

154937

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRIKKALE YÖRESİ KIZILIRMAK KİRLİLİK ARAŞTIRMASI, FLORÜR
TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRMESİ

NURAN ERDURAN

ŞUBAT 2004

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

Yrd. Doç. Dr. Ayla DEMİRCİ

Yrd. Doç. Dr. İlhami TÜZÜN

ÖZET

KIRIKKALE YÖRESİ KIZILIRMAK KİRLİLİK ARAŞTIRMASI, FLORÜR TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRMESİ

ERDURAN, Nuran

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

Şubat 2004, 82 sayfa

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, nehir suyu analiz sonuçları verildi. İkinci bölüm, yeni bir alumina kullanılarak yüzey suyundan florürün zenginleştirilmesi ve florürün giderilmesi çalışmalarını içermektedir. İlk kısımda Kızılırmak Nehri'nden Kapulukaya baraj çıkışı, Rafineri köprü ve Yahşıhan olmak üzere üç örnekleme noktasından 6 ay boyunca aylık periyotlarla su örnekleri alındı. Örnekler, Ocak-Nisan ayları arasında aylık, Mayıs-Haziran ayları arasında iki haftada bir alınmıştır. Çalışma süresince çözünmüş oksijen, pH, toplam organik karbon, kalsiyum, magnezyum, klorür, fosfat, sülfat, nitrat, amonyum, florür, buharlaştırma kalıntısı, iletkenlik, UV ve demir olmak üzere 15 parametre seçildi ve tayinleri yapıldı.

Bu parametrelerden kalsiyum, magnezyum, klorür, sülfat, buharlaştırma kalıntısı tayinleri TS 266'ya⁽³¹⁾ göre, toplam organik karbon, fosfat, demir ve UV

tainleri spektrometrik yöntemle, çözülmüş oksijen, pH, iletkenlik değerleri, florür, nitrat, amonyum farklı elektrokimyasal metotlar kullanılarak belirlenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde ilk olarak sudaki florür zenginleştirilmesi için bir çalışma yapıldı ve florürün potansiyometrik tayini mümkün hale getirildi.

İkinci olarak özel bir yöntemle hazırlanmış α -alumina, yüzey suyundan florürün giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Sonuçlar Kızılırmak Nehri'nde kirliliğin yüksek seviyede olduğunu göstermektedir. Daha da önemlisi Kırıkkale içme suyu yeterince temiz değildir.

Florür seviyesinin zaman zaman 5–6 ppm'e kadar yükseldiği gözlemlendi. Bu çalışmada önerilen metot yüzey suyunda florür giderilmesini sağlamıştır. Ca(OH)_2 çözeltisi yüzey suyundan florürü yaklaşık % 90 oranında gidermiştir.

α -Alumina kolon ile florür zenginleştirilmesi başarıyla gerçekleştirildi. %100'e kadar adsorpsiyona ulaşıldı, ancak uygun deney şartlarında adsorbe olan madde yaklaşık %60 oranında geri alınabildi.

Anahtar Kelimeler: Su analizleri, su kirliliği, florür, florür zenginleştirilmesi, florür giderilmesi, iyon seçici elektrotlar

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF THE POLLUTION LEVEL IN RIVER KIZILIRMAK IN THE VICINITY OF KIRIKKALE AND THE ENRICHMENT AND THE DETERMINATION OF FLUORIDE IN WATER

ERDURAN, Nuran

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

February 2004, 82 pages

The whole study is given in two parts. In the first part the results of analysis of river water have been given. The second part covers the studies on the enrichment of fluoride from surface water using a new alumina column for potentiometric determination and the removal of water from polluted water.

From three sampling points of Kızılırmak namely, the exit of Kapulukaya Dam, The Refinery Bridge and Yahşıhan, water samples were taken monthly between January and April and fortnightly between May and June 2001 for a period of six months. Fifteen parameters were measured: dissolved oxygen, pH, total organic carbon, calcium, magnesium, chloride, phosphate, sulphate, nitrite, nitrate, ammonium, fluoride, iron, UV absorbance, total residue, conductivity.

Calcium, magnesium, chloride, sulphate, total residue were determined according to TS 266 while dissolved oxygen, pH, conductivity, nitrate, ammonium, chloride, fluoride were determined using various electrochemical methods.

In the second part of this thesis some work was carried out, at first, for the enrichment of fluoride in water to a level which makes its potentiometric determination possible. Second, α -alumina which was prepared in a special way, was applied to the removal of fluoride from surface water.

The results show that the pollution in Kızılırmak is at a very high level. The more important than that is the drinking water of Kırıkkale city is not clean enough. Fluoride level sometimes went as high as 5-6 ppm. For the removal of fluoride from surface water the proposed method in this thesis is promising. Ca(OH)_2 solution removes fluoride from surface water about 90 percent.

The preconcentration of fluoride by means of α -alumina column is quite successful. Up to 100 % adsorption was achieved while the removal of adsorbed material remained at about 60 % under the experimental conditions.

Key Words: Water analysis, water pollution, fluoride, fluoride determination, fluoride enrichment, fluoride removal, ion selective electrodes.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması ve çalışmalarım sırasında hiçbir yardımını esirgmeden destek olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER'e, çalışmalarım esnasında pek çok konuda yardımını gördüğüm sayın Yrd. Doç. Dr. Ayla DEMİRCİ'ye, büyük destekleri ve yardımları için Araş. Gör. Murat GÖKGÖZ'e ve özellikle grafik çizimleri sırasında çok yardımını gördüğüm Araş. Gör. Metin ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca büyük desteklerinden ve fedakarlıklarından dolayı eşime ve çocuklarıma çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Su Kirliliği ve Tanımı	2
1.2. Su Ortamlarının Kirlenme Nedenleri	3
1.3. Su Kirliliği ve Çevreye Etkisi	6
1.4. Florürün Sağlığa Etkileri	16
1.5. Yüzey Suyu Analizleri	18
1.6. Florür Tayin Yöntemleri ve Zenginleştirme	18
1.6.1. Kromatografik Yöntemler	19
1.6.2. Spektroskopik Yöntemler	24
1.6.3. Elektroanalitik Yöntemler	25
1.7. Florür Giderilmesi	28
1.7.1. Adsorpsiyon Yöntemi	28
1.7.2. Elektrokimyasal Yöntem	31
1.8. Çalışmanın Amacı	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	34

2.1.1. Cihazlar	34
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
2.2. Yöntem	37
2.2.1. Kızılırmak Nehrin'de Yapılan Tayinler	38
2.2.1.1. Türk Standartlarına göre Yapılan Tayinler	38
2.2.1.1.1. Kalsiyum	38
2.2.1.1.2. Magnezyum	38
2.2.1.1.3. Klorür	38
2.2.1.1.4. Sülfat	38
2.2.1.1.5. Buharlaştırma Kalıntısı (BKM)	39
2.2.1.2. TS 266 Dışında Yapılan Tayinler	39
2.2.1.2.1. Çözünmüş Oksijen (DO)	39
2.2.1.2.2. pH	39
2.2.1.2.3. İletkenlik	40
2.2.1.2.4. UV Değeri	40
2.2.1.2.5. Toplam Organik Karbon (TOC)	40
2.2.1.2.6. Fosfat	40
2.2.1.2.7. Demir	41
2.2.1.3. İyon Seçici Elektrotlar (ISE) ile Yapılan Tayinler	42
2.2.1.3.1. Amonyum	42
2.2.1.3.2. Nitrat	43
2.2.1.3.3. Klorür	44
2.2.1.3.4. Florür ve Alumina ile Zenginleştirme	45
2.2.2. Florür Giderilmesi Çalışmaları	50
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	53

3.1. Kızılırmak Nehir Suyu Analiz Sonuçları	53
3.1.1. Kalsiyum	56
3.1.2. Magnezyum	56
3.1.3. Klorür	57
3.1.4. Sülfat	58
3.1.5. Buharlaştırma Kalıntısı (BKM)	59
3.1.6. Çözünmüş Oksijen (DO)	60
3.1.7. pH	61
3.1.8. İletkenlik	62
3.1.9. UV Değeri	63
3.1.10. Toplam Organik Karbon (TOC)	63
3.1.11. Fosfat	64
3.1.12. Demir	65
3.2. ISE'lar ile Yapılan Analiz Sonuçları	65
3.2.1. Amonyum	65
3.2.2. Nitrat	66
3.2.3. Florür ve Alumina ile Zenginleştirme	67
3.3. Kırıkkale İçme Suyu Analizleri	69
3.4. Florür Giderilmesi	69
4. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	72
EKLER	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Aerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi	8
1.2. Anaerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi	9
1.3. Karbondioksit ve sertliğe neden olan çözünür bileşiklerin kaynağı	13
2.1. Sülfat kalibrasyon eğrisi	40
2.2. Fosfat kalibrasyon eğrisi	42
2.3. Demir kalibrasyon eğrisi	43
2.4. Amonyum kalibrasyon eğrisi	44
2.5. Nitrat kalibrasyon eğrisi	45
2.6. Klorür kalibrasyon eğrisi	46
2.7. Florür kalibrasyon eğrisi	47
2.8. TISAB-NaCl karşılaştırmalı kalibrasyon eğrisi	50
2.9. Florür giderilmesi için florür kalibrasyon eğrisi	51
2.10. Kalsiyum hidroksitle florür derişiminin değişimi	52
3.1. Kalsiyum miktarının aylara göre değişimi	56
3.2. Magnezyum aylara göre değişimi	57
3.3. Klorür miktarının aylara göre değişimi	58
3.4. Sülfat miktarının aylara göre değişimi	59
3.5. Buharlaştırma kalıntısı (BKM) miktarının aylara göre değişimi	60
3.6. Çözünmüş oksijen (DO) miktarının aylara göre değişimi	61
3.7. pH değerinin aylara göre değişimi	62
3.8. İletkenlik değerinin aylara göre değişimi	63
3.9. Toplam organik karbon (TOC) miktarının aylara göre değişimi	64

3.10. Fosfat miktarının aylara göre değişimi	65
3.11. Amonyum miktarının aylara göre değişimi	66
3.12. Nitrat miktarının aylara göre değişimi	67
3.13. Florür miktarının aylara göre değişimi	68



ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. Yüzey Sularının Fiziksel, Kimyasal ve Bakteriyolojik Kirletici Ögeleri ve Kirletici Kaynakları	5
1.2. Suların Sertlik Sınıflandırılması	12
2.1. Alüminanın Özellikleri	
2.2. Alümina Kolonda Tutunmanın pH ile Değişimi	48
2.3. Alümina Kolonda Tutunmanın Süzüntü Hacmi ile Değişimi	49
2.4. Geri Alınabilirlik Çalışmaları	49
2.5. TISAB-NaCl İyon Şiddeti Ayarlayıcı Değerlerin Karşılaştırılması	50
2.6. Kalsiyum Hidroksitle Florür Giderilmesi Çalışmaları	51
3.1. Kızılırmak Nehrinin Belirlenen Örnekleme Noktalarından alınan Su	
Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	54
3.2. Kızılırmak Nehri'nin Belirlenen Örnekleme Noktalarından alınan Su	
Örneklerine Ait Minimum, Maksimum ve Ortalama Değerleri	55
3.3. Kırıkkale İçme Suyu Analiz Sonuçları	55
Ek1. İçme Suyu Standartları	78
Ek2. Örnek Saklama Yöntemleri	80
Ek3. Oksijenin Sıcaklığa Bağlı Olarak Çözünürlüğü	81
Ek4. Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	82

1. GİRİŞ

Su, yalnız insanlar için değil, aynı zamanda doğanın tüm ekosistemleri için yaşamın temelidir. Bundan dolayı, akılcı ve etkin bir yöntem ile ulaşılabilecek temel ekonomik ve çevresel hedef, Türkiye'nin içme suyu kaynaklarının sürdürülebilir kalkınmasının sağlanmasıdır. Bir su kalite stratejisinin belirlenmesi ve uygulanması, su kaynak yönetiminin en önemli unsurudur. Su kalitesi planlama ve yönetiminin başlıca iki hedefi vardır. Bunlardan birincisi insan faaliyetlerinden doğan su ile taşınabilir atıkların giderilmesi, ikincisi ise çok yönlü kullanımlar için nitelik ve nicelik bakımından yeterli suyun sağlanması, korunması ve geliştirilmesidir. Bir ülkedeki yaşam düzeyi ve endüstriyel gelişme diğer etkenlerin yanısıra büyük ölçüde su kaynaklarının varlığına, bunların geliştirilmesi ve kullanımına, diğer bir deyişle planlama ve yönetimindeki başarıya bağlıdır.

Yeryüzünün en çok kullanılan bileşiği olan su, yaşamakta olan organizmaların yapısında yer almaktan tarımsal ve endüstriyel amaçlı kullanımlara, uygarlığın doğal sonucu olarak ortaya çıkan atıkların taşınması ve özümlemesinde gösterdiği önemli güce kadar bir çok amaca hizmet eder. Suyun insanların ekonomik düzeyini ve yaşam koşullarını yükseltmek amacına hizmet eden bütün bu kullanım alanları “ faydalı kullanım” olarak ifade edilir. Bu faydalı kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

- İçme ve evsel kullanma suyu
- Endüstriyel amaçlı su (soğutma suyu da dahil)
- Tarımsal sulama suyu
- Rekreasyon amaçlı su (yüzme, piknik, gezinti v.s.)

- Su gücü ve denizcilik
- Taşınma, yayılma ve atıkların özümlemesi

Su kaynaklarından etkin bir şekilde yararlanılabilmesi için kaynakların kullanım alanlarının önceden hazırlanmış bir havza planına uygun olarak bilinmesi gerekir. Ülkemizin özellikle tatlı su kaynaklarının kısıtlı oluşu ve artan su ihtiyaçları nedeniyle bu kaynakların en ekonomik biçimde kullanılmaları esastır. Kaynakların mevcut su kalitesinin kullanım alanları için gerekli kalite kriterlerine uygunluğu sağlanmalıdır ⁽¹⁾.

1.1. Su kirliliği ve Tanımı

Su, canlı yaşamı için en önemli unsurlardan biridir. İçme sularının; insan sağlığı açısından zararlı olan miktarlardaki kimyasal maddelerden ve mikroorganizmalardan arınmış olması, tat, koku alma ve görme duyularına hoş gelmesi arzu edilmektedir. Yeryüzünde açıkta akan veya birikmiş halde duran, her türlü kirlenmeye açık yüzey sularının içme ve kullanma amacıyla tüketime sunulmadan önce sağlıklı hale getirilmesi gerekmektedir.

