksit: % 30 luk

**Deneyin Yapılışı**

1. 100 ml su numunesi veya 100 ml'ye distile su ile seyreltilmiş numune alınır.

2. Numunede suyun rengi fazla ise, 3 ml Al(OH)<sub>3</sub> süspansiyonu ilâve edilerek karıştırılır, çöktürülür ve filtre edilir. Çözelti yıkanır, süzüntü ve yıkama suları birleştirilir.

3. Numunede sülfür, sülfid veya tiyosülfat varsa, sodyum hidroksit çözeltisi ile fenolftaleine karşı alkali yapılır. 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilâve edilerek karıştırılır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nötralize edilir.

4. Titrasyon: pH 7 - 10 arasındaki numuneler doğrudan doğruya titre edilebilir. Numunelerin pH değerleri bu aralıkta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH ile düzeltilmez. 2 - 3 damla K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> indikatör çözeltisi damlatılır. Ayarlı AgNO<sub>3</sub> titrasyon çözeltisi ile tuğla kırmızısı rengin meydana geldiği son noktaya kadar titre edilir. Şahit numune ile aynı titrasyon işlemi tekrarlanır. Bu metotta genellikle şahit için olan AgNO<sub>3</sub> sarfiyatı 0.2-0.3 ml kadardır.

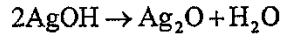
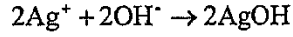
BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

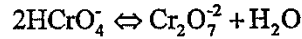
**Notlar:**

1- Bu tayinde kullanılan saf suyun klorür içerip içermediği kontrol edilmelidir

2- Analiz edilecek çözelti nötral olmalıdır. Çünkü bazik ortamda



Gereğince gümüş oksit çöker. Asidik ortamda ise



Gereğince indikatör olarak eklenen kromatin bir kısmı bikromata dönüşerek derişimi azalır. Bu da dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Ortamı nötral yapmak için çözeltiye 1-2 damla fenolftaleyn damlatılır. Kırmızı renk oluşmazsa (ortam bazik değilse) 1 M NaOH ten damla damla eklenerek kırmızı renk oluşturulur. Daha sonra 0,2 M HNO<sub>3</sub> ten damla damla indikatörün kırmızı rengi kayboluncaya kadar eklenir.

**Deney Sonucunun Hesaplanması**

$$(A-B) \times N \times 35,45 \times 1000$$

$$\text{mg / lt Cl}^- = \frac{\text{-----}}{\text{ml numune miktarı}}$$

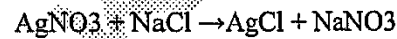
ml numune miktarı

A: Numune için ml sarfiyat

B: Şahit numune için ml sarfiyatı

N: AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin normalitesi

Yukarıda sonucu verilmiş olan formülün elde edilmiş mantığı ise aşağıdaki gibidir :



AgNO<sub>3</sub> molekül ağırlığı 170, Klorürün molekül ağırlığı 35,5

1000 ml 1 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde 170 gr AgNO<sub>3</sub> varsa

1000 ml 0,0141 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde X

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

$$X = 170 \times 0,0141 = 2,3970 \text{ gr AgNO}_3 \text{ eder.}$$

2,3970 gr AgNO<sub>3</sub> 1000 ml damıtık suda çözülürse 0,0141 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmış olur. Formülden,

$$170 \text{ gr AgNO}_3 \quad 35,5 \text{ (Cl) e karşı gelirse}$$

$$2,3970 \text{ gr AgNO}_3 \quad X$$

$$X = 2,3970 \times 35,5 / 170 = 0,5 \text{ gr Cl e karşı gelir.}$$

$$1000 \text{ ml } 0,0141 \text{ N AgNO}_3 \quad 0,5 \text{ gr Cl- e karşı gelirse}$$

$$1 \text{ ml } 0,0141 \text{ N AgNO}_3 \quad 0,5 \text{ mg Cl e karşı gelir}$$

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \quad 0,5 \text{ mg Cl e karşı gelirse}$$

$$B \text{ ml AgNO}_3 \quad X$$

$$X = B \times 0,5 \text{ mg Cl e karşı gelir.}$$

$$A \text{ ml numunede} \quad B \times 0,5 \text{ mg Cl varsa}$$

$$1000 \text{ ml numunede} \quad X$$

$$X = \frac{1000 \times B \times 0,5}{A} \text{ mg klorür vardır.}$$

B : Titrasyonda harcanan ml 0,0141 N AgNO<sub>3</sub> çözeltisi miktarı

A : Alınan numune miktarı (ml)

Biz deneyde 100 ml numune kullanmışsak ,

$$X = \frac{1000 \times B \times 0,5}{100} = b \times 10 \text{ mg / lt Cl-}$$

Deneydeki hatayı azaltmak için aynı miktar yani 100 ml damıtık su alıp deneydeki kadar potasyum kromat çözeltisi damlatılıp 0,0141 N AgNO<sub>3</sub> ile titre edilerek indikatörün ilk

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI

2016-2017 Güz YY

dönüm rengini tespit etmekte yarar vardır. O zaman formüldeki B yerine numune için olan sarfiyat ve şahit için olan sarfiyatın farkını koymalıdır.

AKADEMİ FOTOKOPİ

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

**DENEY: SERTLİK TAYİNİ**

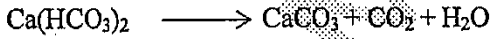
**1. TEORİK BİLGİLER**

Suların sertliği, suların kullanılan sabunu çöktürme kapasitesinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Sabun, su içindeki  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının varlığı sebebi ile çökeler,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn$  gibi iyonlarda bu çökelmeye yardım ederler. Fakat genellikle su içinde  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonları, diğer iyonlardan daha yüksek seviyede bulduklarından sertlik çoğunlukla bu iyonların konsantrasyonlarının toplamı olarak ifade edilir.

Sulardaki sertlik büyük ölçüde toprak ile kaya oluşumları ile temas sonucu meydana gelir. Toprak tabakası kalın olan kireçli arazilerde mevcut bulunan sular daha sert olur. Buna karşılık toprak tabakasının ince, kireçli arazinin hiç veya çok az bulunması durumunda sular yumuşak olur.

**Sertlik Çeşitleri:** Sulardaki sertlik karbonat ve karbonat olmayan sertlik olarak ikiye ayrılır. Kalıcı ve geçici sertliğin toplamına toplam sertlik veya sertlik bütünü denir.

**a. Geçici Sertlik (Karbonat Sertliği):**  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının suda çözülmüş olan bikarbonatlarında ileri gelir. Kalsiyum bikarbonat ( $Ca(HCO_3)_2$ ) ve magnezyum bikarbonat ( $Mg(HCO_3)_2$ ). Suyun ısıtılması ile sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonları çöktürülerek uzaklaştırıldığı için geçici sertlik adı verilmiştir. Reaksiyonları şu şekildedir;



Bu iyonlar aynı zamanda doğal suların alkalinitesini de belirlediğinden, eğer alkalinite toplam sertlikten küçükse,

Karbonat sertliği (mg ( $CaCO_3/L$ )) = Alkalinite (mg ( $CaCO_3/L$ )) olur.

Eğer alkalinite toplam sertliğe eşit veya büyükse;

Karbonat sertliği (mg ( $CaCO_3/L$ )) = Toplam sertlik (mg ( $CaCO_3/L$ )) olarak alınır.

**b. Kalıcı Sertlik (Karbonat Olmayan Sertlik):** Toplam sertliğin karbonat sertliği dışında kalan kısmına Kalıcı Sertlik (Karbonat Olmayan Sertlik) denir. Kalıcı sertlik kaynatma yolu ile giderilemez. Sülfat ( $SO_4^{2-}$ ), klorür ( $Cl^-$ ) ve nitrat ( $NO_3^-$ ) iyonlarının meydana getirdiği

**BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I**

2016-2017 Güz YY

sertliktir. Bunlar; kalsiyum sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ), kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ), magnezyum klorür ( $\text{MgCl}_2$ ), kalsiyum nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), magnezyum nitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) ve kısmen de diğer bileşiklerden meydana gelir.

Kalıcı Sertlik(Karbonat Olmayan Sertlik) = Toplam Sertlik - Geçici Sertlik(Karbonat Sertliği)

**Yalancı (Pseudo) Sertlik:** Tuzlu sularda sabun köpürmesi sabunun iyonlaşmayı engellediğinden durur. Bu olayın sorumlusu sabun ve tuzlu sudaki ortak sodyum kationlarının "ortak iyon etkisi'dir. Sodyumun normal sertlik unsuru olmamasına rağmen meydana gelen bu sertliğe "Yalancı (Pseudo) Sertlik" denir.

Sular sertlik derecelerine göre de genel olarak şu şekilde sınıflandırılırlar.

<u>mg (<math>\text{CaCO}_3/\text{L}</math>)</u>	<u>Sertlik Derecesi</u>
0-75	Yumuşak
75-150	Orta
150-300	Sert
300 ve üzeri	Çok sert

Sertlik derişimi aşağıdaki sertlik birimlerinden herhangi biri yardımı ile ifade edilmektedir.

- Fransız sertlik derecesi(FS): 10 mg ( $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )
- Alman sertlik derecesi(AS): 17,8 mg ( $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )
- İngiliz sertlik derecesi(IS): 14,3 mg ( $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )

**Sertlik Gideriminin Amacı**

Sert sular bazı problemlere neden olur. Bu problemleri şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Aşırı sabun tüketimine neden olurlar.
2. Deride tahrişlere neden olurlar.
3. Sıcak su borularında, ısıtıcılarda, kazanlarda kireç birikimine (tabakalaşmaya) neden olurlar.
4. Porselenlerde renk bozulmalarına neden olurlar, özellikle evlerde lavabo ve küvetlerin beyaz rengini bozarlar.
5. Kumaşların ömrünü azaltır, yıpranmalarına neden olurlar.
6. Konservenin endüstrisinde problemlere neden olurlar.



BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

**Sertlik Verisinin Çevre Mühendisliğindeki Önemi**

Sertlik suyun evsel ve endüstriyel kullanımı açısından önemlidir. Yumuşatma işlemlerinde suda belli miktarlarda kalsiyum ve magnezyum sertliği bırakacak şekilde yumuşatma prosesi belirlenir. Sertlik tayinleri yumuşatma proseslerinin rutin olarak kontrolünde kullanılır.

**Sertlik Tayin Yöntemleri:**

**a) Hesap Yöntemi:**

Bu yöntem tüm sularda uygulanabilmekte ve kesin çözüm vermektedir. Ancak maliyetli olması ce zaman gerektirmesi nedeni ile çok fazla kullanılmamaktadır. Yöntemde su içinde sertliğe neden olan tüm iyonlar ayrı ayrı bulunur, konsantrasyonu ölçülür ve CaCO<sub>3</sub> eşdeğeri olarak yazılması için uygun faktörü ile çarpılır ve hepsi toplanır.

**b) EDTA Titrasyon Metodu:**

Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) ve bunun sodyum tuzları metal kationlarının bulunduğu çözeltilere ilave edildiği zaman çözünebilir halka kompleksi meydana gelir. Kalsiyum ve magnezyum iyonlarını içeren sulu çözeltilere pH 10 ± 1 civarında iken küçük miktarlarda Eriochrome Black T gibi boyar madde eklenirse çözelti şarap kırmızısı rengine döner. Bu çözelti EDTA ile titre edilirse, kalsiyum ve magnezyum iyonları EDTA ile kompleks oluşturur ve tüm kalsiyum ve magnezyum iyonları kompleks oluşturduğunda renk kırmızıdan maviye döner. Emniyetli son nokta için ortamda magnezyum iyonları bulunmalıdır. Bunu garantilemek için tampon olarak kompleksleştirici EDTA'nın doğal magnezyum tuzu az miktarda kullanılır. Bu otomatik olarak yeterli magnezyumu gösterir ve şahit numune hazırlamayı gereksiz kılar. Dönüm noktasının kesinliği pH ile artar. Ancak kalsiyum karbonatın veya magnezyum hidroksitinin çökmesi veya yüksek pH değerlerinde indikatörün renk değiştirmesi gibi tehlikelerden dolayı pH sınırsızca değiştirilemez. Bu metod için emniyetli pH değeri 10 ± 0,1 civarındadır. Ayrıca kalsiyum karbonat çökmesinin engellenmesi için titrasyon 5 dakika içinde tamamlanmalıdır. Bazı metal iyonları dönüm noktasının belirlenmesinde engelleyici olabileceklerinden, titrasyona başlamadan önce tüm bu engelleyici iyonların etkisini giderici reaktifler eklenmelidir. Numune bulunun askıda veya kolloidal maddelerde de dönüm noktasında belirsizliklere neden olduklarından numune çeşitli işlemlerle bu maddeler giderilmelidir. Titrasyon için en uygun sıcaklık 20°C olup, bazı

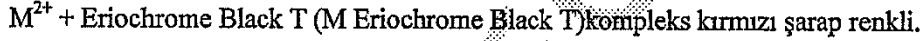
BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

sıcaklıklar indikatörün ayrışması engellenebilmektedir. Titrasyonda çökelmelerin engellenmesi için pH değeri oldukça önemli olduğundan tampon çözeltiler kullanılmaktadır.  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  içeren bir suya EDTA eklendiğinde EDTA bileşiği öncelikle kalsiyum ile birleşme eğilimindedir. pH magnezyumu hidroksit şeklinde çöktürecek kadar yeterli olduğunda indikatör direk olarak kalsiyumla reaksiyona girer ve EDTA yardımıyla su içerisinde bulunan kalsiyum rahatlıkla belirlenebilir. İndikatörlerin çoğu pH 12-13 civarında tüm kalsiyum EDTA ile birleştiğinde renk değişimi oluşturur. EDTA titrasyon metodunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdadır;



Numunenin pH değeri 10 civarında olduğunda sertliği oluşturan katyonların az bir miktarı ile kırmızı renkte bir kompleks oluşturan Eriochrome Black T indikatöründen bir miktar eklenir;



Bu karışım normalitesi bilinen EDTA ile titre edilirken M-EDTA kompleksi meydana gelir. Bu sırada renk dönmesi olmaz. Ancak serbest katyonlar bittikten sonra damlatılan EDTA çok zayıf olan M-Eriochrome Black T kompleksini parçalayıp  $M^{2+}$  leri kendine bağlayacağından renk Eriochrome Black T'nin sulu çözeltilerdeki rengi olan maviye döndürür. Bu dönme noktası,  $M^{2+}$  katyonlarının EDTA tarafından bağlandığı noktadır. Buraya kadar sarfedilen EDTA'dan sertlik hesabı yapılabilir.

## 2. EDTA TİTRASYON METODU İLE DENEY DÜZENEGİ

### Kullanılan Kimyasallar

- **Tampon Çözeltisi:** 1,179 gr EDTA disodyum tuzu ve 0,78 gr magnezyum sülfat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) [veya 0,644 gr magnezyum klorür ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )] 50 ml distile suda çözülür. Karıştırarak üzerine 16,9 gr  $NH_4Cl$  ve 143 ml konsantre  $NH_4OH$  ilave edilir. Distile su ile 250 ml'ye tamamlanır.

- **Standart EDTA çözeltisi (0,01M):** 3,723 gr EDTA distile suda çözülerek 1000ml'ye distile su ile tamamlanır.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

- **Standart Kalsiyum Çözeltisi:** 1gr susuz CaCO<sub>3</sub> tozu 500 ml'lik erlene konur. Bir huni yardımı ile CaCO<sub>3</sub> çözünene kadar 1+1 HCl ilave edilir. 200 ml distile su eklenerek karbondioksitin buharlaşması için birkaç dakika kaynatılır. Soğutulur ve birkaç damla metil kırmızısı indikatörü eklenir ve 3N NH<sub>4</sub>OH veya 1+1 HCl eklenerek turuncu renk alması sağlanır. 1000ml'ye distile su ile tamamlanır. Bu standart çözeltinin 1ml'si 1mg CaCO<sub>3</sub> 'a eşdeğerdir.

- **Eriochrome Black T İndikatörü:** 0,5 g Eriochrome black T (Eriochrome-Schwartz T) ve 100 g NaCl bir havanda çok ince ezilerek karıştırılır. Bu katı indikatör karışımı uzun zaman dayanıklıdır.

- **Sodyum Hidroksit Çözeltisi (1N)**

- **Müreksit**

### 3. DENEYİN YAPILIŞI

#### Toplam Sertlik:

- 25 ml numune alınarak 50 ml'ye seyreltilir.
- 1 ml tampon çözeltisi ilave edilir (eklendikten 5 dk içinde titrasyon bitirilmelidir).
- Spatül ucu ile toz EBT indikatörü numuneye eklenir (Kesin bir renk oluşmamış ise engelleyici ilavesi gereklidir veya indikatör bozulmuştur).
- 0,01 M EDTA ile renk kırmızıdan maviye dönene kadar titre edilir.