Yüzey suları; hızlı nüfus artışları, hızlı kentleşme ve sanayileşme sonucu atıkların arıtılmadan su kaynaklarına verilmesi, kişi başına tüketilen suyun artması, tarımda kullanılan gübre ve ilaç kalıntılarını içeren sulamadan dönen suların su kaynaklarına karışması sonucunda kirlenmektedir. “ Mutajen etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı etkileyen veya engelleyen, ekolojik dengeleri bozan kalite değişimi su kirliliği olarak tanımlanır”⁽¹⁾.

Başka bir kaynakta su kirliliği, “insan etkileri sonucunda, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekolojik dengeleri bozan kalite değişimleri olarak tanımlanır”⁽²⁾.

Su kirliliği, “su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması⁽³⁾” şeklinde de tanımlanmaktadır.

Genel olarak su kirliliği denilince “suyun kullanım amacını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması anlaşılmaktadır.”

1.2. Su Ortamlarının Kirlenme Nedenleri

Alıcı su ortamlarında evsel, endüstriyel, tarımsal ve benzer kaynaklardan dolayı kirlenmeye neden olan faktörler aşağıda verilmiştir:

- Bakteriyolojik atıklar (insan ve hayvanların idrar, dışkı ve kalıntıları)
- Organik atıklar
- Aşırı üretim artışına neden olan besleyici maddelerin limit değerlerin üzerinde boşaltımı
- Radyoaktif atıklar
- Anorganikler (metaller)
- Çamur, çöp ve harfiyat artıklarının boşaltımı

Yüksek kaliteli ve güvenilir içme suyu temini için su kaynakları, çeşitli bakteriler ve parazitler içeren insan ve hayvan dışkılarından dolayı oluşan kirleticilerden korunmalıdır. İçme sularında toksik kimyasalların neden olduğu sağlık riski, mikrobiyolojik kirlenmeden farklıdır. Kimyasal kirleticiler genelde kalıcı ve yaygın etkilerine rağmen mikrobiyolojik kirleticilerden sonra gelir. Bakteriyolojik kirlenmeye maruz kalan bir kaynaktan su sağlandığı zaman kimyasal standartlar ikinci derece önemlidir. Kimyasal bileşenlerin en önemlileri, sürekli artan toksik etkilere neden olan ağır metaller ve kanserojen maddelerdir.

İçme suyunda doğal olarak bulunan radyoaktif maddelerin varlığı ile ortaya çıkan sağlık riskleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Sağlık açısından risk tespit edildiği zaman alternatif kaynakların olabilirliği, acil ve uygun çözüm yolları araştırılmalıdır.

Suyun kalitesinin sağlıklı olarak belirlenmesinde;

- Amaca uygun ve doğru örnekleme noktalarının seçimi
- Analizlerin laboratuvarda sağlıklı ve doğru olarak yapılması
- Laboratuvarlardan gelen sonuçların amaca uygun şekilde dünya ve ülke standartlarına göre değerlendirilmesi gerekir.

Suların içilebilirliğinin bir ölçütü olarak kullanılmakta olan fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerin sayısal olarak kalite analizleri ile belirlenmesi gerekir.

Yüzey sularının kalitesini etkileyen unsurlar ve kirletici kaynaklar Çizelge 1.1’de verilmiştir⁽¹⁾.

Çizelge 1.1. Yüzey Sularının Fiziksel, Kimyasal ve Bakteriyolojik Kirletici Öğeleri ve Kirletici Kaynakları

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
PARAMETRE	KİRLETİCİ KAYNAKLAR
Renk	Evsel ve Endüstriyel Atıklar
Tat ve Koku	Çürümüş Organik Maddeler, End. Atıklar
Sıcaklık	Evsel ve Endüstriyel Atıklar
Katı Maddeler	Evsel Sular, Evsel ve Endüstriyel Atıklar
KİMYASAL ÖZELLİKLER	
1. ORGANİK MADDELER	
Proteinler	Evsel ve Ticari Atıklar
Karbonhidratlar	Evsel ve Ticari Atıklar
Yağlar	Evsel Sular ,Evsel ve Endüstriyel Atıklar
Deterjanlar	Evsel ve Endüstriyel Atıklar
Fenoller	Endüstriyel Atıklar
Pestisitler	Tarımsal Atıklar
2. İNORGANİK MADDELER	
pH	Endüstriyel Atıklar
Alkalinite	Evsel Sular ve Atıklar
Klorür	Evsel Sular ve Atıklar
Azot	Evsel ve Tarımsal Atıklar
Fosfor	Evsel ve Endüstriyel Atıklar
Sülfür	Evsel Sular ve Atıklar
Toksik Bileşikler	Endüstriyel Atıklar
Ağır Metaller	Endüstriyel Atıklar
3. GAZLAR	
Oksijen	Evsel Sular, Yerüstü Suyun Filtrasyonu
Hidrojen Sülfür	Evsel Atıkların Dekompozisyonu
Metan	Evsel Atıkların Dekompozisyonu
BAKTERİYOLOJİK ÖZELLİKLER	
Bakteriler	Evsel Atıklar
Bitkiler	Açık Su Mecraları
Virüsler	Evsel Atıklar

Akarsulardaki kirlenmenin en önemli kaynaklarından biri toprak erozyonu sonucu sulara ulaşan katı (sediment) ve organik maddelerdir. Su kirliliği açısından toprak erozyonunun önemi, tarım arazilerinden fosforun katı maddelerle yüzey sularına taşınarak ötrofikasyona neden olmasıdır. Sudaki canlıların yaşayabilmeleri için gerekenden daha fazla besin maddesi ortamda bulunuyorsa, bu durum biyolojik hayat için gübreleme etkisi yapar. Sudaki bitkiler ve özellikle de algler hızlı bir

şekilde üreyip çözünmüş oksijen miktarını azaltırlar, balık gibi su canlılarının ölmesine sebep olurlar. Bu olaya ötrofikasyon denir. Erozyonun çok önemli diğer bir yönü ise sedimantasyon sonucu biriktirme havzalarının dolmasıdır⁽²⁾.

1.3. Su Kirliliği ve Çevreye Etkisi

Bir su ortamı, çok fazla miktarda kirletici maddeye maruz kalmadığı sürece, kendi kendini temizleyebilir. Fakat kirleticilerin çok miktarda ve uzun süre su ortamına girmesi doğal dengeyi bozar, ortam artık kendisini temizleme özelliğini kaybeder, kirleticiler çevreye etkilerini göstermeye başlar. Su ortamı ve suda hayatlarını sürdüren canlılar, sıcaklığın, çözünmüş oksijen derişiminin, pH değerinin, askıdaki ve toplam katı maddelerin, sertliğin, organik maddelerin, nitrat, fosfat, amonyum, sülfat gibi iyonların, demir, bakır, kurşun gibi metallerle diğer fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametrelerin etkisi altındadır⁽⁴⁾.

Oksijen, doğal sularda suyun kendini temizleyen proseslerde işlevleri olan organizmalar dahil sucul yaşamın parçası olan tüm canlılar için gereklidir. Doğal sularda oksijen miktarı sıcaklık, tuzluluk, türbülans akım, alg ve bitkilerin fotosentetik aktiviteleri ve atmosferik basınca bağlıdır. Oksijenin suda çözünürlüğü sıcaklık ve tuzluluk arttıkça azalır. Tatlı sularda çözünmüş oksijen deniz seviyesinde 0 °C'de 15 mg/L, 25 °C'de ise 8 mg/L' dir. Kirlenmemiş sularda oksijen konsantrasyonu genelde 10 mg/L dolayındadır.

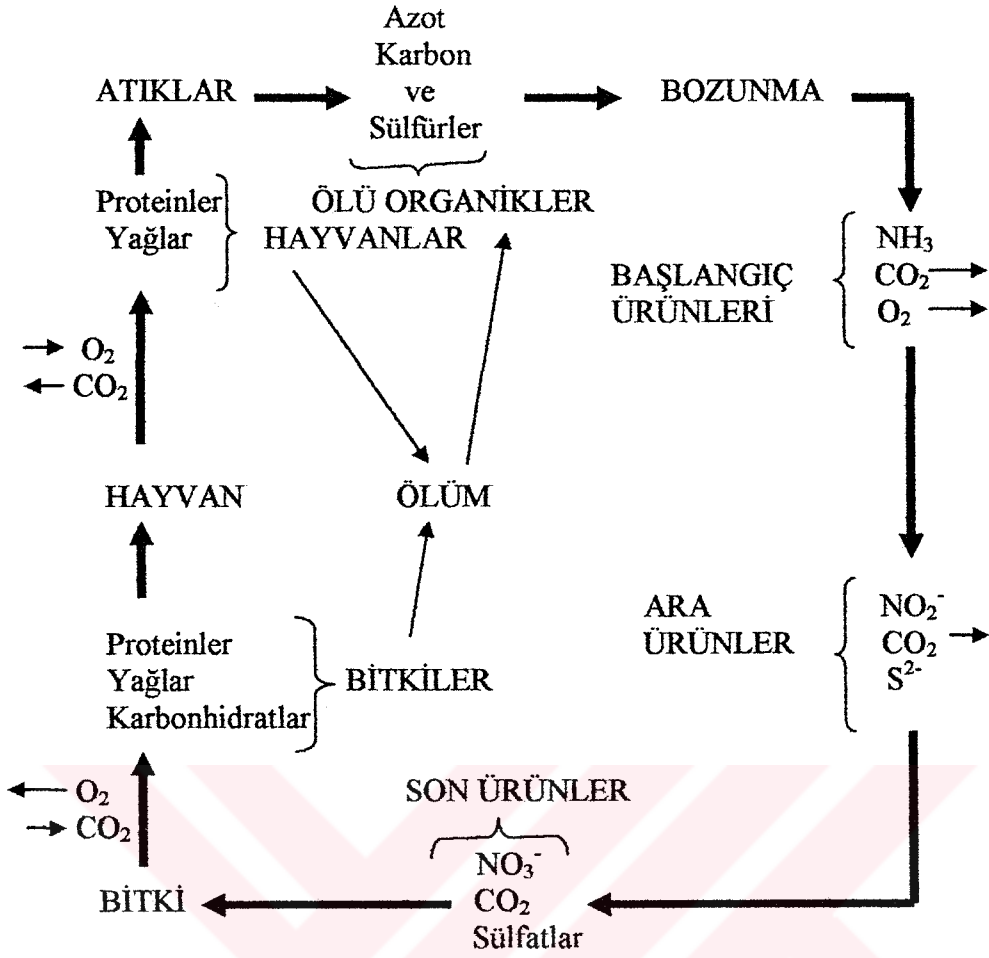
Çözünmüş Oksijen (DO)' deki değişiklikler sıcaklık ve biyolojik aktivitelere (fotosentez ve solunum) bağlı olarak 24 saati aşan zaman diliminde meydana gelir. Sularda biyolojik solunum ve çeşitli organizmaların bozunması DO'yu düşürür.

Atık boşaltım derişimi yüksek organik madde ve besleyicilerin bakteriyolojik aktiviteler sonucu indirgenmesi DO'nun derişiminin azalmasına neden olur.

Su kalitesi değlendirmelerinin temeli DO'nun derişiminin belirlenmesine dayanır. Çünkü oksijen su kaynaklarındaki kimyasal ve biyolojik işlemleri etkiler. Oksijen derişiminin 5 mg/L' den az olması biyolojik toplulukların fonksiyonlarını kötü etkiler ve hayatta kalmalarını zorlaştırır. 2 mg/L' den az olması ise pek çok balığın ölmesine neden olur. Ölçülen DO derişimi suyun kirlenme derecesini, sudaki organik madde derişimini ve suyun kendi kendini ne derece temizleyebileceğini ifade eder. DO ölçüm sonuçları aynı zamanda Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOD) ölçümünde de kullanılır⁽¹⁾.

Sularda çözülmüş oksijeni tüketen en önemli kirleticiler organik kirleticilerdir. Bunlar, ev atıkları, hayvansal atıklar, gıda fabrikaları, kağıt fabrikaları, mezbahane, dericilik ve paketlenme atıkları ile sulara karışırlar.

Organik ve inorganik maddeler suların dibinde birikip, sedimentler meydana getirir. Sedimentler, bakteriler ve mikroorganizmalar için iyi bir yaşama ortamıdır. Buradaki mikroorganizmalar suda çözülmüş oksijeni de kullanarak organik maddeleri parçalarlar ve onlardan Su, Karbondioksit, Nitrat, Sülfat ve Fosfat meydana getirirler. Kısaca oksijenli ortamda aerobik parçalanma gerçekleşir (Şekil 1.1).