#### Kalsiyum Sertliği:

- 10 ml numuneye 50 ml saf su, 1-2 damla sodyum hidroksit eklenir
- Spatül ucu ile müreksit ilave edilir ve karıştırılır.
- Renk pembeden leylak moruna dönene kadar EDTA ile titre edilir.
- Sarfiyatlar kaydedilir ve hesaplamalar yapılır.

### 4. DENEY SONUCUNUN HESAPLANMASI

$$A*B*1000$$

mL numune

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

veya

$$\frac{A*N*50000}{mL \text{ numune}}$$

mL numune

A: EDTA sarfiyatı

B: 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> eşdeğeridir.

$$\frac{A*B*400}{mL \text{ numune}}$$

mL numune

veya

$$\frac{A*N*20000}{mL \text{ numune}}$$

mL numune

A: Kalsiyum sertliği için harcanan EDTA'nın mL'si

B: 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> eşdeğeridir.

N: EDTA normalitesi

$$\frac{A*B*240}{mL \text{ numune}}$$

mL numune

veya

$$\frac{A*N*12000}{mL \text{ numune}}$$

mL numune

A: toplam sertlik için harcanan EDTA(ml)- kalsiyum sertliği için harcanan EDTA(ml)=  
magnezyum için harcanan EDTA'nın ml'si

B: 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO<sub>3</sub> eşdeğeridir.

N: EDTA normalitesi

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

**DENEY: KROMATOĞRAFI**

Kromatografi bir saflaştırma yöntemidir. Fazla miktardaki maddeler kristallendirme, damıtma gibi yöntemlerle saflaştırılabilirken kromatografi az miktardaki, fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine çok yakın olan maddelerin saflaştırılmasında kullanılır. Kromatografide sabit ve hareketli fazlar vardır. Madde karışımları hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilerek karışım bileşenlerine ayrılır. Temel ilke ayrılacak maddelerin sabit fazda adsorplanması ya da sabit faz ile hareketli faz arasında dağılmasına dayanır. Kromatografi günümüzde:

- Elde var olan karışımın kaç bileşenden oluştuğunu bulmak,
- Bu bileşenlerden herbirinin ne olduğunu ve hangi oranda bulunduğunu saptamak,
- Herhangi bir maddenin bir karışımında var olup olmadığını anlamak,
- Devam etmekte olan bir reaksiyonun bitip bitmediğini anlamak,
- Karışımı oluşturan bileşenlerin herbirini saf olarak elde etmek için kullanılır.

Farklı bileşiklerin kromatografik sistemde birbirinden ayrılması bileşiklerin polarite farkı, çözünürlük farkı, uçuculuk farkı, molekül büyüklüğü farkı nedeniyle olur.

**Kromatografi ayırmada etkin nedenlere göre dörde ayrılır:**

**1. Adsorpsiyon kromatografisi (Katı-Sıvı kromatog.):** Sabit faz katı, hareketli faz sıvıdır.

Karışımı oluşturan bileşiklerin sabit faz tarafından değişik ölçülerde adsorbe edilmesine dayanır.

**2. Dağılım kromatografisi (Sıvı-sıvı kromatog.):** Sabit faz ve hareketli faz sıvıdır.  
Sabit faz

geniş yüzey alanlı bir destek katısına emdirilmiştir. Çözünürlük esasına dayanır. Çözünürlük farkından bileşikler sistemi önce veya sonra terk eder. Çözünürlüğü fazla olan maddeler sistemde daha çok tutulacağından sistemi daha geç terk ederler.

**3. İyon değişimi kromatografisi:** Sabit faz iyon değişimi yapabilecek gruplar içeren bir reçinedir. Hareketli faz ise tamponlanmış sıvıdır. Su sertliğinin giderilmesi, polar ve iyonik özelliği olan bileşiklerin ayrılmasında kullanılır.

**4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi:** Sabit faz gözenekli bir reçinedir. Hareketli faz ise gazdır. Ayrım molekül büyüklüğüne göre yapılır. Doğal ve yapay polimerlerin ayrılmasında kullanılır. Gözeneklere girebilecek büyüklükteki maddeler sistemi geç terk ederler.

**Hareketli fazın cinsine göre kromatografi ikiye ayrılır:**

1. Sıvı kromatografisi : Hareketli faz sıvıdır.
2. Gaz kromatografisi : Hareketli faz gazdır.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

**Kullanılan tekniklere göre kromatografi beşe ayrılır:**

1. Kağıt kromatografisi (PC)
2. İnce tabaka kromatografisi (TLC)
3. Kolon kromatografisi (CC)
4. Gaz kromatografisi (GC)
5. Yüksek performanslı likit kromatografisi (HPLC)

**İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ (TLC)**

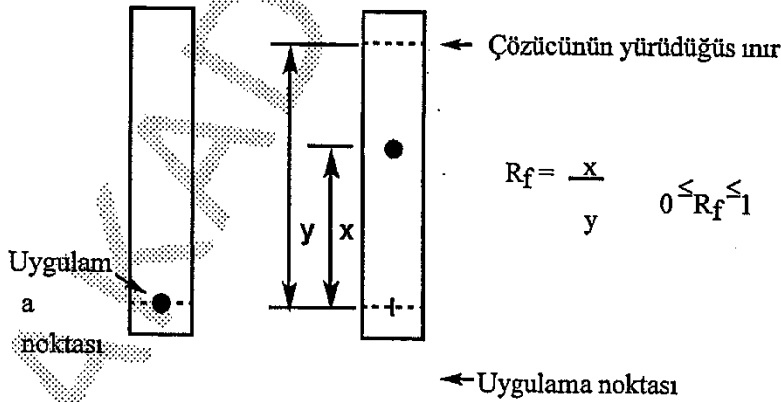
İnce tabaka kromatografisi basit, ucuz, hassas, hızlı ve miligram düzeyinde madde gerektirmesi açısından çok kullanılan bir yöntemdir. İnce tabaka kromatografisi;

- \* Karışımdaki bileşenlerin sayısını belirlemek
- \* Belli bir maddenin karışımda olup olmadığını anlamak
- \* Reaksiyonun yürütlüşünün kontrol edilmesi
- \* Kolon kromatografisi için uygun koşulların belirlenmesi
- \* Kolon kromatografisi ile ayırmanın gözlenmesi
- Ürün saflığının kontrol edilmesi

gibi amaçlar için kullanılır.

Sabit faz olan adsorban cam veya alüminyum plakaların üzerine 0.1-5 mm kalınlığında kaplanarak kullanılır. Hareketli faz çözücü veya çözücü karışımlarıdır. Az miktardaki madde karışımı adsorbanın üzerine kapiler tüp yardımıyla damlatılır. Plaka içinde hareketli faz olan tankın içine daldırılır ve kapiler etkisiyle hareketli fazın tabakanın yukarısına kadar ilerlemesi beklenir ve sonrasında zonlar görünür hale getirilerek değerlendirilir.

İnce tabaka kromatografisinde madde belirli koşullar altında çözücünün yürüttüğü uzaklığa göre ancak belirli bir uzaklığa ilerleyebilir. Bu uzaklık oranına  $R_f$  değeri adı verilir.

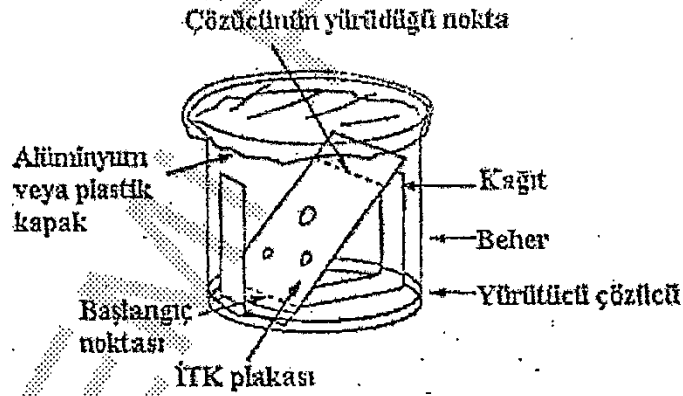


İnce tabaka kromatografisinde sabit faz olarak kullanılan adsorbanlar silikajel, alümina ve selülozdur. İnce tabaka kromatografi plakaları genellikle satın alınan 0.1 mm kalınlığında

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

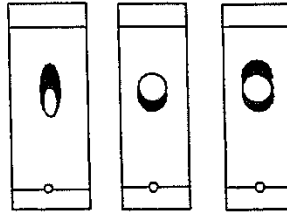
2017-2018 Güz YY

adsorbanla kaplanmış 20 x 20 cm boyutundaki plakalardır. Plastik veya alüminyum plakalar makasla istenilen ebatta kolaylıkla kesilebilmektedir. Bu plakalar son derece nazik tutulmalı, adsorban yüzeyine elle kesinlikle dokunulmamalıdır. Uygulamaya başlamadan önce maddenin diklormetan ya da aseton gibi uçucu bir çözücünde %1-2' lik çözeltisi hazırlanır. Madde plakamın bir ucunda yaklaşık 1-1,5 cm uzağına ucu çekilmiş kapiler tüp yardımıyla damlatılır. Bu işleme ekme işlemi adı verilir. Eğer plakaya birden fazla madde uygulanacaksa plakaya uygulanan maddeler arasında 1 cm boşluk verilir. Düzgün ekme yapılabilmesi için başlangıç noktası ya da uygulama noktası kurşun kalemle hafifçe yüzeyi zedelemeyen çizilir. Bir uygulama noktasına ardı ardına ekme işlemi yapılırken bir önceki işlemde yapılan ekimin kuruması beklenir. Aynı noktaya çok fazla konsantrte ekim yapılırsa kuyruklanma olur ve yakın zonların üstüste çakışması sonucu iyi bir ayırım gözlenmez. Ekme işlemi bittikten sonra plaka içinde hareketli faz (**dikkat! miktarı uygulama noktasını geçmemeli 3-4 mm yüksekliğinde olmalı**) olan yürütme tankına yerleştirilir ve tankın kapağı dikkatlice kapatılır. Plaka tanka tek seferde pens yardımıyla yerleştirilmeli ve kapağı kapatılan tank ne olursa olsun yerinden kıpırdatılmamalıdır.



Şekil 10. TLC tankı

İyi bir ayırım olması için çözücü sisteminin iyi seçilmesi, tankın çözücü buharlarıyla her noktasının doygun olması, konsantrte ya da seyreltik ekimin yapılmaması gereklidir. Tankın çözücü buharlarıyla doygun olabilmesi için tankın bir kenarına süzgeç kağıdı yerleştirilir.



Şekil 11. Tank doygunluğu sağlanmadığında karşılaşılabilecek düzgün olmayan zonlar

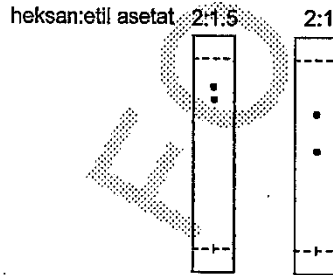
BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI

2017-2018 Güz YY

Çözücü plakının üst kısmına geldiğinde (tepeye 0.5 cm kalmalı) plaka tanktan yine pens yardımıyla çıkarılır ve kurumaya beklenir. Eğer yürütülen maddeler renkli ise zonlar kurşun kalemle işaretlenir. Eğer maddeler renksiz ise;

- a- UV lambasında bakılabilir
- b- Plakaya sprey sıkılarak zonlar renkli hale getirilebilir
- c- Plaka iyot buharlarına tutulabilir, böylelikle zonların olduğu noktalar renklenir.

**Çözücü Seçimi:** Elimizde 2 maddeden oluşan bir karışım olsun. Bunların 2:1,5 heksan:etil asetat sisteminde yapılan TLC plaka görünümü Şekil 12'deki gibidir. Zonların birbirine yakınlığına dikkat edilmelidir. İdeal TLC plakalarında bu zonların birbirinden maksimum uzakta olması istenir. Dolayısıyla heksan:etil asetat sisteminin polaritesi azaltılınca (örneğin 2:1 heksan:etil asetat yapılırsa) sistem daha polarken birbirine yakın olan zonlar birbirinden

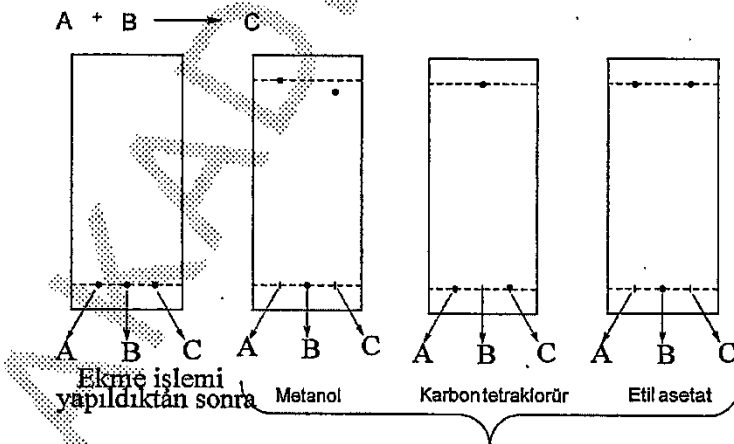


uzaklaşır.

Şekil 12. 2:1,5 heksan:etil asetat sisteminde yapılan TLC plaka görünümü

**Örnekler:**

- 1- Aşağıda gösterilen reaksiyonda A maddesi polar B maddesi apolar ve C maddesi ortapolar özelliktedir. Bu maddelerin metanol, karbon tetraklorür ve etil asetat çözücülerindeki hayali TLC plaka görünümelerini çiziniz. (Saf maddeler tek zon verir.)



Belirtilen çözücülerde yürütme işlemi yapıldıktan sonra



## BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

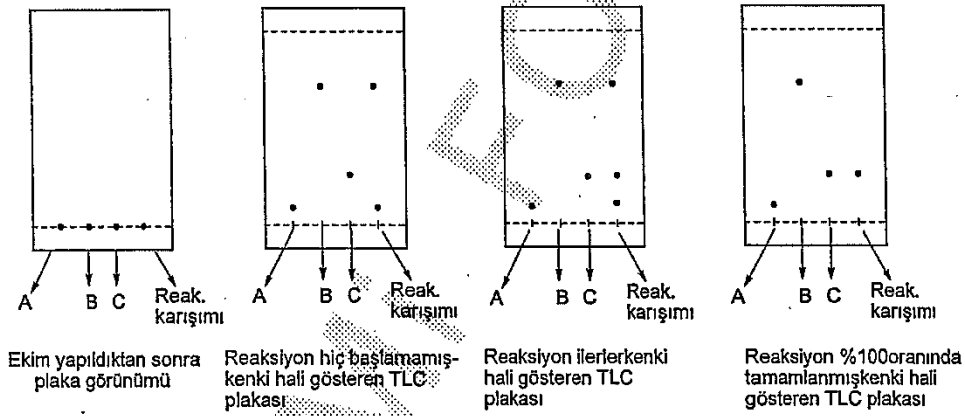
2- Reaksiyonunda A maddesi polar, B maddesi apolar ve C maddesi ise ortapolar özelliktedir. 2:0.5 heksan:etilasetat yürütücü sistemiyle reaksiyon takibini hayali silikajel TLC plakaları ile gösterin.

Not 1: Reaksiyonun % 100 oranında dönüştüğünü varsayın.

Not 2: Silikajel polar özelliktedir.

Yürütücü sistemi apolar özelliği yüksek çözücü karışımı olduğuna ve silikajelin polar özellikte olduğuna dikkat edersek B maddesinin bu sistemde Rf değerinin diğerlerine göre daha büyük olduğunu söyleyebiliriz. Reaksiyon takibi yapılırken kullanılan her bir TLC plakasına mutlaka çıkış maddelerinin ve ürünlerin saf halleri de ekilir. Buna göre reaksiyon hiç başlamamışken, ilerlerken ve % 100 oranında tamamlanmışkenki hallerini yansıtan TLC plakaları aşağıdaki gibidir.

2:0.5 Heksan: Etil asetat yürütücü sisteminde silikajel plakaları

**Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi (P-TLC):**

Az miktardaki maddelerin birbirinden ayrılması ve saflaştırılması için bazen kolon kromatografisi yerine preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılır. Bunun için 20 x 20 cm ebatlarında 0.25-2 mm kalınlıklarında uygun adsorban ile kaplanmış cam plakalar kullanılmaktadır. Bu plakalar laboratuarda kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Kaplanacak cam plakalar önce deterjanlı suyla sonra destile su ve asetonla yıkayıp kurutulur. Adsorban çözücü karışımı (örneğin 35 g silikajel 85 ml diklormetan ve 15 ml metanol ya da 72 ml su karışımı olabilir) ağız kapalı kap içinde homojen akışkan bir karışım olana dek karıştırılır. Cam plakalar yan yana dizilerek ayarlı uygulayıcı yardımıyla homojen karışımlarına dökülür. Kaplanan camlar 1 saat kadar havada kurutulmaya bırakılır. Sonra 110°C' lik etüvde 1,5 saat ısıtılarak aktive edilir. Aktive edilen plakalar desikatörde saklanmalı ve kaplanılan yüzeylere asla dokunulmamalıdır.