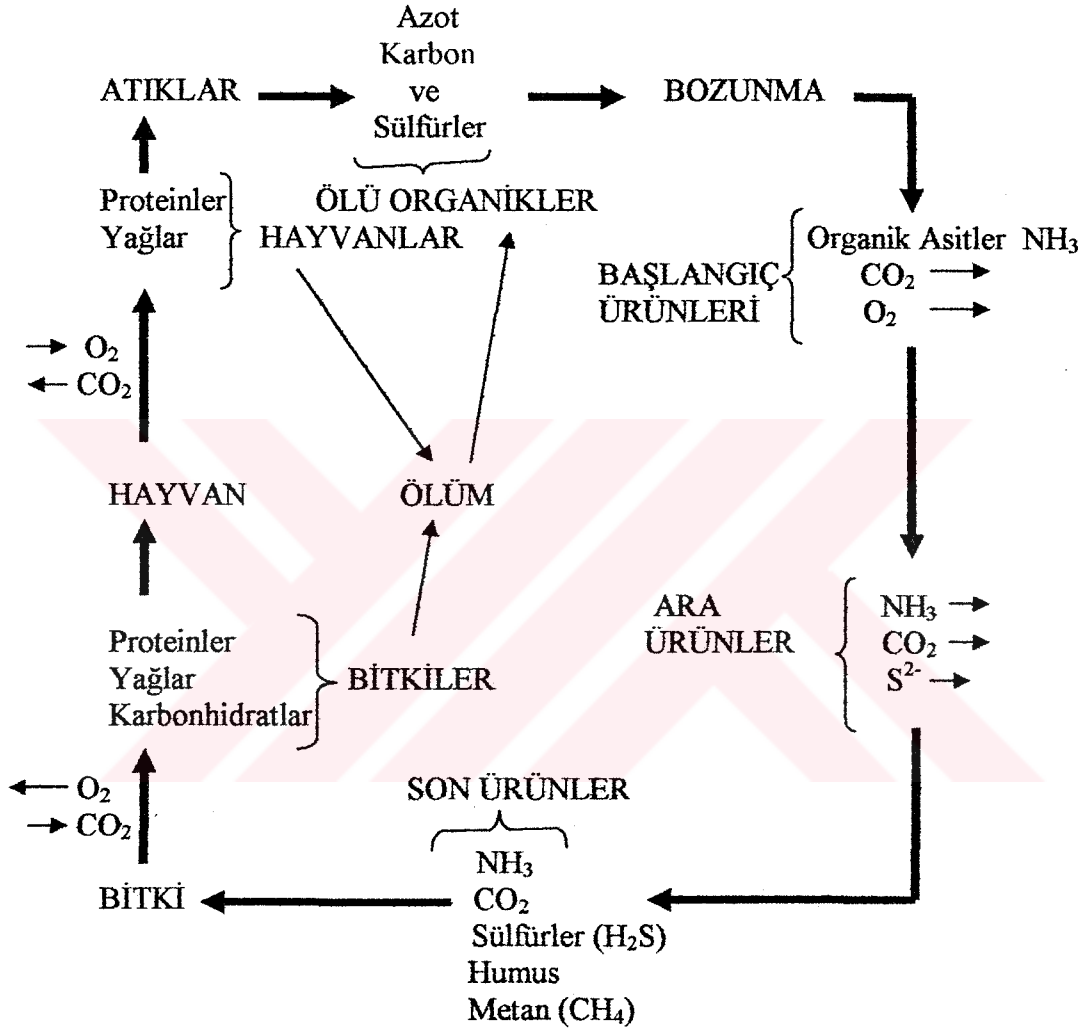
Şekil 1.1 Aerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi

Bu olay sonucu sudaki O_2 miktarı azalırken, bu azalma havadaki oksijeni absorblamakla giderilmeye çalışılır. Fakat sudaki organik madde fazlaysa, havada tutulan oksijen, harcanan oksijeni karşılayamaz ve aerobik bakteriler ölmeye başlarken onların yerini oksijensiz ortamda yaşayan bakteriler ve anaerobik parçalanma reaksiyonları alır (Şekil 1.2).

Anaerobik parçalanmada oluşan ürünler indirgenmeyle oluşup, diğerlerinden farklıdır, CH_4 , H_2S , aminler, kükürtlü bileşikler ile fosfin (PH_3) gazları meydana gelir. Bu bileşiklerin oluştuğu su ortamlarından çürük yumurta kokusunu andıran kötü kokular yayılır. Bir kirlilik parametresi olan toplam organik

karbon (TOC) analizi yapılarak, su ortamındaki organik madde miktarı hakkında bilgi edinilir.

Kullanılmış suların su ortamlarına verilmesiyle ortaya çıkan bir sorun da ötrofikasyondur.



Şekil 1. 2. Anaerobik azot, karbon ve kükürt çevrimi

Sularda ötrofikasyona sebep olan maddelerin başında azot ve fosfor gelir. Canlıların vücudunda bulunan bütün aminoasitler ve aminler azotlu bileşiklerdir. Ayrıca metabolizma sonucu amonyak da açığa çıkar. Bu nedenle bir suda azot ve amonyak bileşiği bulunması, o suyun kısa bir süre önce atık sularla kirlendiğini

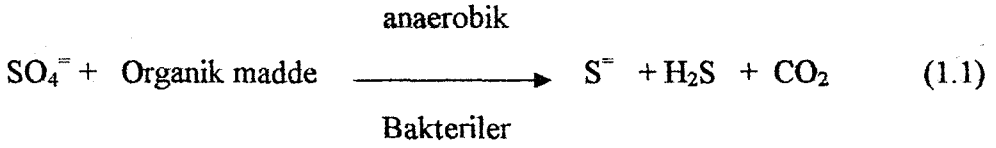
gösterir. Sudaki aerobik bakteriler organik azotu önce nitrite, sonra nitrata yükseltirler. Bir su örneğinde yüksek oranda nitrat, düşük oranda amonyak olması kirlenmenin uzun süre önce olduğunu gösterir. Azot akarsulara evsel atık sulardan, mezbahalardan, gıda sanayisinden, deri işleme tesislerinden geldiği gibi, tarımda kullanılan gübrelerin sulamadan dönen drenaj ve yağmur suları ile taşınmasıyla da gelir⁽⁴⁾.

Sularda binlerce organik madde tespit edilebilmektedir. Sayıları giderek artan organik maddelerin bir kısmının bozunabilir nitelikte olmasına karşılık, bir kısmı güç bozunmakta ya da aradan uzun zaman geçse de bozunmadan kalmaktadır. Güç parçalanabilen organik maddelerin başında organik pestisitler, yüzey aktif maddeler, petrol ve türevleri kullanımlarının yaygınlığı ve su ortamındaki etkileri nedeniyle önem kazanmaktadır. Gerçekte güç bozunabilen maddeler yalnızca organik kökenli olmayabilirler. Örneğin uzun yarılanma süreli radyoaktif maddeler de güç parçalanabilen maddeler grubundadır.

Bir kirletici, su ortamına girdiğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylarla azalır. Ayrışabilen organikler gibi dayanıksız kirleticiler zamanla ayrışırken, dayanıklı ve kalıcı kirleticiler hidroliz, kolloid oluşumu, alg üzerinde adsorpsiyon, organik kompleks oluşumu, besin zincirine girme, dip çökeleğinde birikme gibi olaylarla değişime uğrarlar.

Kükürt, bazı organik maddelerin yapısına da girebilen, kendisi dışında doğal dolanımda en çok inorganik halde yer alan bir elementtir. Sularda az miktarda S^{2-} (Sülfür) ve daha çok SO_4^{2-} (Sülfat) halinde bulunabilir. Özellikle anaerobik ayrışma sonunda indirgenen kükürt, ikinci aşamada kötü kokulu ve zehirli bir gaz olan

H₂S 'e dönüşür. Suda çözünmüş halde bulunan S⁼ aşağıdaki denge reaksiyonu uyarınca suyun pH'sı düştüğünde H₂S gazı çıkışının artışına yol açar.



Organik madde bakımından zengin bir ortamda, oksijen ve nitrat bulunmuyorsa anaerobik bakteriler yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sülfat iyonunu parçalayarak oksijeni kullanırlar. Bu sırada sülfat içerisindeki kükürt de sülfür haline indirgenir. Oluşan sülfür sudaki protonlarla bir denge reaksiyonu olan ikinci tersinir reaksiyonu meydana getirir.

Sert sular sabunun köpürmesini engelleyen ve temizlik için çok sabun kullanımını gerektiren sular olarak tanımlanır. Sabun tüketimi, hem ekonomik açıdan hem de iyi temizleme yönünden önemlidir⁽⁵⁾.

Evsel ve endüstriyel kuruluşlarda, içme ve kullanım suyunun arıtımında, sertlik giderme (yumuşatma) işlemi önemli bir arıtım kademesi olarak kullanılmaktadır.

Genellikle, suyun sertlik derecesi, yağmur suyundan başlayarak izlediği yol boyunca temasta bulunduğu jeolojik yapıyla yakından ilgilidir. Sular genel olarak sertlik oluşturan unsurların sudaki derişimlerine göre Çizelge 1.2'de olduğu gibi sınıflandırılırlar.

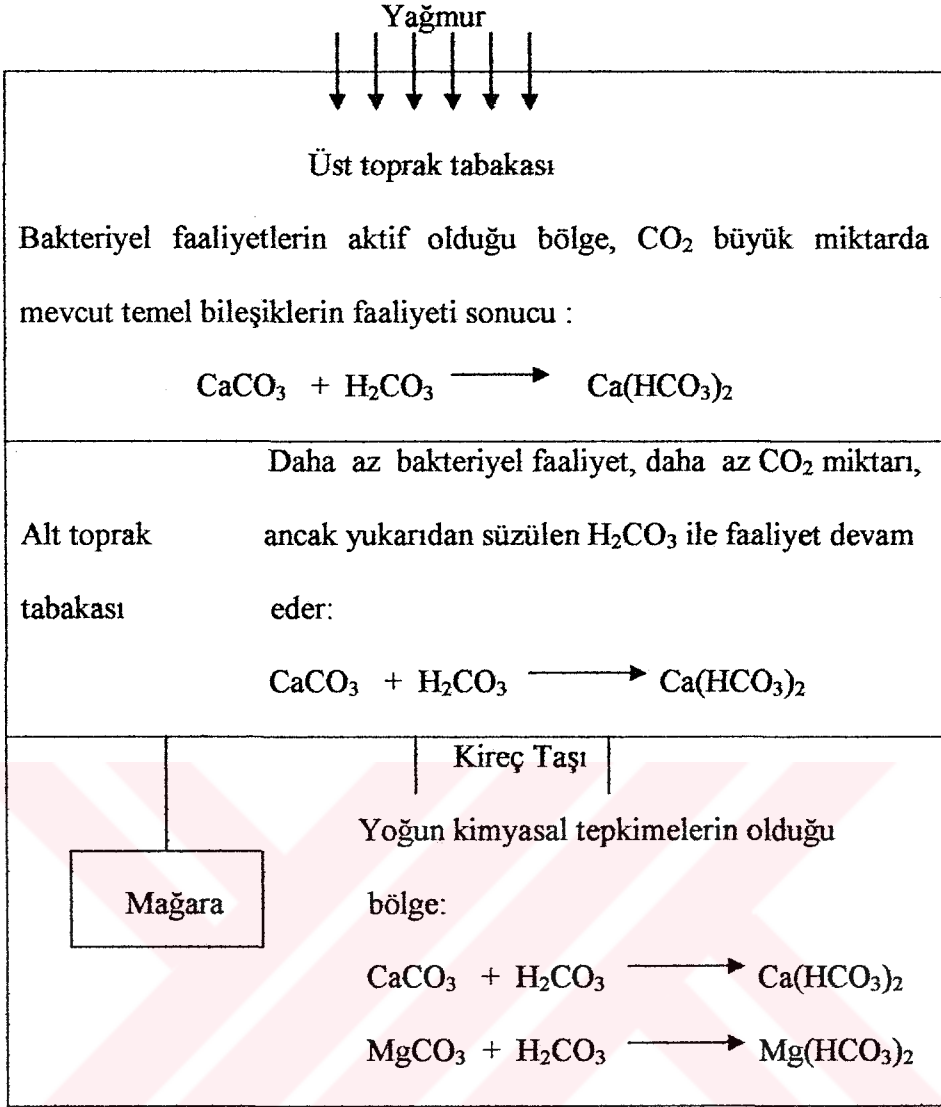
Çizelge 1.2. Suların Sertlik Sınıflandırılması.

CaCO₃ mg/L	Sertlik derecesi
0 - 75	Yumuşak
75 -150	Orta Sertlik
150 – 300	Sert
300 – üzeri	Çok Sert

Sertlik, su içinde çözülmüş Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} içeriğinin bir sonucudur. Bu katyonlara karşılık suda bazı anyonların da bulunması gerektiğine göre, sertlikle ilgili olarak suda bazı anyonların da bulunması doğaldır. Bunların başlıcaları HCO_3^- , SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^- ve SiO_3^{--} anyonlarıdır.

Sulardaki sertlik büyük ölçüde toprak ve kayalarla temas sonucu meydana gelir. Şekil 1.3'de CO_2 ve sertliğe neden olan bileşiklerin kaynağı şematik olarak açıklanmıştır. Bu şematik açıklamaya göre toprak tabakası kalın yörelerde ve kireçli arazilerde bulunan sular daha sert olur.

Akarsu ortamına atık su girdisi olması durumunda, kirlenme tehditi var demektir. Bu süreç, akarsuyun özellikleri ve iklim şartları ile yakından ilgilidir. Normal olarak atık asimilasyon için ülkemiz koşullarında en kritik durum, düşük akım koşulları ve yüksek su sıcaklığının olduğu yaz mevsiminde oluşmaktadır.



Şekil 1.3 . Karbondioksit ve Sertliğe Neden Olan Çözünür Bileşiklerin Kaynağı.

Evlerden ve endüstrilerden verilen atık sular, organik madde içerdiklerinden su ortamında oksijen tüketimine neden olmaktadır. Akarsuda oksijen, atmosferden havalanma yoluyla kazanıldığından, akarsuyun kendi kendini temizleme kapasitesi, akarsu debisi, zaman, su sıcaklığı ve havalanma ile ilgilidir. Organik kirliliğin akarsuya verildiği noktanın alanında çeşitli kirlilik bölgeleri ve buna bağlı olarak tipik bakteri yoğunluğu oluşur. Bakteri yoğunluğu 3 ayrı bölgeye ayrılmıştır:

Aktif yoğunluğu olan bölge; kirletici kaynağın başladığı bölgedir ve genellikle kritik düşük akım hallerinde düşük düzeyde çözünmüş oksijen derişimiyle (0-3 mg/L) yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacıyla ve yüksek bakteri sayısıyla karakterize edilir.

Orta derecede bakteri yoğunluğu olan bölge; bu bölgede biyokimyasal solunum hızı azalır ve bunun sonucu olarak çözünmüş oksijen değeri 3-5 mg/L' ye yükselir.

İyileşme bölgesi; bu bölgede su berraklaşmaya başlar. Kirlilik unsuru olan maddeler azalmıştır ve bunun neticesinde suda çözünen oksijenin denge derişiminde artış görülür.

Akarsu, göl ve baraj rezervuarlarında biriktirilen yüzeysel suların kalitelerine göre yapılan sınıflandırma şu şekilde verilmiştir⁽¹⁾.

Sınıf I : Yüksek kaliteli su

- Yalnız dezenfeksiyonla içme suyu temini
- Rekreatsyonel amaçlar
- Alabalık üretimi
- Hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı
- Diğer amaçlar

Sınıf II : Az kirlenmiş su

- İleri veya uygun bir arıtma ile içme suyu temini
- Rekreatsyonel amaçlar
- Alabalık dışında balık üretimi

- Teknik usuller tebliğinde verilecek olan sulama suyu kalite kriterlerini sağlamak şartıyla sulama suyu olarak
- Sınıf I dışındaki diğer bütün kullanımlar.