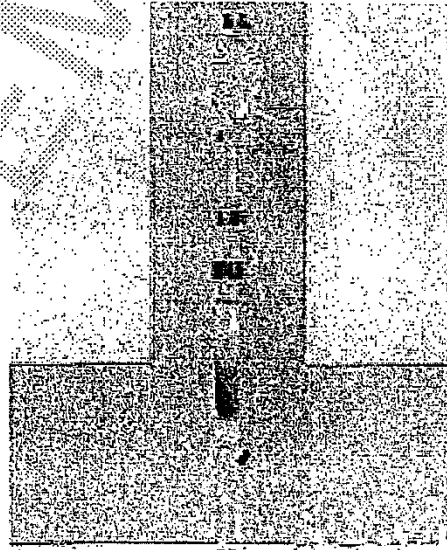
BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

İşleme başlamadan önce uygun yürütücü sistemi ve adsorban seçimi için ince tabaka kromatografisi ile denemeler yapılır. Uygun adsorban ve çözücü seçiminden sonra işlem aynen ince tabaka kromatografisine benzer şekilde uygulanır. Ekme işlemi ucu sıcaklıkla inceltilmemiş kapiler tüp yardımıyla şeritler halinde ekim yapılır. (Hatırlatma: İnce tabaka kromatografisinde ucu inceltilmiş kapiler tüplerle noktalar halinde ekim yapılır.) Yürütme tankına çözücü konularak uygun boyutta süzgeç kağıdı ile tank doygunluğu sağlanır. Ekilen plakalar tanka yerleştirilerek tankın ağzı sıkıca kapatılır. Yürütme işleminden sonra plakalara UV lambası ile bakılarak şeritler spatül yardımıyla belirgin hale getirilir. Herbir şerit ayrı ayrı cam plaka yüzeyinden kazınarak maddeleri çözen çözücülerle (genellikle kloroform veya diklormetan) ekstrakte edilir. Adsorban siyah bant süzgeç kağıdından (gözenek büyüklüğü çok küçük olan süzgeç kağıdı) süzülüp çözücü uçurularak madde elde edilir.

**KOLON KROMATOĞRAFİSİ:**

Kolon kromatografisi bir karışımdaki maddeleri ayrı ayrı elde etmek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Ayrılacak olan karışım, kolon içine doldurulmuş sabit bir faz (adsorban) üzerinden hareketli faz (elüent) aracılığıyla geçirilerek ayrılmaya çalışılır. En çok karşılaşılan uygulama şekli katı faz kromatografisi şeklindedir. Sabit faz olarak silikajel, alümina, kieselgur, florisil, aktif kömür, kil, komposit gibi adsorban malzemeler kullanılabilir. Hareketli faz olarak ise uygun bir çözücü ya da çözücü karışımı kullanılabilir.



Şekil 13. Kolon kromatografisi için genel gösterim

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

Kolon kromatografisine geçmeden önce, uygun koşul bulmak için TLC yapılır. Uygun hareketli faz-sabit faz sistemi bulunduktan sonra kolon kromatografisi uygulanır. Ayrılması istenen karışım sabit faz üzerinden hareketli faz yardımıyla sürüklenir (elüe edilir) ve herbir madde farklı özelliklerine göre ayrılarak kolonu farklı zamanlarda terkeder.

Kolon kromatografisinin maddeleri ayırma gücü pek çok parametreye bağlıdır. Öncelikle uygun koşulların seçilmiş olması ve uygulamanın doğru yapılması gerekmektedir. Kolon kromatografisinde ayırma kalitesini etkileyen faktörler:

1. Sabit fazın seçimi
2. Hareketli fazın seçimi
3. Kolon boyu ve çapı
4. Hareketli fazın akış hızı

**Sabit Faz (Adsorban) Secimi**

Kolon kromatografisinde maddeler sabit fazda ne kadar fazla tutulurlarsa kolonu o kadar geç terkederler. Bu tutulma sabit faz ve ayrılacak maddenin polaritesine bağlıdır. Örneğin polar bir sabit faz kullanıldığı zaman, ayrılacak maddenin polaritesi fazlaysa kolonu terketmesi o kadar yavaş olacaktır.

**Sabit faz seçiminde dikkat edilmesi gerekenler:**

- Ayrılması istenen bileşiklerin sabit faz ile reaksiyon vermemesi gerekmektedir.
- Sabit fazın ayrılması istenen bileşenlere karşı yüksek seçiciliği olmalıdır. Bu sayede etkin ayırım gerçekleştirilebilir.
- Sabit fazın tanecik boyutu etkin ayırım için yeterince küçük ancak çözücü akışına izin verecek kadar da büyük olmalı ve tanecikler aynı boyda olmalıdır.
- Sabit faz kullanılan çözücü içerisinde çözünmemelidir.
- Toksik olmamalı ve ucuz olmalıdır.

Kolon kromatografisi için en sık kullanılan dolgu maddeleri silika jel ve alüminadır. Her ikisi de polar dolgu maddeleridir ve polar olmayan bileşenlerin öncelikle kolondan ayrılmalarını sağlarlar. Silikajel, alümina kadar güçlü değildir fakat çok çeşitli polaritelere sahip maddelerin

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

ayrılmasını sağlar. Ayrıca alüminaya oranla kimyasal reaksiyon verme olasılığı daha azdır. Silika jel ile genel olarak alkol, keton, ester, azo bileşikleri, aminler, karboksilli asitler, organometalik-organofosfor bileşikleri ayrılabilir. Alümina, kuvvetli adsorblayıcı özelliğe sahiptir. Polar olmayan ve orta derecede polar maddelerin ayrılmasında kullanılır. Alümina bazik, asidik ve nötral olarak satılmaktadır. Bazik alümina aminlerin ve aside duyarlı maddelerin, asidik alümina karboksilli asitler, amino asitler ve baza duyarlı maddelerin ayrılmasında, nötral alümina ise nötral maddeler ile asit ve baza duyarlı maddelerin ayrılmasında kullanılır.

**Alümina ile çeşitli organik bileşiklerin adsorblanabilme yetenekleri:**

Alkanlar	Hızlı yürüme
Alkenler	
Dienler	
Aromatik bileşikler	
Halojenürler	
Eterler	
Esterler	artan adsorblanabilme
Amidler	
Ketonlar	
Aldehitler	
Alkoller	
Aminler	
Karboksilli asitler	Yavaş yürüme

**Hareketli Faz (Çözücü) Seçimi**

Çözücü seçimi de ayrılacak bileşenlerin polaritesine göre yapılmalıdır. Polar maddeler için polar, apolar maddeler için apolar çözücüler uygundur. Maddelerin kolondan ayrılma hızı adsorbanın tutucu aktivitesi ile çözücünün polaritesi arasındaki dengeye bağlıdır. Çözücünün polaritesi az olursa ayrılması beklenen polar madde kolonu yavaş terkeder. Bu durumda çözücünün polaritesi artırılmalıdır. Eğer çözücünün polaritesi fazla gelirse bileşikler kolonda hızlı ilerler ve ayrılma kötü olabilir. Bu durumda da çözücünün polaritesi azaltılmalıdır.

Genellikle uygun adsorban ve çözücü seçimi için uygulanan pratik yöntemlerden biri TLC'dir. TLC'de uygun ayırma sağlayan bir sistemi kolon kromatografisi için de kullanmak mümkündür ancak yöntemler birebir aynı olmadığından TLC'de uygulanan koşulun polaritesi biraz azaltılarak kolonda uygulamak ayırma kalitesini artırır.

**BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I**

2017-2018 Güz YY

**Kolon Secimi**

Etkin bir ayırım için adsorban miktarı, ayrılacak madde miktarının 20-50 katı kadar olmalıdır. Bu miktar 200 katına kadar artırılabilir. Ancak adsorban miktarı çok fazla olursa ayırım süresi uzayacaktır.

Kullanılacak kolonun boyu ve çapı da kullanılacak adsorban miktarı ile orantılı olarak artacaktır. Kolonun boyu uzun, çapı küçük olduğu takdirde ayırım süresi uzadığı halde daha etkin bir ayırım gerçekleştirmek mümkün olabilir. Özellikle Rf değerleri birbirine çok yakın olan maddelerin ayırımı için dar ve uzun bir kolon tercih edilir.

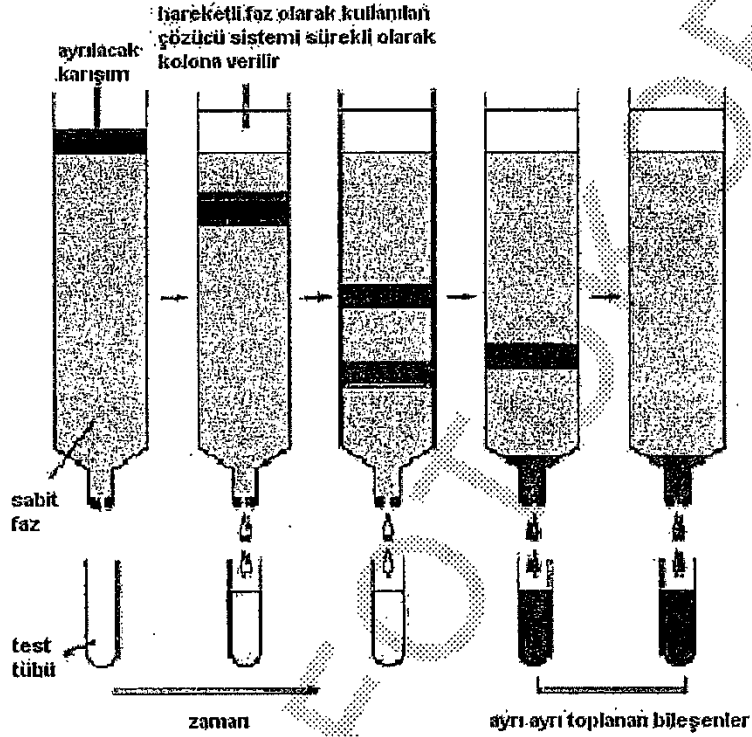
**Kolon Kromatografisinin Uygulanması**

Kolon kromatografisinde kullanılan kolon, altı musluklu silindirik bir borudan oluşmaktadır. Ayrılacak karışımı kolona vermeden önce;

- Kolonun en alt kısmına küçük bir miktar cam pamuğu yerleştirilir. Böylece kolon içindeki adsorbanın aşağıdan kaçması engellenir.
- Kullanılan adsorbanın düzgün bir şekilde (yere paralel) durması, ayırım kalitesi için önemli olduğundan pamuğun üzerine yaklaşık 1 cm yüksekliğinde kuartz kumu konur.
- Kullanılacak adsorban, hareketli faz olarak belirlenmiş çözücü ya da çözücü karışımının bir kısmıyla karıştırılarak bulamaç haline getirilir. Hava kabarcığı kalmaması için iyice çalkalanır.
- Kolonun musluğu kapatılır ve ilk olarak bir miktar çözücü konur. Sonrasında adsorban bulamacı dikkatli bir şekilde kolona doldurulur.
- Adsorban kolona iyice yerleştikten sonra musluk açılarak fazla çözücünün akması sağlanır. Adsorbanın üst yüzeyinin düzgün ve yere paralel olması, üst yüzeyinin ıslak kalması önemlidir.
- Üst yüzeyin düzgünlüğünü korumak için tekrar kuartz kum kullanılarak kolon kullanıma hazır hale getirilir.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY



Şekil 14. Kromatografik Ayırma Basamakları

Ayrımın başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için karışımın kolona çok dikkatli ve düzgün bir şekilde verilmesi gerekmektedir. Karışımı mümkün olduğunca dar bir zon halinde vermek en idealidir. Sıvı maddeler çok viskoz değilse çözücüsüz verilebilir, katı maddeler çok seyreltik olmayan çözelti halinde verilmelidir. Çözelti hacmi çok fazla olmamalıdır çünkü öyle olduğu takdirde karışımdaki maddeler kolona farklı zamanda gireceğinden ayırmada sorunlar olabilir. Ayrılacak karışım kolona verilirken;

- Kolon çözücüsü üstteki kum yüzeyine kadar boşaltılır.
- Musluk kapatılarak karışım çözeltisi bir damlalık yardımıyla yavaşça kolona verilir.
- Kum yüzeyinde çökmelerin önlenmesi için çözelti doğrudan kum üzerine damlatılmaz; kolon çeperlerinden yavaşça uygulanır.
- Kolon kenarlarında kalan maddeler az miktarda çözücü ile yıkanır, musluk tekrar açılarak çözeltinin kum yüzeyine gelmesi sağlanır.
- Kolon yürütücü çözücü ile doldurulur.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

Kolona madde uygulanıp yürütücü çözücü eklendikten sonra, çözücü etkisiyle karışımındaki maddeler yavaş yavaş bantlar şeklinde birbirinden ayrılır. Bantlar halinde ayrılan maddelerin toplanması ve çözücülerin uçurulmasıyla kromatografi sonlandırılır.

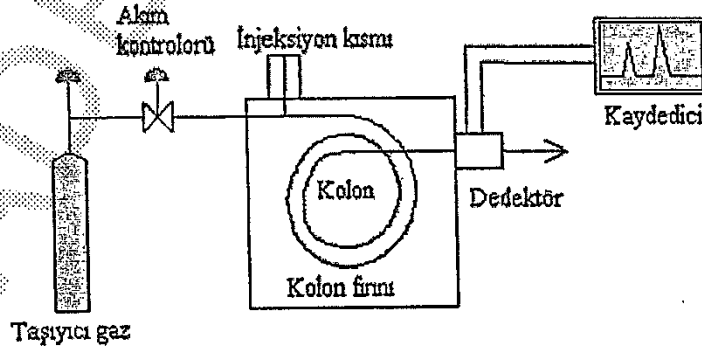
- En uygun akış hızı dakikada 2 ml'dir. Daha hızlı olursa adsorbsiyon-desorbsiyon kurulamayabilir. Bu d ayırım kalitesini etkiler.
- Kolondan toplanacak çözelti hacmi, kolona verilen madde miktarı ile orantılıdır.
- Elde edilen fraksiyonlar renkli değilse madde içeriğini anlamak için TLC yapılır.
- Aynı maddelerin bulduğu fraksiyonlar birleştirilerek çözücülerini uçurulur. Böylece her bir madde ayrılmış olur. Bazı durumlarda birbirine çok yakın yürüten maddeler birlikte çıkabilir. Birlikte çıkanlara tekrar kolon kromatografisi uygulanabilir.
- Kolon kromatografisinin hiçbir aşamasında kolon kuru olmamalıdır.

### GAZ KROMATOGRAFİSİ

Gaz kromatografisinde hareketli faz gaz, sabit faz ise katı veya sıvıdır. Sabit faz katı ise gaz-katı kromatografisi (GSC), sıvı ise gaz-sıvı kromatografisi (GLC) olarak sınıflandırılır. Gaz-katı kromatografisinde maddeler adsorpsiyon ilkesiyle ayrılırlar.

Gaz-Sıvı Kromatografisi:

Sabit faz katıya emdirilmiş sıvıdır. Dağılım ilkesine dayanır. Taşıyıcı gaz yani hareketli faz inert bir gaz olmalıdır. He, N<sub>2</sub> veya Ar gibi... Kullanılan bu gazların 30- 0°C altında sıvılaşmamaları gereklidir. Gaz kromatografisi yapılacak olan madde veya maddelerin bozunmadan buharlaşması ya da bozunuyorsa da bozunma ürünlerinin de buharlaşması gereklidir. Basit bir GC şeması Şekil 4' de görülmektedir.



Şekil 15. GC Şeması

Cihazda injeksiyon kısmı ve dedektör maksimum ısıtılır. Kolon ise programlı veya izotermal olacak şekilde ısıtılır. Madde µl mertebesinde özel şırınga ile injeksiyon kısmından sisteme verilir. Şok bir sıcaklıkla madde burada gaz fazına geçer. Taşıyıcı gaz ile madde buharları

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

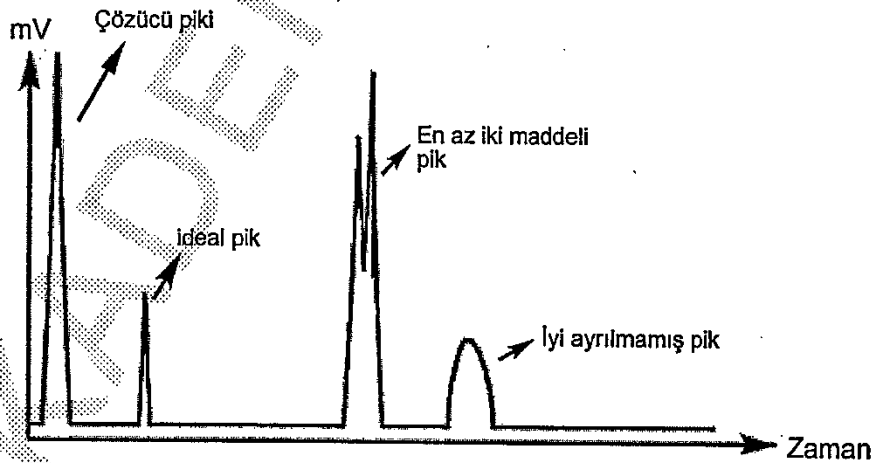
sürtüklenerek kolona gelir ve kolonda değişik ölçüde alıkonulur. Kolonlar iki tip olabilir. Dolgulu kolonların genelde boyu kısadır (1-3 metre). Kapiler kolonların boyu uzundur (25-30 metre). Kolon boyu ne kadar uzun olursa o kadar iyi ayırım gerçekleşir. Madde kolonda tutunmak isterken taşıyıcı gaz maddeyi sürükler. Bu iki faktör arasındaki yarışa göre her madde farklı zamanlarda kolondan çıkar. Kolondan çıkan madde dedektöre gider. Dedektörler hassas, seçici ve doğrusal olmalıdır. Dedektörler üçe ayrılır:

FID (Flame-Ionization dedector): Dedektöre hidrojen ve hava verilir ve ortamda alev olması sağlanır. Dedektöre gelen gaz fazındaki madde alevle iyonlarına ayrılır. Bu dedektörler kullanıldığında maddenin geri kazanımı yoktur. FID' ler organik bileşiklere çok iyi cevap verirler ve sıklıkla kullanılırlar. Su ve amonyağa cevap vermezler.

ECD (Electron Capture dedector): Bol heteroatom içeren (özellikle oksijen ve halojen) bileşiklerin analizlerinde kullanılır. Madde elektron bombardımanı ile iyonlarına ayrılır. İyonlaşma hücresindeki gaz iletkenliğinin safsızlıklarla değişmesine dayanır.

TCD (Thermal Conductivity dedector): Dedektörde üzerinden taşıyıcı gaz geçiren ve elektrikle ısıtılan filamanların olduğu 4 odaçık vardır. Kolondan gelen gaz madde içermiyorsa filamanların direnci ve sıcaklığı aynı kalır. Eğer madde içeriyorsa taşıyıcı gazın termal iletkenliğini ve soğutucu etkisini azaltarak filamanların sıcaklığı ve direnci artar. Bu kromatogramda pik olarak gözlenir.

Maddelerin alıkonma zamanları (retention time = Rt) kolon boyuna, kolon çapına, inert gaz hızına ve kolon sıcaklığına bağlı olarak değişir. Ayrıca madde ne kadar uçucuysa (kaynama noktası düşükse) kolonda alıkonma zamanları az olur.

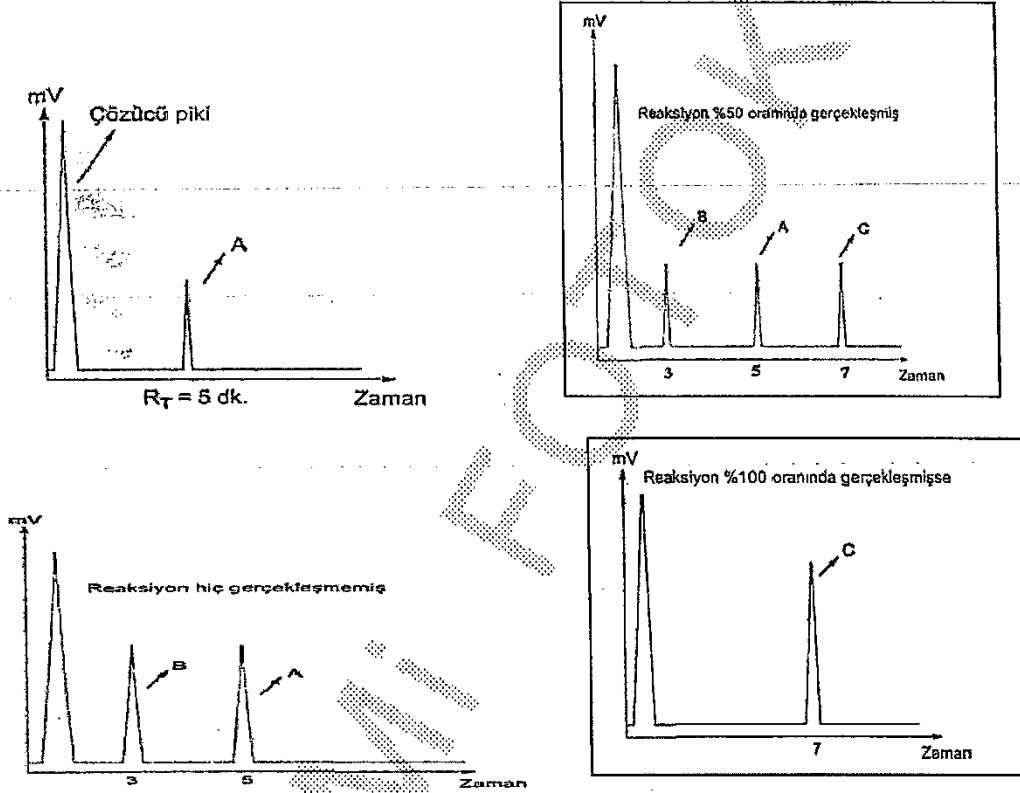




BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

Örnek: Aşağıdaki reaksiyonun takibini gaz kromatografisi ile yapıp hayali GC kromatogramlarını çizin. Not: Reaksiyonun %100 oranında tamamlandığını varsayın. GC kolonu orta polar olup A maddesi polar, B maddesi apolar ve C maddesi de orta polar özelliktedir. Ayrıca A maddesinin kaynama noktası  $180^{\circ}\text{C}$ , B maddesinin  $10^{\circ}\text{C}$  ve C maddesinin ise  $185^{\circ}\text{C}$ ' dir.



### KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ

Sabit faz özel süzgeç kağıtlarına emdirilmiş sıvıdır. Hareketli faz ise çözücü ya da çözücü karışımlarıdır. Dağılım kromatografisi ilkesine dayanır. Tüm işlemler ince tabaka kromatografisi ile aynıdır. Ancak kağıt kromatografisinde kullanılan süzgeç kağıdının boyu uzun tutulmalıdır. Yükselen, inen, yatay-radyal gibi yöntemlerle çözücüler yürütülür. Maddeyi saf olarak geri kazanmak için preparatif kağıt kromatografisi yapılabilir. Madde kağıdın içinden alınırken önce uv ile sınırları belirlenir. Sonra makas ile maddenin olduğu yerler kesilir ve saf madde maddeyi çözen çözücü ile kağıttan ekstrakte edilir.

### YÜKSEK PERFORMANSLI LİKİT KROMATOĞRAFİSİ (HPLC)

HPLC bir çeşit kolon kromatografisi olup özellikle biyokimya ve analitik kimyada sıklıkla kullanılır. Analizi istenen numune sabit faz içeren bir kolona verilir ve yüksek basınçta pompalanan hareketli faz yardımıyla kolonda yürütülür. Kolon çıkışına yerleştirilen dedektör yardımıyla gelen her madde pik olarak algılanır ve bir kromatogram elde edilir. Burada numunenin miktarı çok az da olsa sonuç alınabilir.

## KOMPOZİT NUMUNE ALMA DENEYİ

Kullanılmış sulardan alınan numunelerin, bütün suyu temsil edici özellikte olması çok önemlidir. Tesisin projelendirilmesi ve işletilmesi, alınan numunenin gerçekliğine bağlıdır. Kullanılmış sulardan eşdeğer nüfus ve debiye göre numune alma sıklığı "SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ İDARİ USULLER TEBLİĞİ"nde belirtilmiştir (Resmî Gazete, 2009, Sayı: 27372).

### 1. Numune Alma Yerlerinin Belirlenmesinde ve Numune Almada Dikkat Edilecek Hususlar

- ✓ Numuneler karışımın çok iyi olduğu türbülanslı bölgelerden alınmalıdır. Savakların önünde katı madde çökmesi, savaklardan sonra yağ ve gres depolanması olur. Bu duruma dikkat edilmelidir.
- ✓ Numuneler akış kanalının merkezinden, çökelmenin minimum olduğu ve hızın yüksek olduğu yerden alınmalıdır.
- ✓ Yüzücü maddelerin çok olduğu yerlerde, su yüzeyinin 5-10 cm aşağısından alınmalıdır.
- ✓ 6,3 mm'den büyük parçacıklar numune kabından uzaklaştırılmalıdır.
- ✓ Numune ortamında bulunan atıksu özelliğini temsil etmeyen kir, gres gibi maddelerin numune kabına girmesi önlenmelidir.
- ✓ Yağ gibi sıvılardan numune alınacaksa, eğer yağ kalınlığı fazla ise numune kabındaki yağ kalınlığı ölçülerek yağ miktarı belirlenir. Yağ miktarı az ise türbülans sağlanarak numune alınır.
- ✓ Alınacak numune miktarı bütün deneylere yetecek kadar olmalıdır. Alınması gereken minimum Grab numune hacmi 1-2 Litre, Kompozit numune hacmi 1-4 Litre olmalıdır.
- ✓ Kompozit numunedan numune almadan önce iyice karıştırılmalıdır.
- ✓ Numune alma cihazları ve numune kapları temiz olmalıdır. Numunelerin alındığı ve saklandığı kapların seçimi önemli bir husustur. Ölçümü yapılacak numune bileşeninin, numune kabı ile reaksiyon vermesi istenmediğinden, numuneyi cam veya plastik kaplarda taşıyıp saklamak gereklidir.
- ✓ Mikrobiyolojik analizlerde numune alma kapları, ısı ile steril hale getirilmeli ve koyu renkli cam şişe kullanılmalıdır.

Her bir numune kabının üzerinde bir etiket olmalı, etiketin üzerinde;

Numuneyi alan kişinin adı-soyadı, Alındığı tarih ve saat, Numunenin alındığı yer, Alındığı andaki suyun sıcaklığı, debisi, hava koşulları, pH vb.'nin belirtilmesi gereklidir.

#### NUMUNELERİN KORUNMASI

- Su numunesi ile alakalı olarak tüm analizleri aynı anda hemen yapmak güç olduğundan önleyici tedbirler uygulanır. Önleyici madde ilavesinin amacı, numuneler kaynaktan uzaklaştırıldıktan sonra numunede tabii olarak devam etmesi muhtemel kimyasal ve biyolojik değişimleri geciktirmektir. Numunelerin alındığı ortamdaki özelliklerinin korunması deneysel çalışmaların güvenilirliğini doğrudan etkileyen bir husustur. Bu amaçla laboratuvara getirilen numunelerin yapılacak analiz türüne göre muhafazası şarttır.
- Biyolojik analizler için toplanmış numuneler toplandıktan hemen sonra buzdolabına konmalıdır. Analiz yapılacağı yere getirilinceye kadar +4°C'nin altında tutulmalı veya taşınmalıdır. Mikrobiyolojik analizler için su numunesi 6 saatten fazla bekletilemez. Bu süre içerisinde numune toplama işi yapılamıyorsa, yerinde inceleme düşünülmelidir.
- Özellikle sıcaklık, pH, çözülmüş gazlar (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) gibi çabuk değişmeye uğraması muhtemel maddeler muhakkak numunenin alındığı yerde tayin edilmelidir.

**BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I**

2017-2018 Güz YY

- Dağıtım sistemlerinden numune alınmadan önce, temin edilecek suyun kalitesini iyi temsil eden bir numune olması için, su hattı bir süre akıtılmalı ve suyun aktığı borunun çapı, uzunluğu ve akış hızı kaydedilmelidir.

*Debi değerlerine bağlı olarak gerekli debi ölçüm ve numune alma sıklığı aşağıdaki şekilde olacaktır;*

**KENTSEL-EVSEL NİTELİKLİ ATIKSULAR İÇİN NUMUNE ALMA SIKLIĞI**

Kentsel-Evsel Debi E.N. (Eşdeğer Nüfus)	Kentsel - Evsel atıksular için iç izlemeye esas numune alma sıklığı	İl Çevre ve Orman Müdürlüğü tarafından denetime esas asgari numune alma sıklığı
2000-9999	Ayda bir***	Yılda bir
10000-49999	Ayda bir	Üç Ayda bir
50000-99999	15 günde bir	İki Ayda Bir
≥100000	Haftada iki	Ayda Bir

\*\*\*. Eğer ilk yıl boyunca deşarj standartlarına uyulduğu gösterilebilirse, izleyen yıllarda dört örnek; eğer dört örnekten birisi deşarj standartlarına uymazsa, takip eden yıl içinde 12 örnek alınmalıdır.

**ENDÜSTRİYEL NTELİKLİ ATIKSULAR İÇİN NUMUNE ALMA SIKLIĞI**

Debi (m <sup>3</sup> /gün)	Endüstriyel atık sular için iç izlemeye esas numune alma sıklığı**	İl Çevre ve Orman Müdürlüğü tarafından denetime esas asgari numune alma sıklığı
≤ 50	Dört ayda bir	Yılda bir
51-200	İki ayda bir	Altı Ayda bir
201-1000	Ayda bir	Dört Ayda bir
1001-10000	Onbeş günde bir	Üç Ayda bir
> 10000	Haftada iki	İki Ayda bir

Debi ölçümü ve numune alma sıklığı, kirliliğin yoğun olduğu bölge ve/veya su kalite kriterlerinin iyileştirilmesi arzulanan alıcı ortamlara deşarj yapan önemli kirlenici kaynakların atık sularında veya arıtma tesislerinin çıkış sularında ilgili idarenin gerekli gördüğü üzere arttırılabilir.

**2.NUMUNE ALINIŞ YÖNTEMLERİ**

Numuneler alınış metotlarına göre "Elle" veya "Otomatik" olarak gruplandırılır. Elle numune alma metodunda numuneler elle toplanırken, otomatik metotta numuneler fiziksel bir ekipman yardımı ile toplanırlar. Bu ekipmanlar;

- Sürekli numune alacak şekilde
- Belirli zaman aralıklarında bir seri grab numune alacak şekilde
- Debi ile orantılı olarak bir seri grab numune alacak şekilde projelendirilirler.

Pek çok noktadan çok sık aralıklarla veya belirli bir noktadan sürekli numune almak gerektiği zaman, otomatik numune alıcılar kullanılırlar.



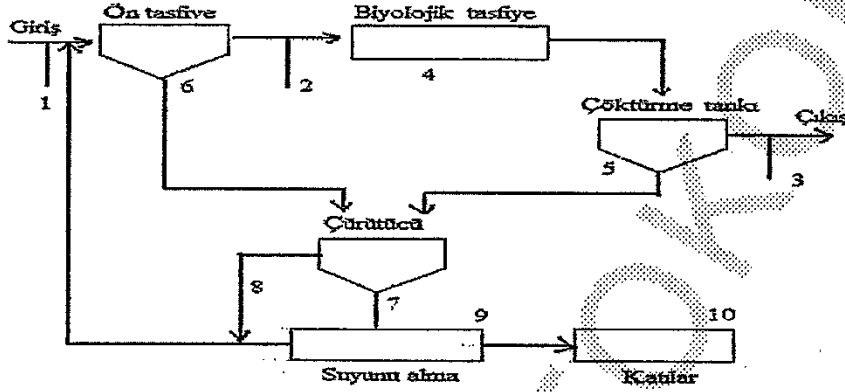
Otomatik numune alıcıların fiyatları, elle numune almak için gerekli işçi sayısında yapılacak kazanç ile denktir.

İnsan eli ile numune alma, bir takım hataları beraberinde bulundurduğu halde, otomatik numune alıcılarda böyle bir durum yoktur.

BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

Atıksu Arıtma Tesislerinden Numune Alma



- 1-2-3- Zamana bağlı Kompozit numune alınır, debi ile orantılı 24 saat süre
- 4- Havuz çıkışından, her gün Grab numune
- 5-6-7- Çamur bileşeni değişkendir, en az üç Grab numune
- 8- Çürütücü Duru Suyu: Duru su tanktan çekilirken numune alınır. Çevrimin başında, ortasında ve sonunda alınan grab numuneden kompozit numune hazırlanır.
- 9-10- Çıkıştan Grab olarak alınır

3. NUMUNE ALMA METODLARI

Üç çeşit numune alma metodu vardır:

- 1) Grab (Anlık) numune alma,
- 2) Kompozit numune alma,
- 3) Sürekli numune alma.