Sınıf III : Kirlenmiş su

Gıda, tekstil gibi kaliteli su gerektiren endüstriler hariç olmak üzere uygun bir arıtmadan sonra endüstriyel su temininde kullanılabilir.

Sınıf IV : Çok kirlenmiş su

Yukarıda I, II, III sınıfları için verilen kalite parametreleri bakımından daha düşük kalitedeki yüzeysel suları ifade eder.

Tüm kullanılmış sular ya deniz, göl, akarsu gibi yüzeysel su kaynaklarına bırakılmakta ya da geçirimli zeminlere dökülerek yeraltı su kaynaklarına sızdırılmaktadır. Kullanılmış suların herhangi bir işleme tabi tutulmadan bu kaynaklara karışması, insan sağlığına zararlı maddeler ve mikropların oranının su kaynaklarında artmasına neden olmaktadır.

Biyolojik kirlilik sonucunda sular önemli bir hastalık kaynağı durumuna gelmektedir. Tifo, kolera, virütik, sarılık kesinlikle sularla taşınmaktadır. Daha bir çok çeşitli hastalıkların sulardan geçtiği düşünülmektedir.

İnsan sağlığı, içme suyu kaynakları ve yüzme kaynaklarının kirlenmesinden doğrudan etkilenmekte, sulardaki hastalık mikropları ile tehdit edilmektedir. Su ortamlarının kirlenmesi su ürünlerini de kirleteceğinden özellikle çiğ olarak tüketilen su ürünleri hastalık mikroplarının insanlara geçmesinde aracı rol oynamaktadır. Suların kimyasal ve radyokimyasal kirlenmesi sonucunda zehirli, kanserojen ve radyoaktif maddelerin artması insanlarda, su ürünlerinde ve

insanların besin maddesi olan bitkilerde birikmeye başlamaktadır. Belli bir düzeyden sonra biriken bu zararlı maddeler insan sağlığını tehdit eder duruma gelmektedir.

Su kaynaklarının kirlenmesi, biyolojik çeşitlilik diye anılan bitki ve hayvan toplulukları ile mikroorganizmaları da doğrudan etkilemektedir.

Bitki ve hayvan topluluğu, içinde yer aldığı yaşam ortamına göre sınıflandırılabilir. Sulardaki bitki ve hayvan toplulukları yaşam ortamlarındaki kirlenmeden doğrudan doğruya etkilenmekte, dayanıklılıklarına göre türler zaman içinde yokolmaktadır. Kirliliğin yüksek düzeyde olduğu bazı bölgelerde hiç bir canlı türü kalmamakta, ölü sulardan söz edilebilmektedir.

Su kirliliği karada yaşayan hayvan türlerine de zarar vermekte, taşıdığı mikroplarla, ya hastalanmalara ya da zararlı ve zehirli maddeleri biriktirmelerine neden olmaktadır.

1.4. Florürün Sağlığa Etkileri

Ağız ve diş sağlığı, insanın sağlığını doğrudan etkileyen bir faktördür. Bunun için diş çürüğü ve diş eti hastalıklarının önlenmesi, hiç değılse azaltılması çalışmaları önem kazanmıştır.

Florür uygulamaları yarım asırdır koruyucu diş hekimliği programlarında başarıyla uygulanan yöntemlerdir. Bu uygulamalar; içme suyuna florür ilavesi, tuzların, sütün florürlenmesi ya da florür tabletlerinin kullanımıdır. İçme sularındaki 1 mg/L oranındaki florürün diş çürüğünü önlemedeki etkisinin 1945

yılında ortaya çıkması ile içme sularına florür ekleme günümüzde 39 ülkede kontrollü olarak uygulanmaktadır.

Florürlü içme suyu kullanımı ile % 20-40 oranında diş çürüğü oluşumu engellenebilir. Ülkemiz koşulları değerlendirildiğinde; içme sularının florürlenmesi kırsal bölgelerde dağınık yerleşim sistemi nedeniyle şebeke sularının içme suyu olarak kullanılamaması, kentlerde ise teknik problemler nedeniyle günümüz koşullarında uygulanamamaktadır. Florürlü diş macunlarının kullanımı, dünyada en yaygın olarak kullanılan ve etkinliği en fazla olan uygulama yöntemidir. Ne yazık ki ülkemizde yapılan araştırmalar diş macunu tüketiminin çok az olduğunu göstermiştir. (Kişi başına yıllık macun tüketimi 50-55 g). Florür uygulama yöntemlerinin biri de florürlü gargara kullanımıdır. Özellikle okul programları için uygun olan bu yöntem günlük yada haftalık uygulandığında %25-28 oranında diş çürüğünü engelleyebilmektedir⁽⁶⁾.

Yüzey suları ve yeraltı kaynaklarından gelen sular florür içermektedir. Sularda görülen florürün başlıca kaynağı volkanik kayaların bileşiminde bulunan CaF_2 (Florid yada florspar) dür. Florapatit $\text{CaF}_2 \cdot 3[\text{Ca}(\text{PO}_4)_2]$, kriyolit $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ve mika gibi mineraller de florür içerir⁽⁷⁾.

İçme sularındaki florürün etkisi derişime bağılı olarak değişmektedir. 0.5-1.0 mg/L arasındaki değerlerde diş çürümelerini önlerken 2 mg/L'yi aştığında diş minerallerinde koyu sarı, kahverengi lekeler oluşturarak zamanla aşınma ve kırılmalara yol açmaktadır. Florür miktarı 5 mg/L'yi geçerse kemik sertleşmesine, 50 mg/L'yi geçince de büyümede gerilemeye ve böbrek rahatsızlıklarına neden olur⁽⁸⁾.

Florürün ağız ve diş sağlığı başta olmak üzere insan sağlığına etkileri nedeni ile sularda, özellikle içme suyunda tayini ayrı bir önem taşımaktadır..

1.5. Yüzey Suyu Analizleri

Bir suyun kalitesini belirlemek amacıyla pek çok parametre tayini yapılmaktadır. Bunların başında çözünmüş oksijen, pH, iletkenlik, buharlaştırma kalıntısı (toplam katı madde), toplam organik karbon (TOC), klorür, kalsiyum, magnezyum, fosfat, amonyum, sülfat, nitrat, demir, florür, UV değeri tayinleri gelmektedir. TS-266'da bu tayinlerin nasıl yapılacağına ilişkin yöntemler verilmiştir. Yapılan çalışmalarda TS-266'da verilen standart yöntemler kullanılmıştır. TS 266'da yer almayan parametrelerin bir kısmı için iyon seçici elektrotlarla potansiyometrik ölçüm, bir kısmı için ise spektrofotometrik tayin yöntemi kullanılmıştır.

1.7. Florür Tayin Yöntemleri ve Zenginleştirme

Florür tayin yöntemleri genel olarak kromatografik, spektrometrik ve elektroanalitik yöntemler olmak üzere üç başlık altında toplanmaktadır. Analitik yöntemler; ekstraksiyon ve zenginleştirme, ayırma ve tayin basamakları şeklinde uygulanmaktadırlar. Özellikle eser miktarlardaki maddelerin tayini yapılacaksa önceden zenginleştirilmesi (konsantre edilmesi) gereklidir.

M. Toofan ve arkadaşları⁽⁹⁾, iyon kromatografi (IC)'de IonPac AC10 konsantre edici kolon kullanarak florür iyonunun zenginleştirme işlemine etkili

faktörleri incelemişlerdir. 100 mM NaOH ile 100 µg/L florür çözeltisinden 8.6 mL geçirildiğinde % 95 geri alınabilirlik elde etmişlerdir.

A. Yuchi ve arkadaşları⁽³⁶⁾, florür iyonu zenginleştirilmesi için çeşitli adsorbanlar kullanmışlardır: zirkonyum yüklenilmiş aktif karbon, zirkonyum yüklü katyon değişirme reçinesi, zirkonyum yüklenilmiş şelat reçine, anyonik lantanyum-alizarin flor blue sülfonat (La-AFBS) kompleksi ile yüklenilmiş anyon değişirme reçinesi. Zr (IV) kompleksi (Zr-T) kullanarak potansiyometrik olarak florür tayinini yapmışlardır.

Bu çalışmada, florür iyonu miktarı potansiyometrik yöntemde İSE ile tayin sınırı içerisinde olduğu için elektrotla tayin edildi. Düşük seviyelerdeki florür miktarını İSE ile tayin edilebilecek düzeye getirmek amacıyla yeni bir metot geliştirilmiştir.

1.6.1. Kromatografik Yöntemler

Daha çok iyon değişirme kromatografisi (IC) olarak uygulanmaktadır. IC, bir çok anyonun ve katyonun tayininde geniş bir biçimde kullanılmaktadır. Bu teknik çoğunlukla UV-görünür bölgede absorpsiyon göstermeyen iyonların tayininde kullanılır. IC ile anyonik ve katyonik iyonların tayininde kondüktometre, iyon seçici elektrotlar, kütle spektrometresi (MS), florimetre gibi detektörler kullanılmaktadır.

M. M. Bayon ve arkadaşları⁽¹⁰⁾, doğal sulardaki florür düzeyinin belirlenmesinde (MS) ve florimetrik detektörü birlikte kullanmışlardır. Yöntem, içme suyu ve deniz suyuna uygulanmıştır. İyon değişirme kolonunda aşırı Al^{3+} ile

aluminyum monoflorür kompleksi (AlF^{2+}) oluşturulmuştur. Florimetrede deteksiyon limiti 0.6 ng/L, ICP-MS'de deteksiyon limiti 0.1 ng/g olarak belirlenmiştir.

Başka bir çalışmada, kromatografik tayin, kondüktometrik detektörle yapılmıştır. Eluent olarak bikarbonat / karbonat tampon çözeltisi veya fosfat / hidrojen fosfat kullanılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Fosfat / hidrojen fosfat kullanıldığında seçiciliğin arttığı görülmüştür. Örnek enjeksiyonuyla elde edilen anyonların pikleri standartları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Florür iyonu yanı sıra bir çok inorganik ve organik anyonların ayırımı sağlanmıştır. 6 dakikada 12 anyon ayrılabilmiştir⁽¹¹⁾.

W. Green ve J.R. Woods⁽¹²⁾, atık su çöktellerindeki anyonların tayinini iyon kromatografi (IC) ile yapmışlardır. Örneğin çözünmesinde sodyum karbonat füzyonu kullanılmış. Sodyum karbonatın matriks etkisi, kation değiştirici hazırlayıcı kolon ile giderilmiştir. Eluent olarak $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisini kullanmışlardır. Florür geri alınabilirliği % 92, standart sapması % 4, tayin sınırı 8 μg olarak bulunmuştur.

T. Okada ve T. Kuwamoto⁽¹³⁾, potasyum hidroksit eluenti ile inorganik ve organik anyonların nonsuppressor IC ile tayin etmişlerdir. Florür ve bir çok anyonun ayırımı ve tayininde eluent olarak potasyum hidroksitin çok büyük etkisi olmuştur. Florür iyonu 1.5 ppb düzeyinde tayin edilmiştir.

C. Wang ve J. G. Tarter⁽¹⁴⁾, sodyum füzyonundan sonra IC ile organik bileşiklerdeki halojenleri tayin etmişlerdir. IC' de suppressor kolondan sonra konduktivite detektörü kullanılarak halojenürler kolaylıkla tayin edilebilmiştir. Florür geri alınabilirliği % 91.38-96.56, standart sapması % 3 olarak belirlenmiştir.

V. K. Jones ve J. G. Tarter⁽¹⁵⁾, IC ile su örneklerindeki anyonların ve katyonların aynı anda analizini yapmışlardır. Bu teknikte bir katyon seperator kolon, kondüktivite detektörü, anyon seperator kolon, suppressor kolon ve ikinci kondüktivite detektörü veya elektrokimyasal detektör kullanılmıştır. Florür iyonu 3 ppm düzeyinde tayin edilmiştir.

P. G. Rigas ve D. J. Pietrzyk⁽¹⁶⁾, mobil faz olarak demir (II) 1,10 - Fenantrolin kullanarak inorganik anyonların sıvı kromatografik olarak ayırımı ve tayinini yapmışlardır.

R. Golombek ve G. Schwedt⁽¹⁷⁾, IC ile inorganik anyonların ayırımı için bir polistiren divinilbenzen kolonu (PRP-1), anyon değıştirici kolon elde etmek için metil yeşili ile kaplamışlardır. Mineral sularda 0.75 mg/L, musluk suyunda 90 µg/L olarak bulmuşlardır.

E. Papp ve A. Fehervari⁽¹⁸⁾, pH > 7 olan eluentler ve apolar sabit faz (PRP-1) kaplı bir kolon kullanarak anyon kromatografisini kullanmışlardır. Cetrimide'le modifiye edilmiş bir apolar sabit faz kullanarak (PRP-1) HPLC'de anyonların ayırımını yapmışlar. Metil alkol, potasyum hidrojen ftalat ve tris (hidroksi metil)-aminometan (pH>7) içeren eluentler ile florür, klorür, nitrit vs. gibi yaygın anyonların alıkonma davranışları ve kolon performansı incelenmiştir.

G. Schmuckler⁽¹⁹⁾, yüksek performans sıvı iyon değıştirme kromatografisiyle anyonların ayırımı ve tayinini yapmıştır. Kondüktometrik tayinle florür iyonu 3 ppm olarak tayin etmiştir.

L. Kailu ve arkadaşları⁽²⁰⁾, kondüktometrik deteksiyon ile katyon ve anyonları tayin etmişlerdir. Analiz öncesi iki farklı ters-faz kolon ile ekstraksiyon işlemi yapmışlar. Bunlar; SPE-1 kolonu, polimer-katyon değıştirici sorbent, SPE-2

kolonu, yine polimer-anyon değiştirici sorbenttir. Bu yöntem atık sularda, soğutulmuş endüstriyel sularda ve metalurjide kaplama çözeltilerinde anyonların analizinde kullanılmıştır. Florür iyonu için deteksiyon limiti 5 mg/L bulunmuştur. Ancak florür ve klorür analizinde safsızlıklardan dolayı tekrarlanabilirliğin iyi olmadığı belirtilmiştir.

İ. Işıldak ve A. K. Covington⁽²¹⁾, IC'de İSE ile potansiyometrik tayin yapmışlardır. Anyon ve katyon-değiştirme kolonlarını seri halde kullanarak florür ve 13 yaygın inorganik ve organik anyon ve katyonları 8 dakika veya daha az sürede ppb düzeyinde tayin etmişlerdir. Böylece basit, seçici, duyarlı ve tekrarlanabilir bir yöntem olarak potansiyometrik deteksiyonu geliştirmişlerdir.