**1) GRAB NUMUNE ALMA**

Belirli bir zamanda ve belirli bir noktadan alınacak olan anlık su numunesi, sadece o yeri ve o zamanı temsil eder. Bununla beraber, bileşiminde zamanla büyük değişiklik göstermeyen kaynaklardan alınan numuneler, daha uzun bir zaman periyodunu veya daha büyük bir hacmi temsil eder. Grab numune, belli bir zamanda alınan ve ayrı ayrı olarak saklanan numunelerdir. Kaynağın zamana bağlı olarak büyük ölçüde değiştiği durumlarda, uygun zaman aralıklarında alınan numuneler ayrı ayrı analiz edilirler. Böylece bu değişimin frekansı, süresi ve büyüklüğü belirlenir. Sudaki değişikliklerin olabileceği sıklık temel alınarak, numune alma aralığı ona göre seçilir. Bu aralık en az beş (5) dakika en fazla bir (1) saat olur.

Diğer taraftan kaynağın bileşimi zamandan ziyade yüzey farkından dolayı değişiyorsa uygun bir derinlikten numune alımı yapılır. Derin kuyular ile büyük nehirlerdeki su kalitesindeki değişimler oldukça yavaş olduğundan grab numune almak uygundur.

**2) KOMPOZİT NUMUNE ALMA**

Ani, özel, değişken veya düzensiz deşarjların ve işlemlerin olduğu tesislerde, bu tür deşarjların içinde bulunduğu periyodu temsil eden kompozit (karışık) numunelerin hazırlanması gerekir: Bu da evsel ve endüstriyel atıksularda belirli zaman aralıklarında atıksu debisi ile orantılı olarak alınan karışık numuneyi tanımlar. Çoğu hallerde kompozit numune terimi aynı numune alma noktasından farklı

**BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I**

2017-2018 Güz YY

zamanlarda toplanan numunelerin karışımını ifade eder. Zaman kompoziti terimi ile de tanımlanabilen bu numuneler arıtma tesisi tasarımında ve verimlilik tespitinde kullanılacak ortalama konsantrasyonların belirlenmesinde kullanılır.

Kompozit numuneler çok sayıda numunenin analizi yerine ortalama özellikte bir tek numune ile çalışmaya imkan verir. Çoğu tayinler için 24 saatlik kompozit numune standart kabul edilir. Ayrıca kompozit numune bir vardiyayı veya daha kısa bir zaman periyodunu ya da tam bir periyodik işlemi veya çevrimli temsil için uygundur. Kompozit numunelerde ölçülen parametrelerin değerleri "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"nde 2 saatlik kompozit numuneler için verilen standart değerlerle mukayese edilir.

Özelliklerinde ve miktarlarında zamanla değişim gösteren parametrelerin analizleri için kompozit numuneler kullanılmamalıdır. Bu gibi analizlerin, numune alma noktasında ve/veya ayrı ayrı toplanan numunelerde hemen yapılması gerekir. Tüm çözülmüş gazların analizleri, kalıntı klor, çözülmüş sülfür, sıcaklık, pH tayinleri ve mikrobiyolojik analizler bu kapsamdadır.

	<b>Zamana Bağlı Kompozit Numune</b>	<b>Noktaya Bağlı Kompozit Numune</b>
<b>Tanımlama</b>	Aynı örnekleme noktasından farklı zamanlarda toplanan numunelerin karışımını ifade eder.	Farklı örnekleme noktalarından aynı anda toplanan numunelerin karışımını ifade eder.
<b>Uygulama Alanı</b>	Genel olarak konsantrasyonun zamana bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterebildiği <u>deşarjarda ve akarsularda</u> kullanılır.	Genel olarak konsantrasyonun farklı noktalarda değişiklik gösterebildiği <u>göl, büyük akarsu vb. su kütlelerinde kullanılır.</u>
<b>Uygulama Yöntemi</b>	<u>Belirli zaman aralıkları ile 2 veya 24 saat boyunca aynı noktadan debi ile orantılı olarak toplanan numuneler eşit oranlarda birleştirilerek elde edilir.</u>  Söz konusu zaman aralıkları, 5 dakikadan az ya da 1 saatten fazla olamaz.	<u>Birbirleriyle komşu olan farklı noktalardan, aynı zamanda eşit miktarda alınan numunelerin eşit oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir.</u>  Noktalar arası seçilen mesafe, su kütlelerinin büyüklüğüne ve su kalitesi değerlendirmesinin niteliğine bağlı olarak seçilir.

**\*Grab numuneler, kompozit numunelere şu durumlarda tercih edilir:**

- Kullanılmış su akımı süreklilik arz etmiyorsa
- Kati madde deşarjı yüksek, doldur-boşalt tipi sistemlerde ve diğer alışılmamış veya arzu edilmeyen durumların gözlenmesi halinde
- İşletme kısa süreli ve oldukça üniform karakterde atıksu veriyorsa
- Atıksu karakteristikleri aşağı-yukarı sabit ise
- Numunelerin derhal analizleri gerekiyorsa
- Şayet kompozit numunede elde edilen neticeler ekstrem durumlarda çok fark ediyorsa, ekstrem durumlar için grab numune alınabilir

BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI

2017-2018 Güz YY

**3) SÜREKLİ NUMUNE ALMA**

Numune alınacak ortam atık karakteri açısından yere bağlı olarak değişim gösteriyorsa, aynı zamanda farklı noktalardan alınan numuneler ile atık suyun karakteri tespit edilir. Bu tip numune alımı, çeşitli noktalardaki kirletici miktarlarının debi ile değişimi, kirleticinin mesafe ile kendini temizlemesi gibi esasları belirlemek için uygulanır.

Tablo 1 Analiz türüne göre numune alma ve koruma teknikleri

Analizi yapılacak parametre	Numune kabı	Minimum numune hacmi (ml)	Bekleme süresi / Koruma
Asidite	P, G(B)	100	24 saat -4°C
Alkalinite	P, G(B)	200	24 saat -4°C
BOİ5	P, G, BOİ şişesi	100	6-48 saat +4°C
Toplam organik karbon	G (kahverengi)	100	HCl ile pH 2'nin altında saat +4°C en kısa sürede
KOİ	P, G	100	7-28 gün H2SO4 ile pH 2'nin altında
Bakiye klor	P, G	500	Derhal analiz edilmeli
Renk	G	500	24 saat +4°C
Florür	P	300	28 gün bekletilebilir herhangi bir koruma gerekmez
Yağ ve gres	G, geniş ağızlı ölçülü	1000	24 saat +4°C de HC ile pH 2'nin altında
Amonyak	P, G	500	Hemen analiz veya 0,8 ml H2SO4/L ile pH 2'nin altında +4°C de en fazla 7 gün
Nitrat azotu	P, G	100	Hemen analiz edilmeli veya H2SO4 ile pH 2'nin altında +4°C de
Nitrit azotu	P, G	100	Hemen analiz veya 40 mgHgCl/L ilavesi ile birlikte +4°C de
Organik N	P, G	500	Hemen analiz veya 0,8 ml derişik H2SO4/L ilavesi ile birlikte +4°C de en fazla 7 gün
Koku	G	500	Hemen analiz en fazla ise 6 saat
Tad	G	500	Hemen analiz edilmeli ve +4°C
Çözünmüş oksijen	G, BOİ şişesi	300	Hemen analiz edilmeli
pH	P, G(B)	50	Hemen analiz veya 2 saat +4°C
Sıcaklık	-	-	Hemen analiz
Fosfat	G (A)	100	Çözünmüş fosfat için hemen analiz veya 40 mgHgCl/L ilavesi ile buzdolabında
Katı maddeler	P, G(B)	-	-
Sülfat	P, G	100	24 saat soğukta
Sülfür	P, G	100	7 gün 4 damla çinkoasetat/100ml ve pH>9 olana kadar NaOH ilavesi.
Bulanklık	P, G	100	Aynı gün veya 24 saat karanlıkta buzdolabında

BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

4-DENEY DÜZENİĞİ

3.1. Kullanılacak Cihaz ve Ekipmanlar

-HACH Sigma SD900 Taşınabilir Kompozit Örnekleyici

-Plastik Numune Kabı

**Cihaz Hakkında**

• **Teknik Özellikler**

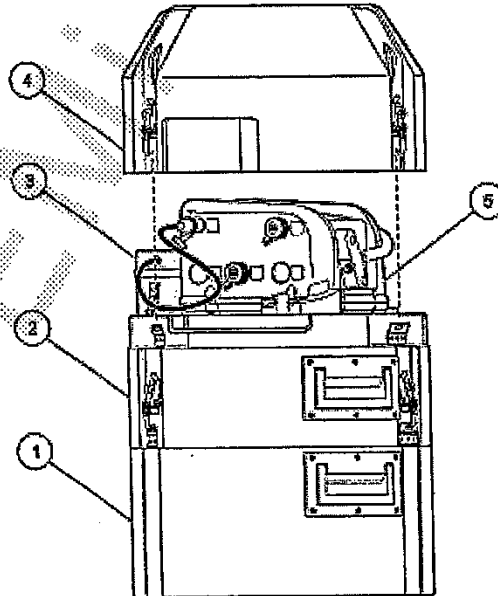
Kompakt taban

Çap: 44,1 cm (17,4 inç) Yükseklik: 61 cm (24 inç) Ağırlık: 2,5 galon polietilen kapla birlikte—12,9 kg (12,84 kg)

• **Örnekleyicinin bileşenleri**

Örnekleyici üç ana bölümden oluşur. Orta bölüm kontrolörü içerir. Örnekleyiciyi programlamak ve elle çalıştırmak için kontrolörü kullanılır. Kontrolör aşağıdaki bileşenlerden oluşur:

- Pompa: İleri ve geri yönde çalışarak, örnek toplar, durular ve giriş hortumunu temizler.
- Sıvı sensörü: Örnekleyicinin doğru hacimlerde örneği örnek şişesine (şişelerine) dağıtmasını sağlar. Sahadaki özel koşullara göre ayarlanabilir.
- Kablo konektörleri: Güç besleme, akış ölçer ya da iletişim için.
- Kurutucu: Kontrolörün içindeki nemi emer ve paslanmayı önler



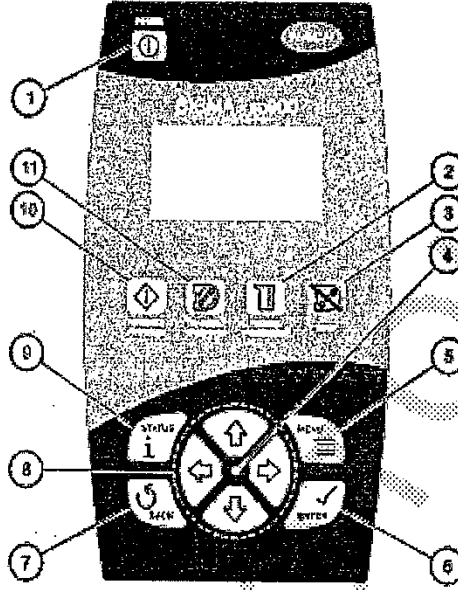
Şekil 3 Örnekleyicinin bileşenleri

1	Şişe taban bölümü	3	Güç kaynağı	5	Kontrolör
2	Orta bölüm	4	Üst kapak		

BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I

2017-2018 Güz YY

- Örnekleyicinin çalıştırılması



Şekil 17 SD800 tuş takımı

1 GÜÇ: Kontrolörü açmak ya da kapatmak için bu düğmeye basın	7 SERT İPTAL ETMEK YA DA ÖNCÜKİ EKRANA DÖNMELİ İÇİN
2 HACİM KALİBRASYONU: Hacim kalibrasyonu menüsüne giriş	8 OK TUŞLARI: İmnel hareket ettirir ya da değerler arasına girer
3 DURDUR: Pompayı ya da dağıtıcıyı (çalışıyorsa) durdurur	9 DURUM: Örneklem programının mevcut durumunu gösterir
4 LED: Kontrolörü açıkken yanıp sönür	10 PROGRAMI ÇALIŞTIRDURDUR: Örneklem programını başlatır ya da durdurur
5 MENÜ: Ana menüye girer	11 ELLE ÇALIŞTIRMA: Pompayı ya da dağıtıcıyı elle çalıştırır
6 GİRİŞ: Vajulanın ya da girilen değeri alır	

### 5-DENEYİN YAPILIŞI

- Numune alınacak yere uygun şekillerde muhafaza edilerek cihaz taşınır.
- Numune alınacak kaynak özelliklerine göre numune alma sıklığı ve miktarı belirlenerek cihaz ayarlanır.
- Numune alma esaslarına ve cihaz kullanım kurallarına uygun şekilde ,numune alma probu numune alma noktasına yerleştirilir.
- Cihazın 'RUN' tuşuna basılarak örneklem başlatılır.
- Örneklem sonunda cihaz uygun şekilde kapatılır, alınan kompozit numune uygun saklama koşullarında analizi yapılacak yere taşınır.
- Cihazın kullanım sonrası uygun şekilde temizlenmesi ve saklanması gerekmektedir.

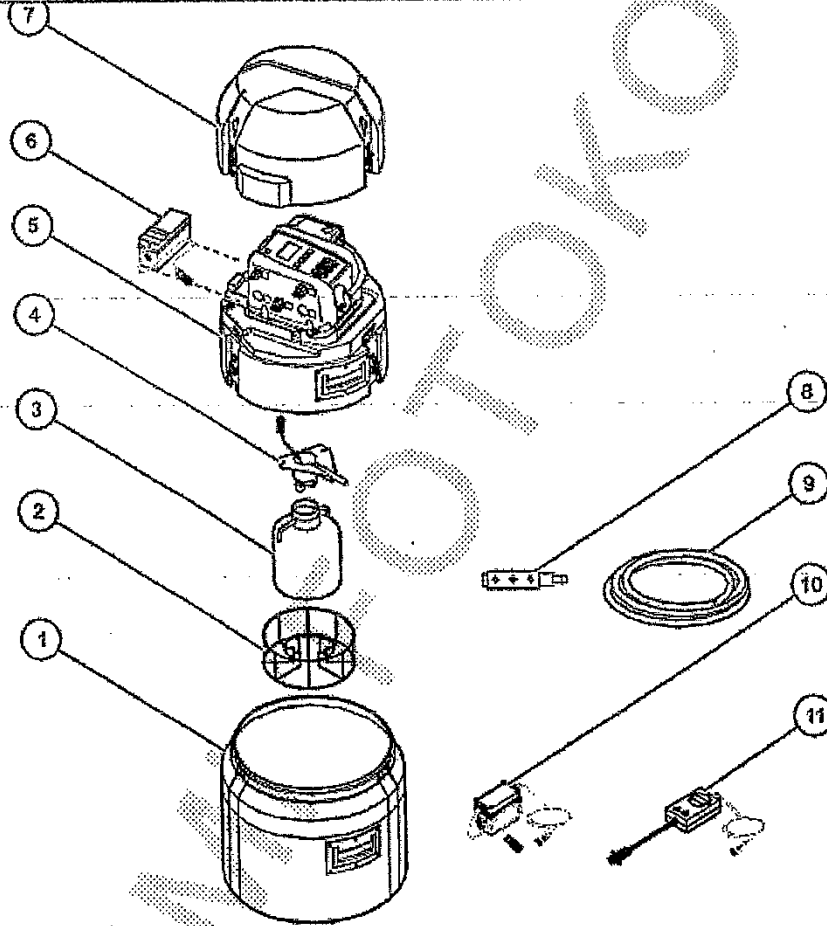
### 5-DEĞERLENDİRME VE YORUM

Öğrenci yapmış olduğu deney sonucunda uygun değerlendirmeleri yapar.



## BAÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI

2017-2018 Güz YY



Şekil 4 Tek şişeli örnekleyici

1	Örnekleyici tabanı	7	Üst kapak (Kat. No. 8890)
2	Hazne desteği (Kat. No. 1502)	8	Süzgeç
3	Şişe	9	Giriş hortumu; vinil ya da teflon astarlı
4	Dolu şişe kapatma ünitesi (Kat. No. 8996)	10	AC güç kaynağı (isteğe bağlı)
5	Örnekleyicinin orta bölümü (Kat. No. 8922)	11	Batarya şarj cihazı (isteğe bağlı)
6	Batarya (Kat. No. 8754400, isteğe bağlı)		

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

**DENEY ADI: SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ**

**Denevin Amacı:**

1. Spektrofotometrenin çalıştırılmasının gösterilmesi, absorpsiyon spektromunun tayini ve en uygun dalga boyunun seçimi ile standart kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve kullanımı.
2. Tipik bir enstrümana kalibrasyon yönteminin uygulanışı.