S. J. Albazi ve arkadaşları⁽²²⁾, fotometrik deteksiyon ile cetiltrimetilamonyum bağlı okta desil-silika dolgu kolonda anyonları analiz etmişlerdir. Çalışmada mobil faz olarak kullanılan kromat derişiminin iyon değişim mekanizmasına etkili olduğu belirtilmiştir. Deteksiyon dalga boyu 328 nm ve florür için tayin limiti 3 ppm bulunmuştur.

L. E. Vanatta⁽²³⁾, IC ile yarı iletken sudaki ppt düzeyindeki anyonların tayinini yapmıştır. AS12A ve AS11 kolonlarını kullanarak iyonların iletkenliklerini ölçmüş. AS12A kolonu kullanıldığında çok küçük pikler elde etmiş. AS11 kolonunu kullandığında ise daha iyi sonuçlar elde etmiş. Eluent olarak NaOH zeltisi kullanmış. %4.8'lik standart sapmayla 50 ppt olarak verilen florürü 48 ppt olarak belirleyebilmiştir.

H. Small ve arkadaşları⁽²⁴⁾, kondüktometrik deteksiyon ile yüzey suları, atık buhar biyolojik sıvılar ve meyve suyu örneklerinde anyon analizi yapmışlardır. Florür 1.5 ppm civarında detekte edilmiştir.

G. Müller ve H.U. Meisch⁽²⁵⁾, boya kaplı silikajel RP-18 üstünde IC ile inorganik anyonların ayırımını yapmışlar. RP-18, metilen mavisi, metil yeşili ve kristal mor ile anyon değiştirici kolonlar elde etmek için kaplanmış. Mobil faz olarak pH=7.5 - 8 arası, 3 mM p- hidroksi benzoik asitin sulu bir çözeltisinin kullanımıyla bu kolonlarda florür alıkonma davranışı incelenmiş. 100 µg florür iyonu tayin edilebilmiştir.

B. B. Wheals⁽²⁶⁾, dinamik olarak değiştirilen polistiren-divinil benzen dolgu materyali üstünde inorganik anyonların IC tayinini, UV absorbans ve elektrokimyasal deteksiyon sırasıyla anyon ayırımına uygulanmasını yapmıştır. Dolgu materyallerin silika dayalı materyallerden daha büyük bir sabitliğe sahip olduğunu göstermiş. Silika dayalı kolonlara uygulanamayan pH=11 eluente uygulanarak ayırımlarda kullanmıştır.

Y. S. Fung ve W. M. Tam⁽²⁷⁾, iyon etkileşim reaktifi olarak Rutenyum (II) kompleksinin kullanımıyla analit anyonların non-suppressed IC ayırım için dolaylı florometrik tayinini yapmışlar. 447 nm'de daha yüksek seçicilik ve daha uzun bir çalışma aralığı elde etmişler. Ru(phen)₃(ClO₄)₂, eluent olarak seçmişler. Florür iyonunu 0.06 ng olarak tayin etmişler. Basit anyon analizleri için geliştirilen metodun seçiciliği, çevresel yağmur suyu, endüstriyel su ve istenilen diğer analizler ng/mL derişimlerinde düşük limitlerdeki uygulamalar için non-suppressed IC alanını genişletmenin yeterli olduğu ileri sürülmüştür.

M. A. G .T. van den Hoop ve arkadaşları⁽²⁸⁾, yağmur suyunda IC ile yaptıkları analizlerde 0.2 µmol/L düzeyinde florür iyonunu tayin etmişler ve sonuçları CE ve İSE ile karşılaştırmışlardır.

1.6.2. Spektroskopik Yöntemler

Yapılan bir çalışma, Toryum–Bromkresol oranj (Th-BCO) reaktifi ile florürün verdiği kompleks üzerine kurulmuştur. Farklı kaynaklardan alınan sulardaki florür tayini için uygulanmıştır. Tayin limiti 0.02-3.00 µg/mL düzeyinde belirlenmiştir. pH= 0.4 ortamında Th-BCO kompleksinin florür çözeltileriyle karışımlarının 530 nm’de Th-BCO kompleksiyle karıştırılarak absorbansı okunmuştur. pH= 0.4 gibi kuvvetli asidik yapılarak girişimler önlenmiştir. Fe³⁺ girişimi L-askorpiik asit eklenerek önlenmiştir⁽²⁹⁾.

Başka bir çalışmada Lantanyum/alizarin complexone/florür (La/AC/F) kompleksinin oluşumu üzerine dayandırılmıştır. Florür, pH =4.7’ de La/AC/F kompleksi oluşturularak organik faza alınmıştır. Organik faz ICP-AES’e gelmiş ve La II’nin 333.75 nm’ de emisyonu okunarak kaydedilmiştir. Tayin sınırı 0.03-1.3 µg/mL olarak belirlenmiş. Örnek ve reaktif tüketimi az, seçici bir metot olarak önerilmiş. Fakat kompleks oluşumunun yavaş gerçekleştiği belirtilmiştir⁽³⁰⁾.

Bir başka çalışmada, florür konsantrasyonu 0.05-1.4 mg/L aralığında olan sulara uygulanmıştır. Florür iyonları, renkli bir madde olan asit-zirkonyum-alizarin reaktifi ile uygun şartlarda kompleks oluşturularak renksiz bir anyon olan ZrF₆²⁻ yi meydana getirmişler. Florür miktarına bağlı olarak boyar maddenin rengi açılmıştır. Deteksiyon 570 nm, deteksiyon limiti 0.05-1.4 mg/L düzeyinde bulunmuştur⁽³¹⁾.

SPANDS (sodyum-2-para sülfenilazo-1-8-dihidroksi 3-6-naftalin disülfonat) reaktifi kullanılarak yapılan benzer çalışmalarda, SPANDS fotometrik metodu, florür derişimi 0.0-1.4 mg/L aralığına düşen su ve atık su örneklerine uygulanmıştır. Çok derişik ve yağlı atıklara uygulanamamıştır. Florür iyonunun SPANDS boyar maddesi-asit-Zirkonyum karışımı ile verdiği kompleks sonucu

renksiz ZrF_6^{2-} kompleks iyonu oluşur. Florür miktarı arttıkça renkteki koyuluk azalmıştır. Kalibrasyon çözeltileri üzerine ilgili reaktifler eklenerek 570 nm’de absorpsiyonları okunup ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Örnek de aynı işleme tabi tutularak grafikten florür derişimi bulunmuştur. Tayinden önce örnek damıtılarak florür bozucu etkilerden kurtarılmıştır ^(8,31,32).

Y. Okamoto ve arkadaşları⁽³³⁾, Tungsten boat furnace vaporiserle ICP-AES ile sulu örneklerdeki florürü 6.39 µg düzeyinde tayin etmişlerdir.

1.6.3. Elektroanalitik Yöntemler

Şerife Tokalıoğlu ve arkadaşları⁽⁷⁾, Kayseri ili içme suyunda florür tayinini ISE’la yapmışlardır. İyon şiddeti ayarlayıcı olarak TISAB kullanmışlar. Farklı bölgelerden alınan içme suyu örneklerinde florür iyonu miktarı 0.054 - 0.46 ppm arasında bulmuşlardır.

D. E. Davey ve arkadaşları⁽³⁴⁾, “flow injection analysis” (FIA) potansiyometri ile çeşme suyunda florürün tayinini yapmışlar. Ag/AgCl referans elektrodu ve TISAB iyon şiddeti ayarlayıcı kullanmışlar. Standart ekleme yöntemi ile çeşme suyundaki florürü 7.5×10^{-5} ML olarak belirlemişlerdir.

W. Frenzel ve P. Bratter⁽³⁵⁾ de FIA ve ISE ile eser miktardaki florür iyonu tayinini yapmışlardır. 1µg/L’nin altındaki florürün ölçülebileceği optimum şartları belirlemişler.

A. Yuchi ve arkadaşları⁽³⁶⁾ tarafından akış sisteminde potansiyometrik tayin uygulanmış. Zirkonyum (IV) polimer kompleksiyle ng/mL düzeyinde florür zenginleştirmesi ve ayırımı yapılmıştır.

M. Nedeljkovic ve arkadaşları⁽³⁷⁾, biyolojik örneklerdeki florür tayini için mikrodifüzyon yöntemini kullanmışlar. Florür ISE'u ve kalomel referans elektrodunu kullanmışlar. İyon şiddeti dengeleyici olarak TISAB kullanmışlar. Standart ekleme yöntemiyle 0-100 $\mu\text{mol/L}$ eklenen florürü en az % 94 gerilimabilirlikle tayin edebilmişlerdir.

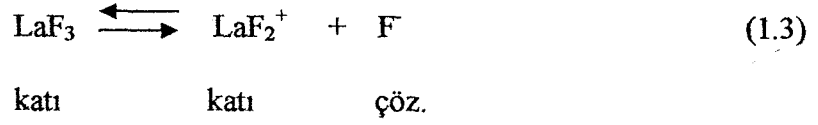
A. C. Lopes da Conceição ve arkadaşları⁽³⁸⁾, doğal sulardaki florür iyonu tayinini ISE' ile gradyent akış titrasyonu ile yapmışlardır. Kombine florür elektrodu ve iyon şiddeti ayarlayıcı olarak TISAB kullanmışlar. Çeşme suyunda 0.403 - 2.01 ppm arasında florür eklemiş ve tamamını geri alarak tayin edebilmişlerdir.

M. Fouskaki ve arkadaşları⁽³⁹⁾, florür iyon seçici elektrodunun sabitliğini ve tayin limitini geliştirebilmek amacıyla yeni bir tampon çözelti denemişler. Bir zwitter iyon olan morfolinetansülfonik asit (MES) dayalı bir tampon hazırlamışlar. Bu tamponu asetat tamponu ile karşılaştırarak kullanabilirliğini göstermeye çalışmışlar. Asetat tamponu ile florür tayin sınırı 5.8×10^{-6} M iken MES kullanıldığında bu değer 2.1×10^{-7} M olmuştur. 5 gün boyunca duyarlılıklarını kontrol ettiklerinde asetat tamponu ile elektrodun duyarlılığının % 60 oranında azaldığını, MES ile ise sabit kaldığını görmüşler. Bir alternatif tampon olarak MES'i önermişlerdir.

Florür iyon seçici elektrot teorisi

Bu çalışmada kullanılan florür elektrot, kristalin membran elektrot sınıfındadır. Florür elektrodunda lantan florür (LaF_3) vardır. Bu bileşik bir doğal iletken olmasına rağmen, iletkenliği europyum florür (EuF_2) eklenerek artırılır.

Lantan florür membranda florür-duyarlı potansiyel oluşum mekanizması, her iki ara yüzeyde de iyonlaşma sonucu membran yüzeyinde bir yük oluşması şeklindedir:



Yükün büyüklüğü çözeltideki florür iyonu derişimine bağlıdır. Böylece membranın daha düşük florür iyonu derişimi ile karşılaşan kısmı diğer yüzeye göre pozitif olur. İşte bu yük farkı, her iki çözeltideki florür iyonu derişimi farkının ölçülmesini sağlar.

Ag /AgCl(k), [Cl⁻]=0.1 M,[F⁻]=0.1 M/ LaF₃ /Test çözeltisi // Referans elektrot

Hücresinin potansiyeli :

$$E = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{F}^-})_{\text{iç}}}{(a_{\text{F}^-})_{\text{dış}}} \quad (1.4)$$

$(a_{\text{F}^-})_{\text{iç}}$: membran içi florür aktivitesi (sabit)

$(a_{\text{F}^-})_{\text{dış}}$: çözeltideki florür aktivitesi

Sabit değerler bir araya getirilip, aktiviteler yerine derişimler alınırsa eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenir:

$$E = \text{sabit} - 0.00596 \log [\text{F}^-] \quad (t=25^\circ\text{C}) \quad (1.5)$$

Hücre potansiyelini yalnızca florür iyonu derişimine bağlı olarak veren 1.5 eşitliği elde edilir.

Florür iyonu tayininde hidroksil iyonu [OH⁻]=0.001 M F⁻ den fazla olduğu zaman girişim yapar. Toplam iyon şiddeti ayarlayıcı tampon çözelti (TISAB) kullanılarak florürün çalışma pH' ına (pH=5-8) ulaşılır. TISAB; 57 mL glesial

asetik asit, 58 g sodyum klorür, 4 g 1,2 sikloheksilendiamintetraasetikasit (CDTA), 125 mL 6 N sodyum hidroksit karıştırarak eklenir. pH= 5.3-5.5 arasına ayarlanır. 1 litreye seyreltilir.

Florür elektrodu ile yapıldığı firmaya göre 10^{-8} M' a kadar tayin yapılabilir. Bu çok titiz bir çalışma gerektirmektedir. Yapılan çalışmalarda ancak 10^{-5} M' a kadar çıkılabilmektedir.

1.7. Florür Giderilmesi

Dünya Sağlık Örgütü'nde (WHO, World Health Organization, Çizelge Ek1) içme suyunda müsaade edilebilir florür derişimi 0.5 - 1.5 mg/L aralığında değişmektedir. Florürün çok düşük ve çok yüksek derişimleri insan sağlığı açısından önemli ölçüde tehlike oluşturmaktadır (Bölüm 1. 4). 1.5 mg/L'den daha fazla florür iyonu içeren sularda, özellikle insanların doğrudan kullandığı içme sularında bu miktarın müsaade edilebilir düzeye düşürülmesi ayrı bir önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda pek çok araştırma yapılmaktadır. Literatürlere bakıldığında florür giderilmesinde farklı tekniklerin kullanıldığı görülmektedir. Bunların başlıcaları; adsorpsiyon, elektrodializ, elektroflotasyon, elektrokoagülasyon gibi yöntemlerdir.

1.7.1. Adsorpsiyon Yöntemi

Florür giderilmesinde farklı özelliklerde adsorbanlar kullanılmaktadır. Bir çok çalışmada aktif alumina kullanılmıştır^(40,41).

Bir çalışmada 3.8 mg/L derişimindeki florür miktarı % 60 civarında düşürülebilmştir⁽⁴⁰⁾.

Chria ve arkadaşları⁽⁴¹⁾ çalışmalarında aktif alumina kullanmışlar ve florürün giderilen miktarının, florür derişimi, akış hızı, adsorban miktarı ve pH'a göre değişimini incelemişlerdir.

Bir çalışmada alumina, aktif kömür tozları ile karıştırılarak kullanılmıştır. Çalışmada standart su örneklerinde nitrat (40-250 mg/L) ve florür (6-20 mg/L) miktarları alüminyum-toz aktif kömür (PAC) çamuru ile (850 mg/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 H_2O$: 100mg/L PAC) sırasıyla 10 mg/L, 1.5 mg/L düzeylerine kadar düşürülmüştür⁽⁴²⁾.

Diğer bir araştırmada sudan florür adsorpsiyonunda amorf alumina destekli karbon nano tüpleri kullanılmıştır⁽⁴³⁾.

Yine başka bir çalışmada, alumina-kireç taşı karışımı kullanılmış ve florür miktarı 12 mg/L'den 2-3 mg/L düzeylerine kadar düşürülmüştür⁽⁴⁴⁾. Aynı çalışmada ince kömür partiküllerinin kullanımı ile ise florür miktarı 0.1 mg/L düzeylerine kadar düşürülmüştür.

Y. H. Li ve arkadaşları⁽⁴⁵⁾, karbon nano tüplerin paralel kullanımı ile sudan florür adsorpsiyonunu incelemişler ve yeni bir karbon materyeli kullanmışlardır. Karbon, ferrocene katalizörlüğünde ksilenin dekompozisyonu yöntemi ile hazırlanmış. En uygun pH=7 ortamında 15 mg/L'lik florür 4.5 mg/g miktarında adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 3.0 mg/g civarında bulunmuştur.

R. Kettunen ve arkadaşları⁽⁴⁷⁾, içme suyu kalitesinin belirlenmesinde önemli olan nitrat ve florür iyonlarını kireç taşı filtrasyonu ile gidermeye çalışmışlardır. Yöntemde iki fraksiyon uygulanmış: Ters osmos-nanofiltrasyon ve iki farklı membran (RO+NF) içeren kireç taşı filtreleri. Kireç RO ve NF filtreleri 4 mg/L florür içeren yüzey sularından florür miktarını sırasıyla % 95 ve % 76 kadar düşürmüştür. Diğer filtrede ise kireç taşı ile bu miktar 1.5 mg'a kadar düşürülmüştür.

Başka bir çalışmada, fırınlanmış killer adsorban olarak kullanılmıştır ve 5-20 mg/L florür derişimi 1.5 mg/L'den daha az miktarlara düşürülmüştür. Bu amaçla 120-240 gram adsorbanlar kullanılmış. Fırınlanmış tuğla, katı kil ve kırmızı kül ile 10 ppm'lik florür derişimi 1.5 ppm'e düşürülmüştür⁽⁴⁸⁾.

M. Srimurali ve arkadaşları, farklı tip materyaller ile içme suyundaki florürü adsorpsiyon metodu ile uzaklaştırmaya çalışmışlar ve bu amaçla kaolinite, bentonit, talaş, lignit ve nirmali çekirdeği kullanmışlardır. Florür, nirmali ve lignit ile % 6-8, kaolinit ile %18.2, talaş ve bentonit ile % 38-46 oranında uzaklaştırabilmişlerdir⁽⁴⁹⁾.

M. Mahramanlioğlu ve arkadaşları⁽⁵⁰⁾, Spent Bleaching Earth (SBE) ile endüstriyel sulardaki florürü pH=3.5'te adsorbe ederek uzaklaştırmıştır. Çalışmada SBE üzerinde florür adsorpsiyonu diğer anyonların ilavesi ile azalma göstermiştir.

Başka bir çalışmada ise kalsiyum ile çöktürmeden sonra pH=8.0'de filtrasyon ile florür miktarı azaltılmıştır⁽⁵¹⁾.

1.7.2. Elektrokimyasal Yöntem

Literatürde bazı çalışmalarda Donnan Diyaliz (DD) yönteminin oldukça sık kullanıldığı görülmektedir^(52,53,54).

T. Ruiz ve arkadaşları⁽⁵²⁾, çalışmalarında DD yönteminin uygulanmasının kolay ve anyon-değiştirme membranı ile seçiciliğin büyük ölçüde arttırıldığını belirtmişlerdir.

H. Garmes ve arkadaşları⁽⁵³⁾, DD yöntemi ile alüminyum ve ZrO_2 sorbentleri ile adsorpsiyon yöntemini birlikte kullanmışlar. Yine bu çalışmada anyon-değiştirme membranı kullanılmıştır.

M. Hichour ve arkadaşları⁽⁵⁴⁾, DD yönteminde 5 farklı anyon değiştirme membranı kullanmışlar. Florür derişimini 19 ppm'den müsaade edilebilen 1.5 ppm'den daha düşük değerlere düşürmüşlerdir.

F. Shen ve arkadaşları⁽⁵⁵⁾ tarafından, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon ile florür, 2 mg/L'den daha az düzeylere düşürülmüştür. 15 mg/L derişimindeki florür önce kireçle çöktürülmüştür. En düşük derişim 50 mg/L Fe^{+3} ve Mg^{+2} içeren koagülasyon ünitesinde bulunmuştur.

C. Lu Yang ve arkadaşları⁽⁵⁶⁾, alüminyum-sorbent paralel-plate elektrokimyasal reaktörde, alüminyum elektrotların anodik çözülmesiyle seyreltik NaCl'lü ortamdan 2 dakika gibi kısa bir sürede 16 mg/L'den 2 mg/L'ye (pH= 6.3) düşürmeyi başarmışlardır. Daha sonra nötralizasyon işlemi ile bu miktar 0.1 mg/L'ye kadar düşürmüşlerdir.

Bazı çalışmalarda elektrodializ yöntemi ile tuzlu sudan florür giderilmeye çalışılmıştır^(57,58).

Yapılan bir çalışmada anyon değiştirici bir reçine kullanılarak iyon değişim yöntemi ile florür giderilmiştir. Kuvvetli bazik bir anyon değiştirici reçine üzerinde bazı parametreler denenerek bunların florür giderilmesi üzerine etkileri belirlenmiştir. Sıcaklık, florür derişimi, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri incelenmiş, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak florür gideriminin arttığı, sıcaklık, derişim artışıyla da ters orantılı olarak azaldığı grlmştir⁽⁵⁹⁾.

1.8. Çalışmanın Amacı

Kızılırmak Nehri lkemizin en kirli nehirlerinin başında gelmektedir. Yapılan çeşitli çalışmalarla bu konu kamuoyunun gündemine sürekli olarak getirilmektedir. M. Demir, F. Brke, F. Coşkun, A. Bayram ve A. Demirci, Kızılırmak'ın Samsun yöresinde bir çok parametreyi tayin etmişler ve yüksek değerlerde olduklarını belirtmişlerdir⁽⁶⁰⁻⁶⁴⁾.

E. Yıldız alışmasında Kızılırmak'ın doğduğu Sivas Kızıldağ'da pek çok parametreyi araştırmış ve bunların yüksek değerlerde olduğunu belirtmiştir⁽⁶⁵⁾.

Bu alışmada Kızılırmak Nehri'nin kirlilik seviyesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kırıkkale arıtma tesisinin kurulması, Kızılırmak Nehir suyunun içme suyu olarak kullanılmaya başlaması bu çalışmanın önemini daha da artırmıştır. Bir su ortamının kirli olup olmadığının belirlenmesi için kullanılan kirlilik parametreleri vardır. Su, içme suyu olarak kullanılacaksa bu parametrelerin seçilip miktarlarının belirlenmesi gerekir. Bu yüzden Kızılırmak'ın üç farklı noktasından (Kapulukaya baraj ıkışı, Rafineri köprü altı ve Yahşihan köprü), 6 ay boyunca alınan örneklerde seçilen kirlilik parametreleri araştırılmıştır.  rnekleme noktası

belirlenirken şehirde bulunan fabrikaların nehir kirliliğine etkisinin tespiti amaçlanmıştır. Barajdan sonra özellikle Rafineri'den gelen kirlilik tespiti için Rafineri köprü altından, Yahşıhan civarında yeralan Barut Fabrikası gibi fabrikaların ve şehir atıklarının sebep olduğu kirliliği tespit için de Yahşıhan'dan örnekler alınmıştır.

Parametre düzeyleri belirlendikten sonra yüksek seviyede bulunanların arıtma tesisinde giderilip giderilemediği ve şehir suyunun içilip içilemeyeceğinin belirlenmesi amacıyla şehir içme suyunda da aynı parametreler çalışılmıştır.

Kirlilik parametreleri öncelikle TS-266'da belirtilen yöntemler esas alınarak yapılmıştır. Fakat TS-266'da yer almayan pek çok parametre farklı yöntemlerle araştırılmıştır. Florür tayininde düşük seviyedeki florür miktarının artırılması amacıyla α -alumina ile zenginleştirme yapılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bir önceki paragraflarda florür zenginleştirmesine yönelik pek çok bilgi verilmiştir. Bu çalışmada özel koşullarda hazırlanan Al_2O_3 'in zenginleştirme işleminde ne derece başarılı olduğu araştırılmıştır. Kalsiyum hidroksit derişiminin florür giderilmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

2.1.1. Cihazlar

1. pH Metre, pH METER, METTLER TOLEDO, MP220,
2. pH elektrodu, METTLER TOLEDO,
3. Spektrofotometre, UV/VIS SPECTROPHOTOMETER, ULTROSPEC 2000,
(Pharmacia Biotech)
4. Referans Elektrot, (Ag/AgCl REFERANS ELEKTRODU),
5. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR
 - a. NİTRAT İyon Seçici Elektrodu, METTLER TOLEDO,
 - b. FLORÜR İyon Seçici Elektrodu, METTLER TOLEDO,
 - c. AMONYUM İyon Seçici Elektrodu, METTLER TOLEDO,
 - d. KLORÜR İyon Seçici Elektrodu, METTLER TOLEDO,
6. Kondüktometre, CONDUCTIVITY METER CD2002,
7. Oksijenmetre, DISSOLVED OXYGEN METER YSI 5000,
8. İyonmetre, İON METER JENWAY 3340.
9. Deiyonize su cihazı, MILLIPORE, ELIX 3

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. HCl (Merck), % 37 saflıkta, $d = 1.186$
2. H_2SO_4 (Merck), % 98 saflıkta, $d = 1.84$
3. CH_3COOH (Merck), % 100 saflıkta, $d = 1.05$
4. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel), analitik saflıkta,
5. NaOH (Merck), analitik saflıkta,
6. NH_3 (Carlo Erba), %24 saflıkta, $d = 0.91$
7. KCl (Merck), analitik saflıkta,
8. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, (Merck), analitik saflıkta,
9. NH_4Cl (Merck), analitik saflıkta,
10. Müreksit (carlo erba), analitik saflıkta,
11. Erio Chrome Black-T (Merck), analitik saflıkta,
12. Fenol ftalein, analitik saflıkta,
13. NaCN (Merck), analitik saflıkta,
14. K_2CrO_4 (Carlo Erba), analitik saflıkta,
15. KH_2PO_4 (Carlo Erba), analitik saflıkta,
16. O-Fenantrolin (Merck), analitik saflıkta,
17. Hidrokinon (Merck), analitik saflıkta,
18. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (Merck), analitik saflıkta,
19. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), analitik saflıkta,
20. H_2O_2 (Merck), analitik saflıkta,
21. Na_2SO_3 (Merck), analitik saflıkta,
22. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), analitik saflıkta,
23. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), analitik saflıkta,
24. Na_2SO_4 (Merck), analitik saflıkta,

25. Gliserin (Merck), analitik saflıkta,
26. Etil alkol (Merck), %95 saflıkta,
27. EDTA (Merck), analitik saflıkta,
28. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Merck), analitik saflıkta,
29. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), analitik saflıkta,
30. KMnO_4 (Carlo Erba), analitik saflıkta,
31. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck), analitik saflıkta,
32. NaCl (Merck), analitik saflıkta,
33. AgNO_3 (Merck), analitik saflıkta,
34. CaCO_3 (Merck), analitik saflıkta,
35. NaF (Merck), analitik saflıkta,
36. NaNO_3 (Merck), analitik saflıkta,
37. NH_4NO_3 (Merck), analitik saflıkta,
38. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Merck), analitik saflıkta,
39. TISAB (Thermo Orison)
40. Alumina (Laboratuvarda elde edildi.)
41. Deiyonize su

2.2. Yöntem

Türkiye'nin "kendi sınırları içinde denize ulaşan 1200 km uzunluğundaki" en uzun nehri olan Kızılırmak, Kızılbaş'dan doğar. Sivas, Kayseri, Nevşehir ve Kırşehir topraklarını sulayan Kızılırmak, Anadolu yaylasından bir yay çizerek Kırıkkale, Ankara'nın doğusu, Çankırı'nın güneydoğusunu dolanarak Çorum'a gelir. Çorum'un ardından Sinop sınırlarından Samsun'a geçen nehir, Samsun Bafra'dan da denize dökülür.

Kızılırmak Nehri'nin Kırıkkale bölgesinin üç farklı noktasından (Kapulukaya baraj çıkışı, Rafineri köprü altı ve Yahşihan köprü) örnekler alındı. Örnekler, bir metre kadar içeriden, yarım metre derinlikten ve sürekli akmakta olan bölümünden birer litrelik renkli cam şişelere 6 ay süre ile aylık olarak alındı. Özellikle (çözülmüş oksijen) DO tayini için şişe hava kalmayacak şekilde tamamen dolduruldu. Alınan su örnekleri buzdolabında 4 °C'de saklandı. Analiz yapılacak süreleri Çizelge Ek2 'de örnek saklama koşullarında verilmiştir.

Su örnekleri üzerinde 15 parametre çalışıldı. Bunlar; Çözülmüş oksijen (DO), pH, iletkenlik, buharlaştırma kalıntısı (BKM), toplam organik madde (TOC), klorür, kalsiyum, magnezyum, fosfat, amonyum, sülfat, nitrat, florür, demir ve UV değeridir.

Özellikle İSE'un tayin sınırının altındaki florür iyonu miktarının belirlenmesi amacıyla yeni bir yöntem denendi. Bu amaçla homojen ortamda çöktürmeyle elde edilen nötral alumina^(66,67) kullanıldı. Alumina üzerinde adsorbe olan florür konsantre edilip İSE ile tayin edilmeye çalışıldı. Sonra da geri alınmaya çalışıldı.