**1. GENEL BİLGİ**

Spektrofotometreler, çözelti içerisindeki madde miktarını çözeltinin tuttuğu veya geçirdiği ışık miktarını ölçerek tespit etmeye yarayan cihazlardır. Günümüzde laboratuvarlarda hem kalitatif analizlerde hem de kantitatif analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrede en uygun dalga boyunun absorbans değerlerinden yararlanılarak seçilmesi işlemine dalga boyu kalibrasyonu denir. Spektrofotometrede çözelti içerisindeki birçok maddenin konsantrasyonunun belirlenmesi için kullanılabilen bir optik analiz metodudur. Çözeltiden geçirilen ışığın kalitatif ölçümü sayısal absorbans ve % sıcaklık geçirgenliği değerine çevrilir. Dalga boyu seçimi olarak, çözeltinin absorpsiyon karakteristiğini, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak belirten absorpsiyon spektrumunun analizi esasına dayanır. Maksimum hassasiyet veya en büyük absorptivite, ışığın maksimum absorplandığı dalga boylarında gözlemlenir. Bu yüzden yapılan ölçümlerde en büyük absorbans değerini veren dalga boyu seçilir. Çözeltinin tuttuğu veya geçirdiği ışık miktarının ölçülmesi amacıyla kullanılan cihazlara genel olarak fotometre denir. Spektrofotometreler de bir çeşit fotometredir. Numuneye gönderilecek ışının dalga boyunun ayarlanmasında fotometrelerde filtreler kullanılırken spektrofotometrelerde ise prizmalar kullanılır. Spektrofotometrelerde çözeltiye bir miktar ışın gönderilerek çözeltinin tuttuğu veya geçirdiği ışık miktarı ölçülür. Bu ölçüm değerinden hareket ederek çözelti içerisindeki madde miktarı tespit edilir.

Spektrofotometrede doğru bir ölçüm yapabilmek için;

- ✓ Dalga boyuna uygun, birbiriyle uyumlu, iyi kalite küvetler kullanılmalı,
- ✓ Küvetlerin temiz ve çizilmemiş olmasına dikkat edilmeli,
- ✓ Aşınma ve eskimeden gelebilecek farklılıkları belirlemek için küvetler düzenli olarak birbirlerine karşı kalibre edilmeli,

**BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI**

2016-2017 Güz YY

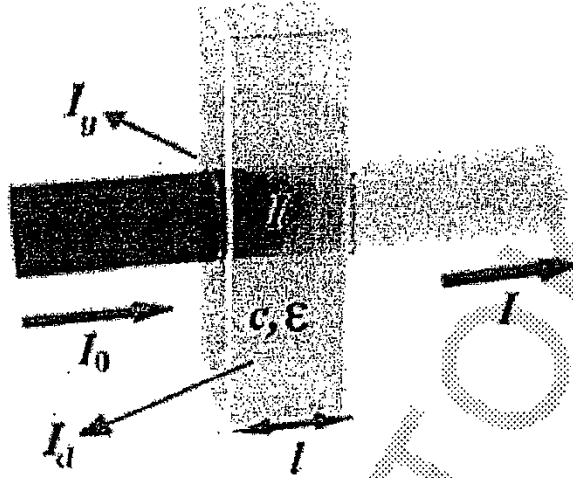
- ✓ Küvetler cihaza yerleştirilirken ışık giriş ve çıkış yönlerine küvetlerin cilalı kısımları gelmeli,
- ✓ Kullanım esnasında cilalı olan kısımlardan tutulmamalı,
- ✓ Küvetler kurutma veya başka amaçlarla ısıtılmamalıdır.

**Küvetlerin temizliği;**

- ✓ Küvetler kullanıldıktan hemen sonra çeşme suyu ve ardından saf sudan geçirilmelidir.
- ✓ Aşırı kirlenen küvetler deterjanlı su, çeşme suyu ve saf su ile sırasıyla yıkanmalıdır.
- ✓ Kesinlikle fırça kullanılmamalıdır.
- ✓ Deterjanla da temizlenemeyen küvetler %20'lik nitrik asit içerisinde bir gece bekletildikten sonra saf sudan geçirilmelidir. Küvet temizliğinde %10'luk NaOH'da kullanılabilir. Ancak küvetler bu çözeltide fazla bırakılmamalıdır.
- ✓ Gelişmiş cihazlarda küvete numunenin alınması, numunenin tahliyesi ve küvetlerin temizliği otomatik olarak yapılmaktadır.

**2. SPEKTROFOTOMETRELERİN ÇALIŞMA PRENSİBİ**

Spektrofotometrelerin temel çalışma prensibi, hazırlanan çözeltiden belirli dalga boyunda ışın geçirilmesi ve bu ışının ne kadarının çözelti tarafından tutulduğunun bulunması esasına dayanır. Çözeltinin içerisindeki madde miktarı ne kadar fazla ise çözelti tarafından tutulan ışın miktarı da o oranda fazla olur. Çözelti içerisindeki bütün maddeler, ışının bir dalga boyunu tutarken diğerlerini yansıtır veya geçirir. Maddenin belli bir dalga boyundaki bir ışını tutması, onun diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri (yoğunluk, erime, kaynama noktası, donma noktası vb.) gibi sabit bir özelliğidir. Işının çözeltide absorplanması Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Işığın çözeltide absorplanması

Herhangi bir çözeltiye gönderilen bir ışığın çözelti tarafından tutulmasına absorpsiyon (soğurma-emilim), ışığın çözeltiden geçmesine ise transmisyon denir. Işık absorpsiyonu absorbans (A) veya optik dansite (OD), çözeltinin ışığı geçirme oranı transmittan (T) olarak ifade edilir. Bir çözeltiye giren, absorbe edilen ve geçen ışık Şiddeti arasında kantitatif bir ilişki vardır. Bu ilişki "Lambert Beer Kanunu" ile ifade edilir. Spektrofotometrede ölçüm yapabilmek için ölçümü yapılacak maddenin Lambert Beer Kanununa uyması gerekir. Lambert Beer Kanununa göre; bir çözeltinin tuttuğu ışık, çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Yani çözeltinin konsantrasyonu arttıkça absorbe ettiği ışık miktarı da artar. Çözeltinin ışığı geçirme oranı (transmittans, T);

$$T = \frac{I}{I_0}$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada; T: Transmittans veya ışığı geçirme özelliği

I: Çözeltiden geçen ışık Şiddeti

$I_0$ : Çözeltiye gelen ışığın Şiddeti

Çözeltiye giren ışığın yüzde kaçının çözeltiden çıktığını hesaplamak için Transmittans kullanılır.

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

BAÜN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

Hiç absorpsiyon yapmayan şeffaf bir çözelti için  $I = I_0$  olacağından,  $T\%=100$  olacaktır. Tersine, opak bir çözelti için çözülden hiç ışık geçemeyeceğinden  $I$  nm değeri sıfır olur,  $T$  de  $\%0$  olarak verilir. Transmittans  $\%0-100$  sınırları arasında değişmektedir. Çözeltiden geçen ışığın absorpsiyonu (Absorbans,  $A$ , O.D.)  $\%T$ 'nin  $\log_{10}$ 'ı ile ters orantılıdır. Böylece,

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \times C \times l$$

Absorbansın birimi yoktur, sıfır ile ( $\%100$ )  $\infty$  ( $\%0T$ ) arasında değişir.

$$A(O.D.) = 2 - \log(\%T)$$

**A:** Absorpsiyon katsayısı (Extinction coefficient,  $\%$  veya Molar konsantrasyonda hazırlanmış çözeltinin birim absorpsiyon katsayısı; madde ve dalga boyu bağımlı; molar absorpsiyon katsayısı,

**$\epsilon$ :** Saf absorpyan maddenin 1 M çözeltisinin 1 cm'lik küvette, belirli şartlar, dalga boyu ve solvandaki absorpsiyonu, birimi  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 'dir.

**C:** Işığı absorplayan maddenin çözeltideki konsantrasyonu (mol/litre cinsinden)

**l:** Numuneden geçen ışığın spektrofotometre küvetinde santimetre (cm) olarak kat ettiği yol

**Örnek:**  $5 \times 10^{-4}$  M tirozin amino asiti çözeltisinin 280 nm dalga boyunda Absorbansı (A) 0.75 olarak ölçülmüştür. Küvetin ışık yolu 1 cm'dir. Molar absorpsiyon katsayısı,  $\epsilon$ , kaçtır?

$$A = \epsilon \times C \times l$$

$$0,75 = \epsilon \times 5 \cdot 10^{-4} M \times 1 cm \Rightarrow \epsilon = 1500 \frac{1}{M \cdot cm}$$

### 3. STANDART ÇÖZELTİ SERİLERİ HAZIRLAMA

#### 3.1. Kalibrasyon Eğrisi ve Amacı

Bir analizde ölçülen büyüklük ile tayin edilecek maddenin konsantrasyonu arasındaki ilişkinin deneysel veya gözlemsel olarak tayinine *kalibrasyon* denir. Kalibrasyonda:

- ✓ Kalibrasyon eğrisi (standart eğri),
- ✓ Molar absorpsiyon katsayısı ile hesaplama,
- ✓ Standart çözelti ile hesaplama, gibi farklı metotlar kullanılmaktadır.

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

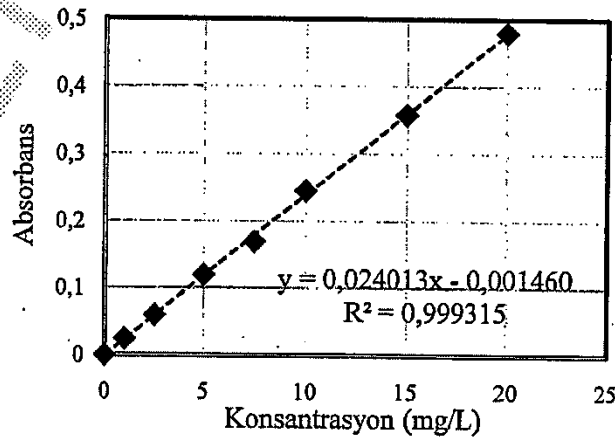
Kalibrasyon eğrisi metodunda, önce numunedeki miktarı tespit edilmek istenilen maddenin farklı konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltilerin ölçümleri yapılır. Bir koordinat düzlemi oluşturulup elde edilen ölçüm değerleri konsantrasyonlarına göre koordinat düzlemine yerleştirilir. Konsantrasyonlar ve bunlara ait okuma değerlerinin kesişme noktaları birleştirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilir (Şekil 2).

Son olarak numunenin ölçümü yapıp ölçüm değeri koordinat düzleminde işaretlenerek grafikte kesiştiği noktaya göre numunedeki aranan madde miktarı tespit edilir. Örneğin, elimizdeki su numunesinin demir içeriğini tespit etmek için konsantrasyonunu bildiğimiz standart demir çözeltisi hazırlayıp bundan farklı konsantrasyonlarda demir çözeltisi serileri hazırlarız. Bu çözeltilerin cihaz okumalarını yapıp konsantrasyonlara karşı cihaz okumalarının yer aldığı bir grafik oluştururuz. Son olarak da numunemizin cihaz okumasını yaparak grafiğe göre değerlendirip demir miktarını tespit ederiz.

Kalibrasyon eğrisi oluşturma aşamaları;

- ✓ Standart çözelti serileri hazırlamak,
- ✓ Standart çözelti serilerinin ölçümünü yapmak,
- ✓ Ölçüm değerlerini standartların konsantrasyonuna karşı grafiğe dönüştürmek,
- ✓ Elde edilen bu kalibrasyon eğrisini kullanarak numunedeki aranan madde miktarı tespit etmektir.

Konsantrasyon (mg/L)	ABS
0	0
1	0,0236
2,5	0,0589
5	0,1190
7,5	0,1690
10	0,2450
15	0,3580
20	0,4796



Şekil 2. Kalibrasyon eğrisi

### 3.2. Standart Çözelti Serilerinin Hazırlanması

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I.

2016-2017 Güz YY

Standart çözelti, bir maddenin bilinen konsantrasyondaki çözeltisidir. Diğer bir ifadeyle bir maddenin içindeki miktarı tam olarak bilinen çözeltisine standart çözelti denir. Örneğin, 5 mg/L demir çözeltisi denildiğinde o çözeltinin 1 litresinde 5,0 mg demir bulunduğu anlaşılır. Bir maddenin standart çözeltisi hazırlanırken o maddeden literatürde belirtilen miktar kadar tartılıp çözündürülerek belirtilen hacme tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiye stok standart çözelti denir. Daha sonra bu çözeltiden belli hacimlerde alınıp seyreltilerek istenilen standart çözelti serileri hazırlanır. Standart çözelti serisi hazırlanırken;

- ✓ Stok standart çözelti hazırlanır.
- ✓ Çözelti serisi için stok standart çözeltiden alınması gereken hacimler hesaplanır.
- ✓ Stok standart çözeltiden hesaplanan hacimlerden alınarak balon jöjelere aktarılır.
- ✓ Balon jöjeler saf su ile hacim çizgilerine tamamlanır.

Stok standart çözeltilerin hazırlanışı literatürde veya analiz metodunda belirtilmiştir. Literatürde belirtilen madde miktarı tartılıp çözündürülerek belirtilen hacme tamamlanır. Tartılması gereken madde miktarı, literatürde verilmemişse hesaplanarak bulunur. Stok standart çözelti hazırlandıktan sonra çözelti serisi için stok çözeltiden alınması gereken hacimlerin hesaplanması gerekir. Bunun için;

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

formülü kullanılır. Formülde:

**C<sub>1</sub>**: Stok standart çözeltinin konsantrasyonu,

**V<sub>1</sub>**: Stok standart çözeltiden alınması gereken hacim,

**C<sub>2</sub>**: Hazırlanacak çözeltinin konsantrasyonu,

**V<sub>2</sub>**: Hazırlanacak çözeltinin hacmi, olarak ifade edilir.

Alınması gereken stok standart çözelti hacimleri tespit edildikten sonra uygun hacimde, yeterli sayıda balon joje hazırlanır. Balon jöjelerin üzerine hazırlanacak çözelti konsantrasyonları yazılır. Balon jöjelere hesaplanan hacimlerde stok standart çözelti aktarılır. Aktarılan çözeltilerin üzerine metotta belirtilen kimyasallar ilave edilir. Balon jöjeler saf su ile hacim çizgilerine tamamlanır. Böylece standart çözelti serisi hazırlanmış olur. Hazırlanan bu çözeltiler renk oluşumu için yeterli süre bekletildikten sonra ölçümleri yapılır. Analizlerde standart çözelti serisi oluşturulurken numuneden beklenen tahmini konsantrasyonu içine

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

alacak biçimde çözelti serisi hazırlanmalıdır. Örneğin, miktarını bulmak istediğimiz maddenin tahmini konsantrasyonu 0,3 mg/L ise hazırlayacağımız standart çözelti serisinin konsantrasyonları bu değeri kapsayacak aralıkta olmalı, bu değer üstünde ve altındaki konsantrasyonları içermelidir. Çözeltiler hazırlanırken tartım ve hacim ölçümleri çok hassas yapılmalı, balon jojeler hacim çizgilerine eksiksiz tamamlanmalıdır. Tartım ve ölçümlerde yapılabilecek çok küçük hataların dahi sonucun yanlış çıkmasına sebep olacağı unutulmamalıdır.

#### 4. KALİBRASYON EĞRİSİNDEN KONSANTRASYON HESAPLAMA

Kalibrasyon eğrisi metodunda standart okumaları yapıp grafik oluşturulduktan sonraki aşama numunenin konsantrasyonunun hesaplanmasıdır. Numune konsantrasyonunun hesaplanması milimetrik kâğıt metodu veya lineer regresyon eşitliği ile yapılır. Milimetrik kâğıt üzerinde hazırlanan kalibrasyon grafiğinde, numuneye ait absorbans değerinin grafikte kesiştiği nokta işaretlenip bu noktanın x eksenine (apsis) ile kesiştiği noktadaki konsantrasyon tespit edilir. Bulunan bu değer numune çözeltisinin konsantrasyonudur.

Bu metotla konsantrasyon hesaplanmasında;

- ✓ Öncelikle standartlara ait kalibrasyon eğrisi hazırlanıp y eksenine (ordinat) numunenin absorbans değeri (cihaz okuması) işaretlenir.
- ✓ İşaretlenen noktadan kalibrasyon eğrisine dik bir doğru çizilip kesişme noktası tespit edilir.
- ✓ Çakışma noktasından x eksenine (apsis) dik bir doğru çizilir.
- ✓ Çizilen dik doğrunun apsisle kesişme noktası numunenin konsantrasyonunu verir.

Numune çözeltisine seyreltme uygulanmışsa analiz numunesine ait konsantrasyon tespit edildikten sonra bu değer seyreltme faktörü ile çarpılarak numuneye ait gerçek konsantrasyon tespit edilir.