Yüksek düzeydeki florür iyonu miktarları da kalsiyum tuzuyla çöktürüldü.

2.2.1. Kızılırmak Nehri'nde Yapılan Tayinler

2.2.1.1. Türk Standartlarına göre Yapılan Tayinler

2.2.1.1.1. Kalsiyum Tayini

TS 266' ya göre EDTA ile yapılarak sonuçlar mg/L olarak ifade edildi.

2.2.1.1.2. Magnezyum Tayini

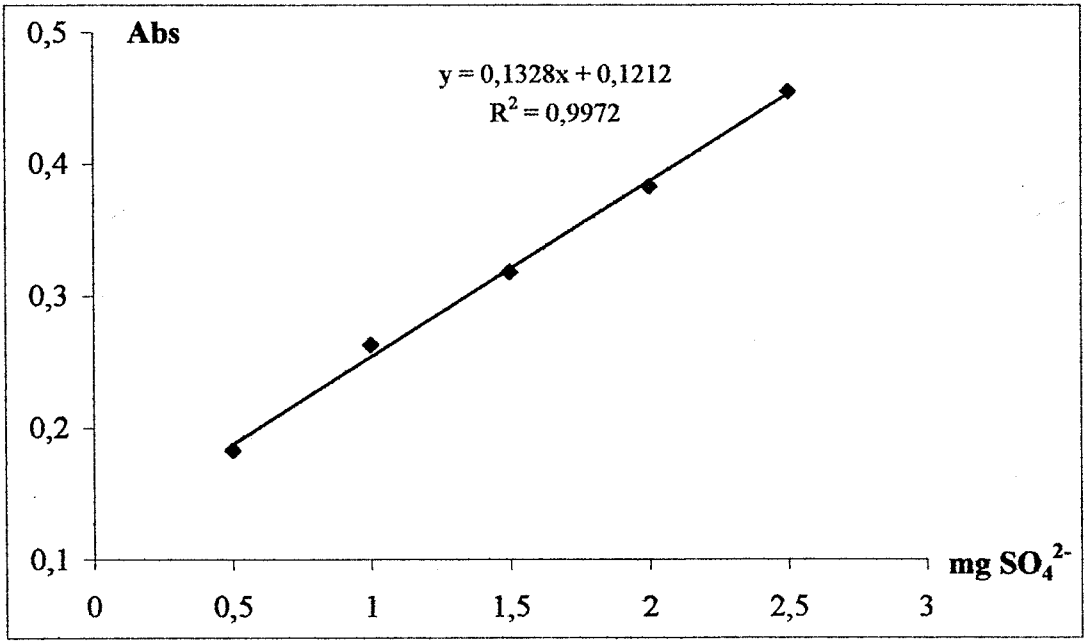
TS 266' ya göre EDTA ile yapılarak sonuçlar mg/L olarak ifade edildi.

2.2.1.1.3. Klorür Tayini

Hem TS 266' ya göre klasik yöntemle yapılarak sonuçlar mg/L olarak hesaplandı. Hem de klorür iyon seçici elektrodu ile yapılarak sonuçlar karşılaştırıldı.

2.2.1.1.4. Sülfat Tayini

TS 266' ya göre yapılmıştır. Sülfat tayini için 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ppm'lik standart sülfat çözeltileri hazırlandı. Her bir çözeltiliye sırasıyla tampon çözelti ve baryum klorür eklendi. 420 nm dalga boyunda absorpsiyonları okundu. Derişime karşı absorpsiyon grafiğe geçirilip kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.1). Kalibrasyon eğrisinden sülfat miktarı ppm olarak bulunmuştur.



Şekil 2.1. Sülfat kalibrasyon eğrisi

2.2.1.1.5. Buharlaştırma kalıntısı tayini (BKM)

TS 266' ya göre yapılarak sonuçlar mg/L olarak hesaplandı.

2.2.1.2. TS 266 Dışında Yapılan Tayinler

2.2.1.2.1. Çözünmüş oksijen (DO)

DO tayini örnek alınır alınmaz yapıldı. Oksijenmetre elektrodunun oda sıcaklığında su örneğine daldırılmasıyla ölçüldü. Çizelge Ek3'de oksijenin sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğü verilmiştir.

2.2.1.2.2. pH tayini

Cam elektrotla yapıldı. pH= 7 ve pH= 4 tamponlarına daldırılarak cihaz kalibre edildi. Elektrot örneklerle daldırılarak pH' ları okundu.

2.2.1.2.3. İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Önce cihaz 1413 μ S (mikro siemens)'lik çözeltiyle kalibre edildi. Elektrot sulara daldırılarak iletkenlikleri ölçüldü.

2.2.1.2.4. UV Değeri⁽⁶⁶⁾

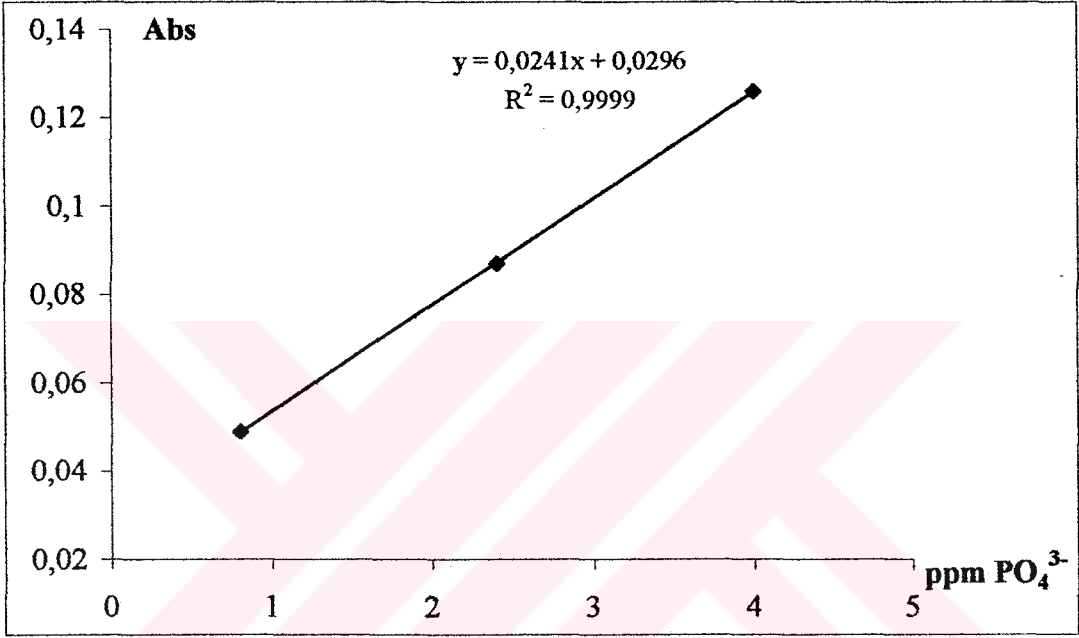
UV değeri ölçümü spektrofotometre kullanılarak 254 nm dalga boyunda yapıldı. Sonuçlar Abs/m olarak verildi.

2.2.1.2.5. Toplam organik karbon (TOC)⁽⁶⁷⁾

Permanganat metodu ile yapıldı. 50 mL su örneği alınıp 1+3 lük H_2SO_4 'ten 5 mL eklendi. 5 mL 0.1 M okzalata eşdeğer miktarda $KMnO_4$ eklendi. Kaynamakta olan su banyosunda yarım saat tutuldu. 5 mL okzalat ilave edildi. Hafif pembe renk oluncaya kadar $KMnO_4$ ile titre edildi. Sarfedilen permanganat miktarından organik madde, oksijen cinsinden hesaplandı. Sonuçlar mg O_2 /L cinsinden ifade edildi.

2.2.1.2.6. Fosfat tayini⁽⁶⁸⁾

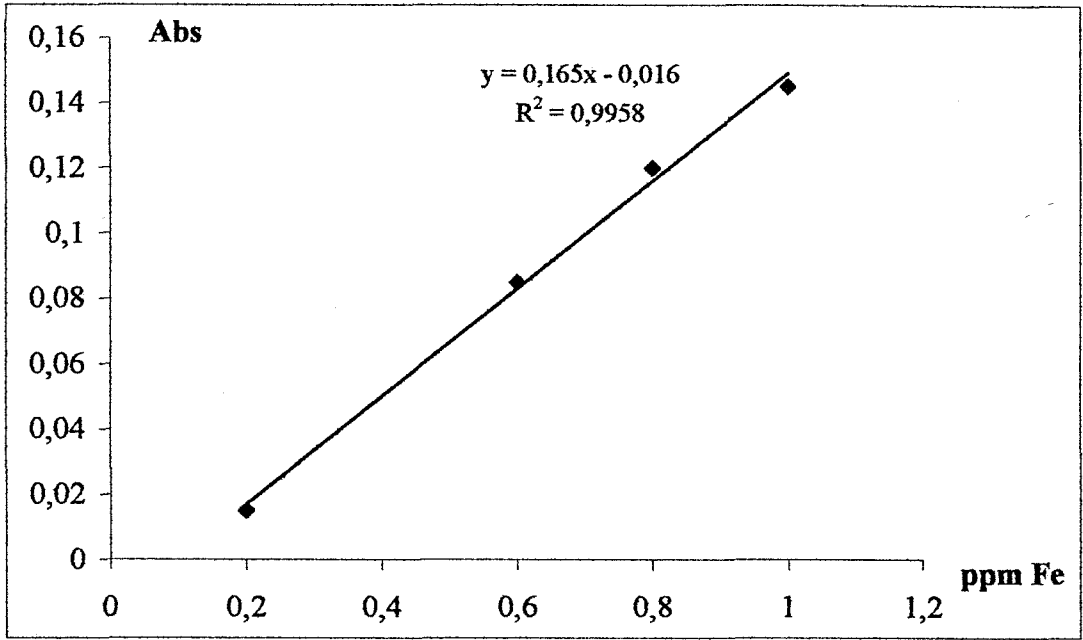
KH_2PO_4 ' tan 702 ppm stok çözelti hazırlandı. Bundan 0.8, 2.4 ve 4 ppm' lik standart çözeltiler hazırlandı. Standartlara sırasıyla amonyum molibdat, hidrokinon ve sodyum sülfid ilave edilerek 690 nm dalga boyunda absorpsiyonları ölçülerek kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.2). Örneklere de aynı işlemler uygulanarak absorpsiyonları ölçüldü ve kalibrasyon eğrisinden derişimleri ppm olarak bulundu.



Şekil 2.2. Fosfat kalibrasyon eğrisi

2.2.1.2.7. Demir tayini⁽⁶⁹⁾

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' dan 10 ppm' lik stok çözelti hazırlandı. Bundan 0.2, 0.6, 0.8 ve 1.0 ppm'lik derişimlerde standartlar hazırlanıp her birine hidroksilamin hidroklorür, sodyum asetat, o-fenantrolin eklenerek 508 nm' de absorpsiyonları okundu. Çizilen kalibrasyon eğrisinden (Şekil 2.3) örneklerdeki demir miktarı ppm olarak bulundu.



Şekil 2.3. Demir kalibrasyon eğrisi

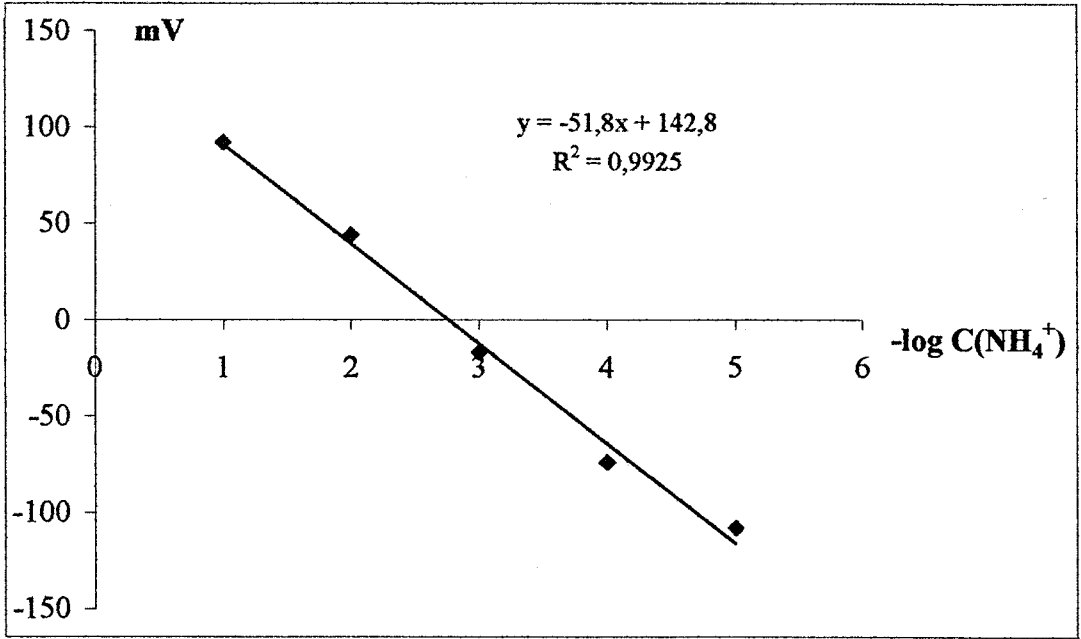
2.2.1.3. İyon Seçici Elektrotlarla Yapılan Tayinler⁽⁷⁰⁾

2.2.1.3.1. Amonyum Tayini

Standart amonyum çözeltisi: 120°C de 2 saat etüvde kurutulmuş olan NH_4Cl 'den 0.1 M stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltiden 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M'lık standart çözeltiler hazırlandı.

İyon şiddeti ayarlayıcısı olarak 0.9 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi hazırlandı.

Standart çözeltilere 1:5 oranında $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ iyon şiddeti dengeleyici çözelti ilave edildi. Amonyum elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak standart çözeltilerin mV olarak okunan potansiyellerine (E) karşı derişimleri ($-\log C$) grafiğe geçirilip kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.4). Alınan su örneklerine de iyon şiddeti dengeleyici eklenerek potansiyelleri okundu. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak ppm cinsinden amonyum miktarı bulundu.