Milimetrik kâğıt metoduyla konsantrasyon hesaplanırken;

- ✓ Çizilen grafik belli bir noktadan sonra eğilmeye başlıyorsa eğilmenin başladığı noktadan sonraki değerler dikkate alınmamalıdır. Aynı durum regresyon eşitliği için de geçerlidir.
- ✓ En sağlıklı absorbans değerinin 0,1 – 0,5 arasında olduğu bilinmeli, bunların dışında kalan özellikle 1.0'ın üzerindeki değerlere fazla güvenilmemelidir.



BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI

2016-2017 Güz YY

**5. DENEYSEL ÇALIŞMA**

**5.1. Kullanılan Araç ve Gereçler**

- ✓ Spektrofotometre
- ✓ Küvetler (1 cm'lik)
- ✓ Pipetler
- ✓ Balon jojeler
- ✓ Erlen
- ✓ Beherler

**5.2. Gereklİ Kimyasallar**

i. **0.05 N Potasyum Hidroksit (KOH):** 3.3 gr analitik saflıktaki KOH 1 litre saf suda çözülür.

ii. **40 mg/L Potasyum Kromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) Stok Çözeltisi:** 20 mg analitik saflıktaki K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 500 mL 0.05N KOH içinde çözülür.

**5.3. Deneyin Yapılışı**

**a) En uygun dalga boyunun belirlenmesi**

- ✓ Spektrofotometre küvetinin birine 0.05 N\_lik KOH (kör tüpü, blank), diğerine 32 mg/L konsantrasyonundaki potasyum kromat çözeltisinden koyunuz (deney tüpü).
- ✓ Spektrofotometrenin dalga boyunu 300 nm ye ayarlayınız.
- ✓ Kör küveti ile absorbans 0'a (= % 100 transmitans) ayarlayınız.
- ✓ Boya içeren küvetinizi küvet okuyucu haznesine yerleştiriniz.
- ✓ Spektrofotometrede küvetin absorbansını belirleyiniz ve değeri kaydediniz.
- ✓ Dalga boyunu 325 nm yapınız.
- ✓ Ayarlamaları ve ölçümleri bu dalgaboyu için de yapınız.
- ✓ Dalga boyunu her seferinde 25 nm arttırarak; 550 nm'ye kadar absorbans ölçümü yapınız.
- ✓ Her dalga boyunda kör (sıfır) ayarı yapmayı unutmayınız.
- ✓ Belirlemiş olduğunuz değerlerinizi aşağıdaki gibi bir tabloya yazınız.

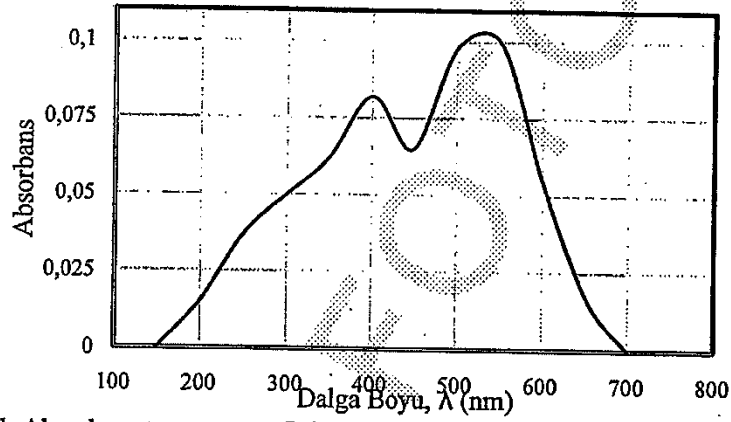
**Tablo 1. Örnek Absorbans okumaları**

Dalga Boyu, $\lambda$ (nm)	ABS
150	0
200	0,015

BAUN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ÇEVRE ANALİZ LABORATUVARI I

2016-2017 Güz YY

250	0,037
300	0,05
350	0,062
400	0,082
450	0,065
500	0,098
550	0,1
600	0,055
650	0,017
700	0



Şekil 3. Örnek Absorbans taraması grafiği

**b) Standart eğrinin hazırlanması ve kantitatif analiz**

Bu kısımda absorbans ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösteren bir standart eğri çizeceksiniz. Daha sonra bu standart eğriyi kullanarak bilinmeyen boya çözeltilisinin konsantrasyonunu hesaplayacaksınız.

- Potasyum kromat stok çözeltilisinden 8, 16, 24, 32 ve 40 mg/L'lik konsantrasyonlara sahip 4 adet standart hazırlayınız.
- Spektrofotometriyi 1. kısımda bulduğunuz maksimum absorbans dalga boyuna ayarlayınız.
- Kör olarak KOH kullanarak spektrofotometrenin sıfır ayarını yapınız.

Yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda hazırlamış olduğunuz standart çözeltilerin absorbans değerlerini okuyunuz ve değerleri tabloya isleyiniz.

- Konsantrasyonunu bilmediğiniz numunenin absorbans değerini belirleyiniz.



- Ağır metallerin tuzları, özellikle  $Fe^{+3}$  ve  $Al^{+3}$  gibi üç değerlikli metal tuzları suda hidrolize olarak mineral asidite oluştururlar.  
 $FeCl_3 + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$
- Endüstriyel atıkların çoğu organik asitleri içerir. Bu tür asitlerin varlığı ve özellikleri elektrometrik titrasyon eğrilerinin veya gaz kromatografisinin kullanımı ile belirlenebilir.

#### **E. REAKTİFLER:**

- 0,1 N standart NaOH çözeltisi,
- Fenol ftalein ve metil oranj indikatörleri ve
- pHmetre.

#### **F. DENEYİN YÜRÜTÜLÜŞÜ**

İlk olarak atıksu numuneleri 1/10 oranında seyreltilerek pH ölçümleri yapılır. Seyreltilen numunelerden 50' şer mL alınarak farklı erlenlere konur. Numunelerin üzerlerine birkaç damla metil oranj damlatılır. Sırasıyla numuneler, bürete alınan NaOH çözeltisi ile titre edilir. Metil oranj dönüm noktası geçildikten sonra fenol ftalein indikatörü damlatılır veya pH:8.3'e gelinceye kadar titrasyona devam edilir.

#### **Hesaplamalar:**

Toplam Asidite (mg/L  $CaCO_3$ ) = A.N.50000 / mL numune  
Mineral Asidite (mg/L  $CaCO_3$ ) = B.N.50000 / mL numune

A:NaOH sarfiyatı (toplam) B:NaOH sarfiyatı (metil oranj dönüm noktasına) N:NaOH normaitesi

## **ALKALİNİTE**

**METODUN KAYNAĞI:** Standard Methods, 1987 S.2–35

#### **A. METODUN ÖZETİ, UYGULANABİLİRLİĞİ, TAYİN SINIRI:**

Bir suyun alkalinitesi, o suyun asitleri nötralize edebilme kapasitesi olarak tanımlanır. Doğal suların alkalinitesi, zayıf asitlerin tuzlarından ileri gelir. Bunların başında yer alan bikarbonatlar, alkalitenin en önemli şeklidir. Birçok madde suyun alkalitesine katkıda bulunur. Alkalitenin en önemli kısmı, 3 tür maddeden ileri gelir. Bunların pH değerlerinin yüksekten düşük oluşuna göre şu şekilde gruplandırabiliriz.

- 1 ) Hidroksitler
- 2 ) Karbonatlar
- 3 ) Bikarbonatlar

Su, hidroksit veya karbonat içerdiği zaman fenolftalein indikatörü ile pembe renk verir. Asitle titrasyonda pembeden renksiz hale geçtiği anda  $\text{pH} = 8.2 - 8.3$ 'tür. Metiloranj, bu üç alkaliniteden birinin bulunması halinde sarı renk verir, asit mevcudiyetinde ise kırmızıya döner; bu anda  $\text{pH} = 4.3$  tür. Karbonat alkalinitesi, hidroksit veya bikarbonat alkalinitelerinden birisi ile birlikte bulunabilir. Fakat hidroksit ve bikarbonat alkalinitesi aynı numunede bir arada bulunamaz.

Titrasyonu takip eden hesaplamalarda **alkalinitenin türleri**, kullanılan indikatörlerle sarfedilen asit miktarının alkaliniteyi oluşturan iyonlara göre dağılımı yapılarak bulunur. Amerikan literatürüne göre fenolftalein alkalinitesi (P) ; metiloranj alkalinitesi (M) ; Toplam alkalinite de (T) harfiyle gösterilmektedir.

## **B. ALKALİNİTE VERİSİNİN UYGULAMALARI**

Alkalinite ile ilgili bilgiler, çevre mühendisliği uygulamalarında çeşitli şekillerde kullanılırlar. İçme ve atık suların kimyasal pıhtılaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler, su ile reaksiyona girerek çözünmeyen hidroksit çökeleklerini oluştururlar. Açığa çıkan hidrojen iyonu, suyun alkalinitesi ile tepkimeye girer. Alkalinite, kireç ve soda-kireç yöntemleri ile suların yumuşatılması işlemlerinde gerekli kimyasal madde miktarlarının hesabında önemlidir. Alkalinite, korozyon kontrolünde önemli bir parametredir. Alkalinite, ölçümleri atıksuların ve çamurların tamponlama kapasitelerinin değerlendirilmesinde kullanılır.

## **C. REAKTİFLER**

**Metiloranj İndikatör Çözeltisi:** 0.05 g metiloranj 100 ml damıtık suda çözülür.

**Fenolftalein İndikatör Çözeltisi:** 1 g fenolftalein 100 ml % 98'lik Etil alkolde ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) çözülür. Üzerine 100 ml damıtık su ilave edilir. 0.02 N NaOH ile hafif pembe renk görünene kadar titre edilir.

**Standard 0.02 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Çözeltisi:** 56,3 ml d. $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1.84 \text{ g/cm}^3$ ) alınıp yaklaşık 700 ml saf suya yavaş yavaş ve bir bagetle karıştırılarak ilave edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra saf suyla 1000 ml'ye tamamlanır.

## **D. DENEYİN YÜRÜTÜLÜŞÜ**

1. 100 ml numune erlene alınır. 3–4 damla fenolftalein çözeltisi konur. Eğer renk pembe oluyorsa renk gidinceye kadar 0.02 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile titre edilir. Asit miktarı kaydedilir. (P, Fenolftalein Alkalinitesi) Pempe renk oluşmamış ise, suyun  $\text{pH}'ı$  8.3'den küçüktür ve hidraosit+karbonat alkalinitesi sıfırdır.
2. Aynı numuneye 3-4 damla metiloranj damlatılarak tekrar 0.02 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile soğan kırmızısına yakın bir renk oluşuncaya kadar titrasyona devam edilir ve sarfedilen asit miktarı kaydedilir. (M, Metiloranj Alkalinitesi)
3. Toplam Alkalinite hesabı için,  $T = P + M$  toplamı alınır.

### Hesaplamalar:

**Fenolftaleyn Alkalinitesi: P** (mg/L CaCO<sub>3</sub>) = A.N.50000 / mL numune

A: Birinci dönüm noktası sonuna (fenolftalein) kadar sarf edilen toplam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı,  
ml N= Sülfirik asit çözeltisinin normalitesi.

V= Numune Hacmi, ml

**Toplam Alkalinite Hesabı:** Toplam Alkalinite, mg/l CaCO<sub>3</sub> eşdeğeri olarak aşağıdaki formülden hesaplanır:

Toplam Alkalinite (T=M+P) (mg/L CaCO<sub>3</sub>) = A.N.50000 / mL numune

A: İkinci dönüm noktası sonuna (fenolftalein + metiloranj) kadar sarf edilen toplam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı, ml

N= Sülfirik asit çözeltisinin normalitesi. V= Numune Hacmi, ml

### E. Alkaliniteye Katkıda Bulunan Temel İyon Türlerinin Titrasyon Sarfiyatlarından Hesaplanması

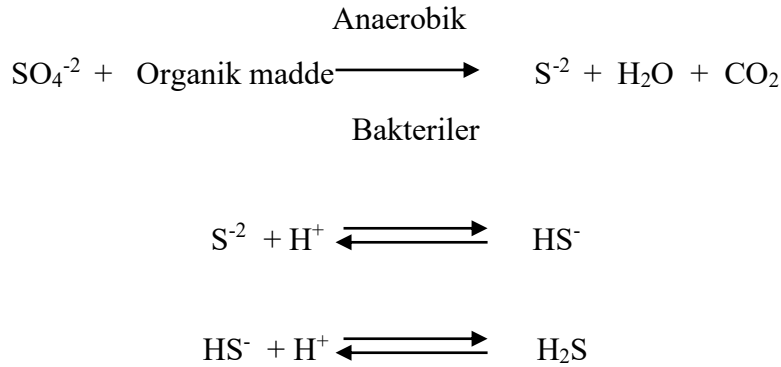
SARFIYAT	OH <sup>-</sup> ALKALİNİTESİ	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> ALKALİNİTESİ	HCO <sub>3</sub> <sup>=</sup> ALKALİNİTESİ
P = 0	0	0	T
P < T/2	0	2P	T-2P
P = T/2	0	2P	0
P > T/2	2P-T	2(T-P)	0
P = T	T	0	0

# Sülfat Tayini

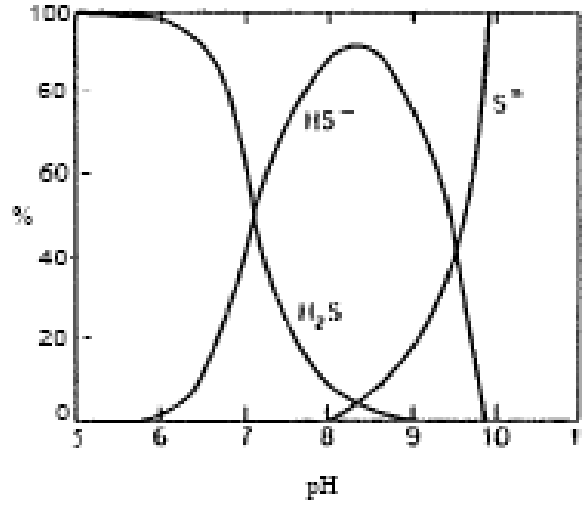
## Genel Bilgiler

Kükürt kısmen bazı organik maddelerin yapısına girebilen, onun dışında doğal dolanımında en çok anorganik halde yer alan bir elementtir. Evsel su kaynaklarındaki sülfat miktarı, yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu insanlar üstündeki müshil etkisinden dolayı çok önemlidir. Bu yüzden insan kullanımını göz önünde tutarak sulara üst limit değeri olarak 250 mg/L tavsiye edilmektedir. Evsel ve endüstriyel su kaynaklarındaki sülfat, kazan ve ısıtıcılarda sert kabuklar oluşturma eğiliminden dolayı önemlidir.

Kükürt sulara az miktarda  $S^{2-}$  (sülfür) ve genelde  $SO_4^{2-}$  (sülfat) halinde bulunur.  $SO_4^{2-}$  özellikle anaerobik ayrışma sonunda önce  $S^{2-}$ 'e indirgenir ve daha sonra kötü kokulu ve zehirli bir gaz olan  $H_2S$ 'e dönüşür. Aynı zamanda suda çözülmüş halde de bulunan  $H_2S$  gazı, aşağıdaki denge reaksiyonu uyarınca suyun pH'sını düşüreğinden, tam dolu akmayan beton kanalizasyon borularında korozyona neden olur.



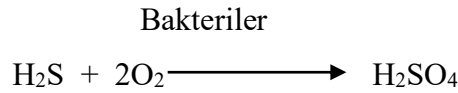
Organik madde bakımından zengin bir ortamda oksijen ve nitrat bulunmuyorsa anaerobik bakteriler yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi  $SO_4^{2-}$  iyonunu biyolojik oksidasyonla parçalayarak oksijeninden (elektron alıcısı olarak) yararlanırlar. Bu sırada kükürt de sülfür haline indirgenir. Oluşan sülfür sudaki protonlarla bir denge reaksiyonu olan ikinci tersinir reaksiyonu meydana getirirler. Bu denge reaksiyonunda iyonlaşma sabiti  $10^{-8}$  mertebesinde çok küçük bir sayıdır. Ancak denge pH'a çok bağlı olup,  $H_2S$ ,  $HS^-$  ve  $S^{2-}$  arasındaki ilişki Şekil 1'de gösterilmiştir.



**Şekil 1:** Suda  $10^{-3}$  M çözeltide  $H_2S$ 'in iyonlaşma dengesi üzerinde pH'nın etkisi.

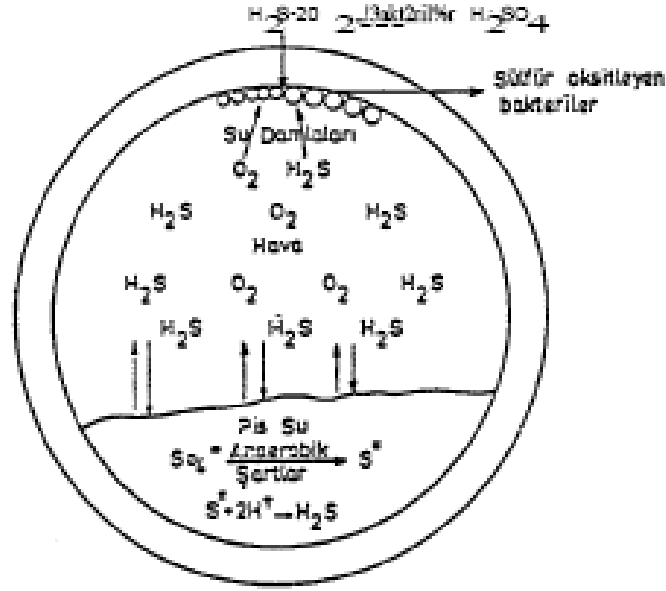
Buna göre bazik şartlarda bol bulunan  $S^{2-}$  nötral şartlarda  $HS^-$ 'in hakim olmasının yanısıra, asidik şartlarda su ortamındaki sülfürün tamamı  $H_2S$  gazı olarak ortamdan uzaklaşır. Zehirli olan  $H_2S$  gazı çıkışı kötü kokulu ortamların meydana gelmesine yol açar.

*Kanalizasyon borularında korozyon:* Bataklık alanlarda, aşırı beslenmiş (ötrofiye) göl ve körfezlerde, durgun nehirlerde özellikle sıcak mevsimlerde  $H_2S$  çıkışı gözlenir. Bu durum yarı dolu akan kanalizasyon borularında da meydana gelir. Borunun su bulunmayan kısmında yoğunlaşan, su buharında çözünen  $H_2S$ , kükürt oksitleyen aerobik bazı bakteriler tarafından yukarıdaki reaksiyonların tersine:



halinde sülfürik asite dönüşür. Bu ise şiddetli bir asit olan  $H_2SO_4$ 'ün beton borularını etkileyip, borunun içten tahrip olmasına sebep olur. Buna "*korozyon*" denir ve boruların incelmeye yol açar. Bu reaksiyon ve oluşan korozyon bölgesi Şekil 2'de gösterilmiştir. Korozyon bölgesinin özellikle en üst kısımda oluşu sülfürü oksitleyen bakterilerin (*Thiobacillus*) en çok burada yerleşme imkanı bulmaları dolayısıyladır. Çünkü atıksu akımı ile bakteri kolonilerinin en az sürüklenme ve yıkanma olasılığı, bu üst kısımda mevcuttur. Bu olaya "**Taç korozyonu**" adı verilir.



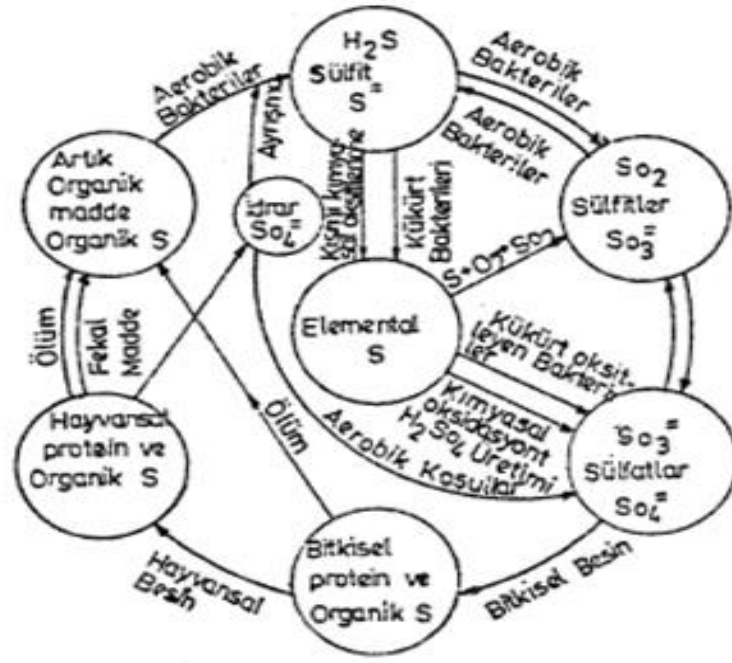


**Şekil 2:** Atıksu kanallarında H<sub>2</sub>S oluşumu ve H<sub>2</sub>S'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oksidasyonundan oluşan taş korozyonu

*Kükürt çevrimi:* Yukarıda verilen örnekten de anlaşılacağı üzere, kükürt ister organik dolanım ile olsun, isterse organik kükürt bileşikleri ile an organik formlar arasında olsun, kapalı bir dolanıma sahiptir. Bitkisel organizmaya assimilatif veya dissimilatif olarak girebilir. Şekil 3'te kükürt dolanımı şematik olarak verilmiştir.

Bitkisel özümleme sonucunda eğer kükürtlü aminoasitler olan cysteine, methionine vb. gibi organik maddeler organizmada üretilip depolanıyorsa, bu assimilatif bir prosestir. Aksi halde, kükürt hücre dışında elementel halde de depolanabilir. Assimilatif olarak üretilen kükürtlü proteinler hayvansal maddeye beslenme yoluyla geçip, methionine-cysteine metabolizmasına girerler.

Organik kükürt bileşenlerinin aerobik metabolizmaya girmesi sonucu kükürdün büyük bir kısmı sülfata dönüşür. Sülfatın canlı bünyesindeki rolü bazı zehirlilik unsurlarını, örneğin fenolü sülfat halinde bağlayıp uzaklaştırmasıdır. Bünyeden kükürdün fazlası çoğunlukla idrar içinde ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olarak atılır. Bir günde bir insanın idrar yoluyla attığı toplam kükürt ortalama 1 gr/nüfus-gün civarındadır. Evsel atıksularla atılan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> miktarı, kanal borularında korozyon ihtimali açısından olduğu kadar atıksu arıtma tesisleri planlaması açısından da önemli bir husustur.



Şekil 3:Kükürt Çevrimi

### Sülfat Tayininin Gerekli Olmasının Nedenleri

- 1)Doğal suların sülfat içerikleri bunların içme ve endüstri suyu temini için uygun olup olmadıklarını belirlemede önemlidir.
- 2)Atıksulardaki  $SO_4^{=}$  içeriği  $SO_4^{=}$  ın  $H_2S$  e dönüşmesi nedeniyle ortaya çıkacak problemin büyüklüğünü belirleme açısından önemlidir.
- 3)Çamurların ve endüstriyel atıkların anaerobik çürütülmesinde  $SO_4^{=}$ lar  $H_2S$ 'e indirgenir ve metan ve amonyakla birlikte açığa çıkar. Eğer çıkan biyogaz, enerji elde etmek üzere kullanılıyor ise, hidrojen sülfür içeriğinin belli bir değeri aşmaması arzu edilir. Çürütme ünitelerine beslenen çamurun veya artığın sülfat içeriği üretilen gazda açığa çıkacak  $S^{=}$  içeriğini belirlemede kullanılır. Bu bilgidен yararlanarak, proje mühendisi hidrojen sülfürü uzaklaştırmak için gerekli önlemleri alır ve gerekli üniteleri tesise ilave eder.

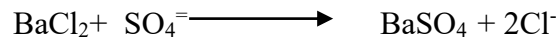
Organik bileşiklerin çoğu kükürdü sülfatlar, sülfonatlar veya sülfidler halinde içermektedir. İçme sularında bu bileşiklerin aşırı bulunması ( $NaSO_4$ - $MgSO_4$ ) katalitik etkiye sahip olduğundan istenmez. Atıksularda ise aerobik arıtım esnasında, tam kullanma veya dissimilasyon, organik bağlı kükürdün, sülfat iyonu halinde açığa çıkmasına neden olur.

### Sülfat Ölçüm Yöntemleri

Suda sülfat iyonlarının ölçümü çeşitli yöntemlerle yapılır. **İyon kromatografisi, 0,1 mg/L gibi düşük değerleri dahi ölçebilmesiyle sülfat tayininde en iyi metotlardan birisidir.** Diğer yöntemler numuneye fazla miktarda baryum klorür ekleyerek çözünmeyen baryum sülfat

(BaSO<sub>4</sub>) oluşturulması esasına dayanır. Aralarındaki temel fark oluşan baryum sülfatın değerini belirlemede ortaya çıkmaktadır. **Gravimetrik yöntemde oluşan çökelek tartılır. Türbidimetrik yöntem ise oluşan çökeleğin ışık huzmesine yaptığı girişimin ölçülmesi esasına dayanır.** Metilen mavisi yönteminde ise kalan baryum kolorimetrik yöntemle belirlenir. *Ölçüm yöntemlerinin seçimi ölçümün hangi amaçla yapıldığına ve numunedeki sülfat konsantrasyonuna bağlıdır.* Baryum sülfat oluşumuna dayalı bu üç yöntem aşağıda anlatılmıştır.

*1.Gravimetrik yöntem* :Bu yöntem 10 mg/L den daha yüksek sülfat konsantrasyonları için, oldukça hassas bir yöntem olarak tavsiye edilmektedir. Yöntemin esası sudaki sülfat iyonlarının, Ba<sup>+2</sup> ilavesi ile çok zayıf çözünen bir bileşik olan baryum sülfat oluşturmasıdır.



Bu reaksiyon hidroklorik asit ile asitlendirilmiş ve kaynama noktasına yakın sıcaklığa kadar ısıtılmış suya, aşırı baryum klorür ilavesi ile gerçekleştirilir. Numune soğutulduktan sonra uygun bir filtreden süzülüp, üstte kalan baryum sülfat (BaSO<sub>4</sub>) çökeleği tartılırsa, sülfat, gravimetrik olarak tayin edilebilir. Numuneler BaCO<sub>3</sub>'ün çökmesini önlemek üzere asitlendirilir. Böylece tüm Ba<sup>+2</sup>'nin, sülfat iyonları ile birleşmesi sağlanır. Baryum sülfat kolloidal halde suda dağıldığı için bu kolloidal formu, BaSO<sub>4</sub> kristalleri haline dönüştürülüp çöktürmek üzere numuneye baryum klorür çökeltisi eklendikten sonra, kaynama sıcaklığında bir kaç saat tutulur. Çökelen kısım kurutulup tartılarak sülfat hesaplanır. Bu yöntem uzun ve zahmetli olmakla birlikte gayet duyarlıdır.

*2.Türbidimetrik yöntemi*: İkinci sülfat tayin yöntemi yukarıdaki esaslara göre oluşturulan baryum sülfatın tamamını kolloidal halde tutup, numunenin bulanıklığını ölçmek suretiyle yapılır. Çok kısa sürede ve kolayca yapılabilen bu tayin “Türbidimetrik yöntem” olarak nitelendirilir. Baryum sülfatın tamamını kolloidal halde tutabilmek için HCl - NaCl karışımı ile gliserin eklenir. Böylece çökeltme yavaşlatılır. Bu yöntem çok duyarlı olmamakla beraber süratli analizlemeye daha elverişlidir.

*3.Otomatik Metiltimol mavisi*:Sülfat analizi yapılmasının gerekli olduğu anlarda otomatik tayin metodu çok avantajlıdır. Bu metotta, kimyasalların otomatik olarak eklendiği ve akım sayesinde numune ile karıştığı sürekli-akışlı aletler kullanılır. Kimyasal reaksiyon için gerekli sürenin geçmesiyle numune renk veya burada olduğu gibi bulanıklığın ölçüldüğü hücreye girer ve tayin yapılır. Bu metodun sülfat tayini için uygulanmasında önce düşük pH'da baryum klorür, baryum sülfat çökelekleri oluşturmak üzere otomatik olarak eklenir. Daha sonra pH 10'a çıkarılır. Metiltimol mavisi eklenip fazla baryum ile reaksiyona girerek mavi şelat oluşturması sağlanır. Kompleks oluşturmayan ve kalan Metiltimol mavisi otomatik olarak kolayca ölçülebilen gri bir

renk oluşturur. Orjinal numunedeki sülfat miktarı elde edilen bu rengin şiddeti ile orantılıdır. Elbette, alet standart sülfat çözeltileri ile kalibre edilmeli, kimyasalların eklenmesi tam ve iyi olmalı ve girişime yol açabilecek maddeler bulunmamalıdır.

### Deneyin Yapılışı

1. Atık su örneği (100 mL) alınır.
2. 6N HCl'den(1mL) eklenir, ağzı saat camı ile kapatılır ve su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır.
3. Hazırlanan %10'luk BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kaynama noktasına kadar ısıtılır.
4. Sıcak Baryum Klorür çözeltisinden (10 mL) alınır ve sıcak örnek çözeltisi üzerine damla damla karıştırılarak tamamı eklenir.
5. Beherin ağzı saat camı ile kapatılıp su banyosunda bekletilir. (Örnek çözeltisinin beyaz bulanık renk alması, Baryum Sülfat çökeleğinin oluştuğunu gösterir.)
- 6 Çökelek üzerindeki berrak sıvıya 1-2 damla Baryum Klorür çözeltisi daha eklenip kontrol denemesi yapılır. Çökme tam değil ise 5ml daha Baryum Klorür çözeltisi eklenip karıştırılır. Çökme tam ise (1-2mL)Baryum Klorür çözeltisinin aşırısı eklenir.
- 7.Çözelti üzeri saat camı ile kapatılarak sıcak ortamda 1 saat dinlendirilir. (24 saat dinlendirilmesi daha doğru olacaktır.)
8. Elde edilen beyaz renkli çökelek,Süzme aparatına önceden tartımı alınmış(şartlandırılmış) filtre kâğıdı yerleştirilerek süzülür. Bunun için önce üstteki berrak sıvı aktarılır,ardından sıcak su ile birkaç kez çökelek yıkanarak aktarılır. Böylece Örnek kaybı yapılmamış olur.
9. Filtre kağıdı 100-105°C'de 1 saatısıtılır. Ardından Desikatörde soğutulur ve **tartılır (Baryum Sülfat)**.

**NOT: Tüm deneylerde olduğu gibi mümkünse en az üç örnek ile çalışılarak ortalamanın alınması önerilir.**

### Hesap

$MA_{SO_4} = (\text{Filtre kağıdı Son tartım (g)} - \text{Filtre kağıdı Son tartım(g)}) \times 1000$

$SO_4 \text{ (mg/L)} = \text{-----} \times \text{-----}$

$MA_{BaSO_4} = \frac{\text{Alınan Örnek hacmi (mL)}}{1000}$

## Deney Notları

Baryum sülfat, oda sıcaklığında 100 gram suda 0,3–0,4 mg dolayında çözünür. Çözünürlük mineral asitlerle önemli olarak artar. **Çöktürmenin asitli ortamda yapılması gerekir. Çünkü  $Ba^{+2}$  iyonları nötral veya bazik ortamda  $PO_4^{-3}$ ,  $CO_3^{-2}$  veya  $OH^-$  iyonları ile çökelti verir. Bu nedenle çöktürmenin zayıf asitli ortamda, yaklaşık 0,05N derişimde yapılması ve asidin aşırısının eklenmemesi gerekir. Zayıf asitli ortamda çöktürmenin yapılması ile iri taneli çökeleğin elde edilmesi sağlanmış olur.**

Çöktürme ortamına eklenen baryum klorürün biraz aşırısı, ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğü önemli ölçüde azaltır.

Dinlendirme sırasında;

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$  dengesi sürdüğü için küçük  $BaSO_4$  tanecikleri çözünerek çözeltiye geçerken, çözeltideki iyonlar yeni tanecikler oluşturmak yerine önceden oluşmuş taneler üzerinde toplanarak, iri taneli kolay süzülebilir çökeleğin oluşmasını sağlar. Küçük  $BaSO_4$  taneciklerinin çözünmesi sırasında hapsedilmiş olan yabancı iyonlar da çözeltiye geçeceğinden çökeleğin saflığının artmasına katkıda bulunur.

Baryum sülfatın ortamda bulunan yabancı iyonları beraberinde sürüklenme eğilimi yüksek olduğundan saf bir çökeleğin elde edilmesi pratik olarak mümkün değildir. Bunun neden olduğu hata birlikte sürüklenen iyonların türüne göre değişir ve bu yöntemle sülfat tayini artı veya eksi yönde mutlaka hata olasılığı taşır.

Yabancı iyonlardan örneğin; klorür, nitrat ve klorat, baryum tuzları olarak baryum sülfat ile birlikte çöker. Bu durum gerçek değerden daha yüksek bir sonucun bulunmasına neden olur.

Baryum klorürün çözeltiye çok yavaş karıştırılarak eklenmesiyle klorürün baryum sülfat ile birlikte çökmesi önlenemez, nitrat ve kloratın birlikte çökmesi ise önlenemez. Bu nedenle bu iyonların ortamda bulunmaması veya varsa HCl ile kaynatılarak uzaklaştırılması gerekir.