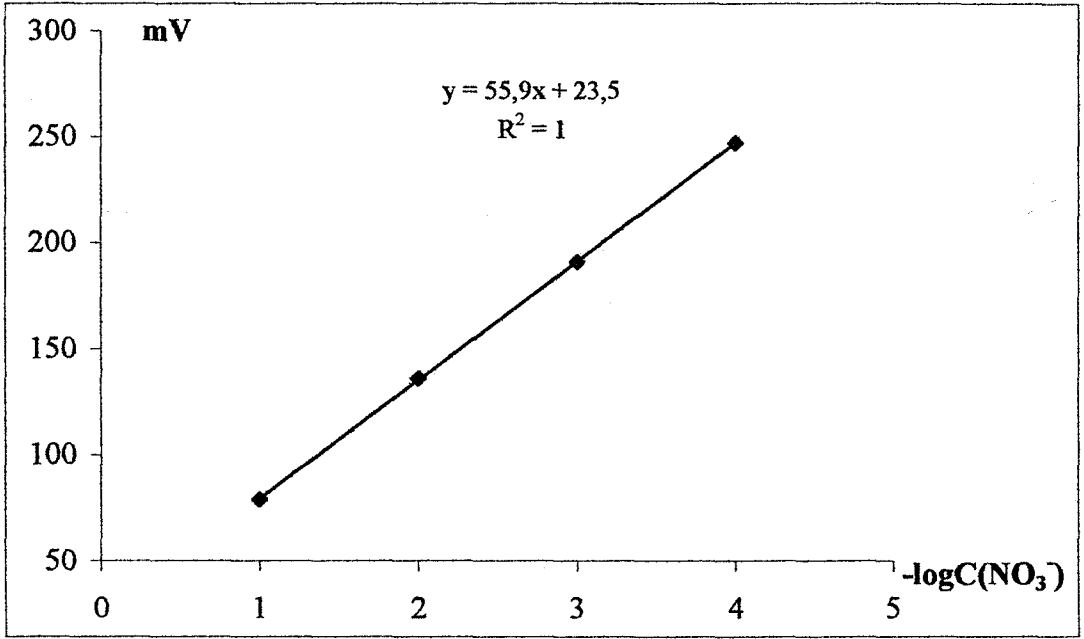
Şekil 2.4. Amonyum kalibrasyon eğrisi

2.2.1.3.2. Nitrat Tayini

Standart nitrat çözeltisi: 120°C de 2 saat etüvde kurutulmuş olan KNO_3 'tan 0.1 M stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltiden 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M'lık standart çözeltiler hazırlandı.

İyon şiddeti ayarlayıcısı olarak yine daha önce hazırlanmış olan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi kullanıldı.

Standart çözeltilere 1:5 oranında $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ iyon şiddeti dengeleyici çözelti ilave edildi. Nitrat elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak standart çözeltilerin mV olarak okunan potansiyellerine (E) karşı derişimleri ($-\log C$) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.5). Alınan su örneklerine de iyon şiddeti dengeleyici eklenerek potansiyelleri okundu. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak ppm cinsinden nitrat miktarı bulundu.



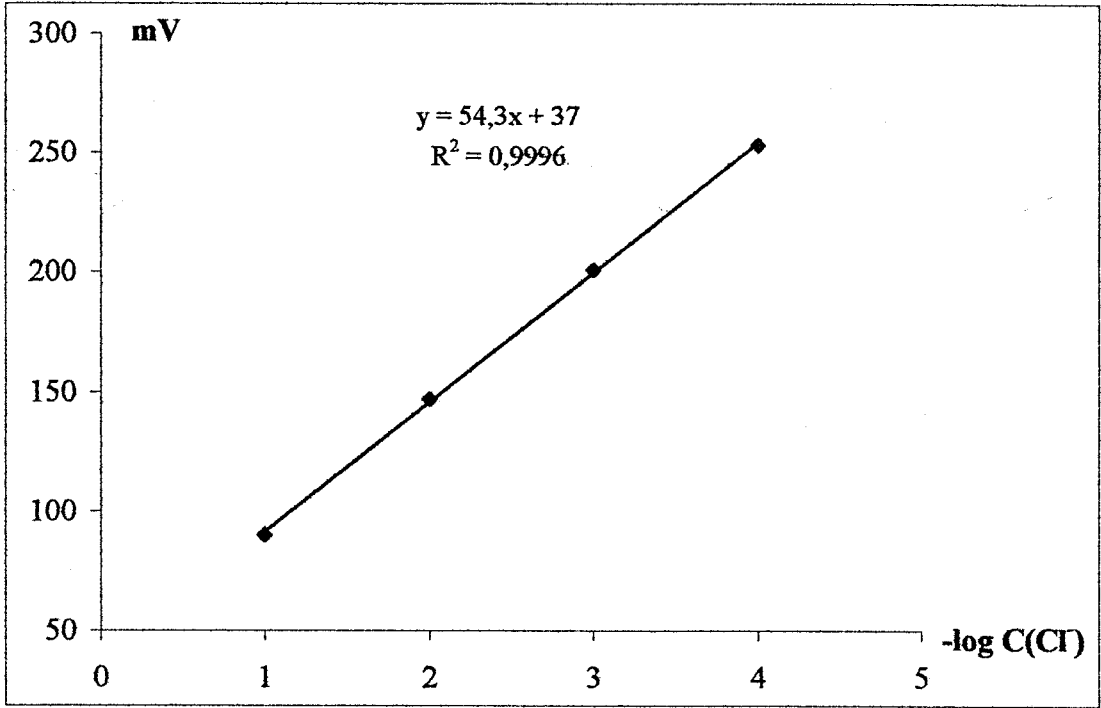
Şekil 2.5. Nitrat kalibrasyon eğrisi

2.2.1.2.3. Klorür

Standart klorür çözeltisi: 120°C de 2 saat etüvde kurutulmuş olan NaCl'den 0.1 M stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltiden 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M'lık standart çözeltiler hazırlandı.

İyon şiddeti ayarlayıcısı olarak 5 M NaNO_3 çözeltisi hazırlandı.

Standart çözeltilere 1:5 oranında NaNO_3 iyon şiddeti dengeleyici çözelti ilave edildi. Klorür elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak standart çözeltilerin mV olarak okunan potansiyellerine (E) karşı derişimleri ($-\log C$) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.6). Alınan su örneklerine de iyon şiddeti dengeleyici eklenerek potansiyelleri okundu. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak ppm cinsinden klorür miktarı bulundu.



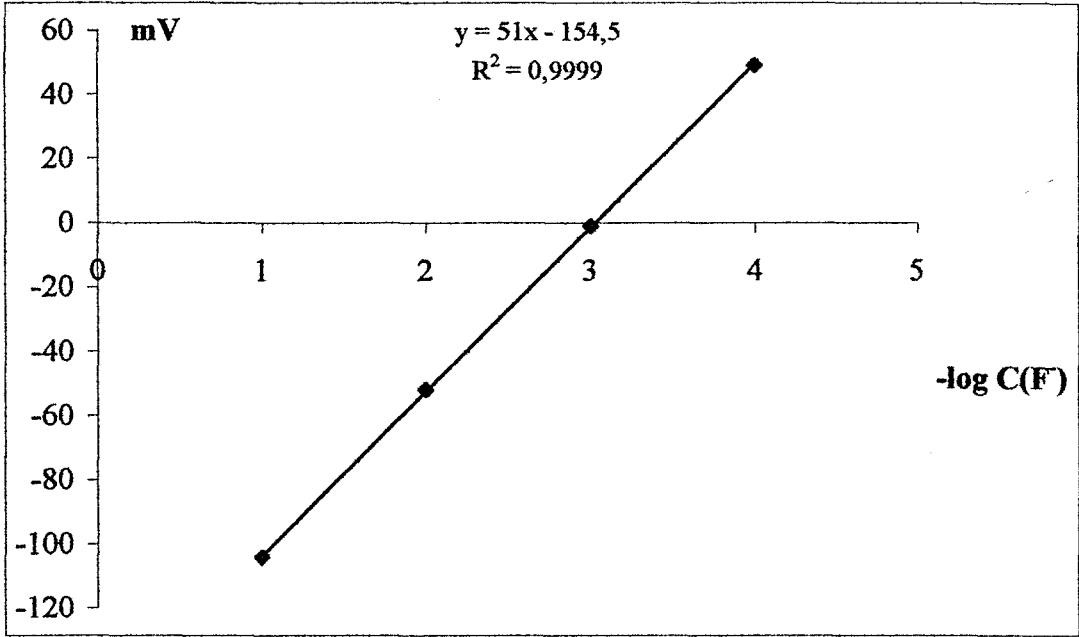
Şekil 2.6. Klorür kalibrasyon eğrisi

2.2.1.3.4. Florür ve Alumina ile Zenginleştirme

Standart florür çözeltisi: 120°C de 2 saat etüvde kurutulmuş olan NaF'den 0.1M stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltiden 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M'lık standart çözeltiler hazırlandı.

İyon şiddeti ayarlayıcısı olarak TISAB tampon çözeltisi kullanıldı.

Standart çözeltilere 1:5 oranında TISAB, iyon şiddeti dengeleyici çözelti ilave edildi. Florür elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak standart çözeltilerin mV olarak okunan potansiyellerine (E) karşı derişimleri ($-\log C$) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.7). Alınan su örneklerine de iyon şiddeti dengeleyici eklenerek potansiyelleri okundu. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak ppm cinsinden florür miktarı bulundu.



Şekil 2.7. Florür kalibrasyon eğrisi

Yapılan çalışmalarda florür miktarı İSE ile tayin edilebilecek aralıkta olduğu için doğrudan elektrot ile tayin edildi. Düşük seviyedeki florür miktarlarını İSE ile tayin edebilmek için yeni bir yöntem denendi. Bu amaçla homojen çöktürme yöntemiyle hazırlanan nötral alumina kullanıldı. Aşağıdaki şekilde yeni bir yöntemle özel olarak hazırlandı:

Üre ile homojen ortamda çöktürme yöntemiyle ince alumina tozu üretmek için öncelikle az miktarda nitrik asit eklenerek $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ile derişimi 0.4 M olan Al^{+3} stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden 0.1 M derişiminde yeni çözelti hazırlandı. 103.6 g üre ilave edildi. Derişik amonyak çözeltisi ile $\text{pH} = 3.44$ yapıldı. Elde edilen homojen karışım bir magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde kaynayana kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta yaklaşık 4 saat bekletildi. Çökme tamamlandıktan sonra adi süzgeç kağıdından süzülen alüminyum hidroksit tozu 100°C 'de 2 saat

etüvde kurutuldu. 1100°C'de 4 saat bekletilerek aluminyun oksit haline dönüştürüldü^(71,72).

Çizelge 2.1. Aluminanın Özellikleri⁽⁷³⁾

Tür	Nötral *, α -Al ₂ O ₃
Partikül çapı	Küresel
Bağımsız parçacıkların ortalama çapı	0.6 μ m
Aglomerasyon ortalama çapı	17 μ m
Hacımsal aglomerasyon yüzdesi	54
Spesifik yüzey alanı	77 m ² /g
Toplam spesifik gözenek hacmi	0.263 cm ³ /g
Mikro spesifik gözenek hacmi	0.00275 cm ³ /g
Mezo spesifik gözenek hacmi	0.260 cm ³ /g
Yoğunluk	3.5 cm ³ /g

*10 % Al₂O₃/H₂O

Bu çalışmanın amacı 10⁻⁸ M gibi çok düşük seviyelerdeki florür miktarını ISE ile tayin edebilmektir. Bu amaçla alumina kolonlar kullanılarak önce kolonda florür tutturulmaya sonra küçük bir eluent hacmiyle geri alınmaya çalışıldı. Yapılan bir çalışmada florür iyonunun alumina kolonda çok kuvvetle tutulduğu ve güçlü bir mobil faz kullanılsa bile geri alınamadığı belirtilmiştir⁽⁷⁴⁾. Bu yüzden geri alınabilirlik daha da önem kazanmıştır. Öncelikle 10⁻³ M derişimindeki florür çözeltisi ile çalışılarak optimum şartlar ve "breakthrough" hacmi belirlenmeye çalışıldı.

0.5 g α -alumina alınarak pastör pipetle kolonlar hazırlandı. pH 3.0, 4.0 ve 5.0 arasında değiştirilerek tutunma için uygun pH bulunmaya çalışıldı. pH'lar 0.05 M HCl çözeltisi ile ayarlandı. Her pH değiştirildiğinde aynı pH'taki saf su 10 mL'lik hacımlarda iki kez geçirilerek alumina kolon aktif hale getirildi. Farklı pH'larda 20 mL'lik hacımlardaki florür çözeltisi geçirildi. Süzüntüler 5'er mL'lik

hacımlarda toplanarak tutunmanın en iyi gerçekleştiği pH bulundu. Tutunma pH= 5.0' te daha yüksek olduğu gözlemlendi. Sonuçlar Çizelge 2.1'de verildi.

Çizelge 2.2. Alumina Kolonda Tutunmanın pH ile Değişimi

pH	% Tutunma
3	15
4	31
5	60
6.52*	0

* 10^{-3} M florür çözeltisinin kendisi geçirildi.

Diğer pH'lar asit çözeltisi ile hazırlanmışken bu çözeltiye hiçbir şey katılmadı. pH=6.52'de tutunma olmadığı belirlendi.

10^{-3} M için "Breakthrough" hacmi 5 mL olarak belirlendi (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.3. Alumina Kolonda Tutunmanın Süzüntü Hacmi ile Değişimi

Süzüntü hacmi (mL)	% Tutunma
5	99
5	81
5	66
5	60

Geri alınabilirlik çalışmaları farklı pH'larda yapıldı. pH, 0.1 M NaOH çözeltisi ile ayarlandı, (Çizelge 2.3¹). Geri alınabilirlik % 29'un üzerine çıkılamadı. pH=3.48'de %4.5 bulunmuştur. Daha sonra florür iyonunun ile Al^{+3} 'ün yaptığı kompleksten (AlF_6^{+3}) yararlanmak için alüminyum sülfat kullanıldı. 1.67×10^{-4} M $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisinin pH'ı yine NaOH çözeltisi ile ayarlanarak farklı pH'larda geri alınmaya çalışıldı (Çizelge 2.3²). En iyi sonucun pH=9.50'de % 45 olduğu bulundu.

Çizelge 2.4. Geri Alınabilirlik Çalışmaları

pH	% R ¹	pH	% R ²
3.48	4.5	4.32	12
6.24	5.6	9.01	39.4
8.00	17	9.50	45
9.00	0	10.22	38
12.00	29.4	11.09	13
13.00	28	12.88	13

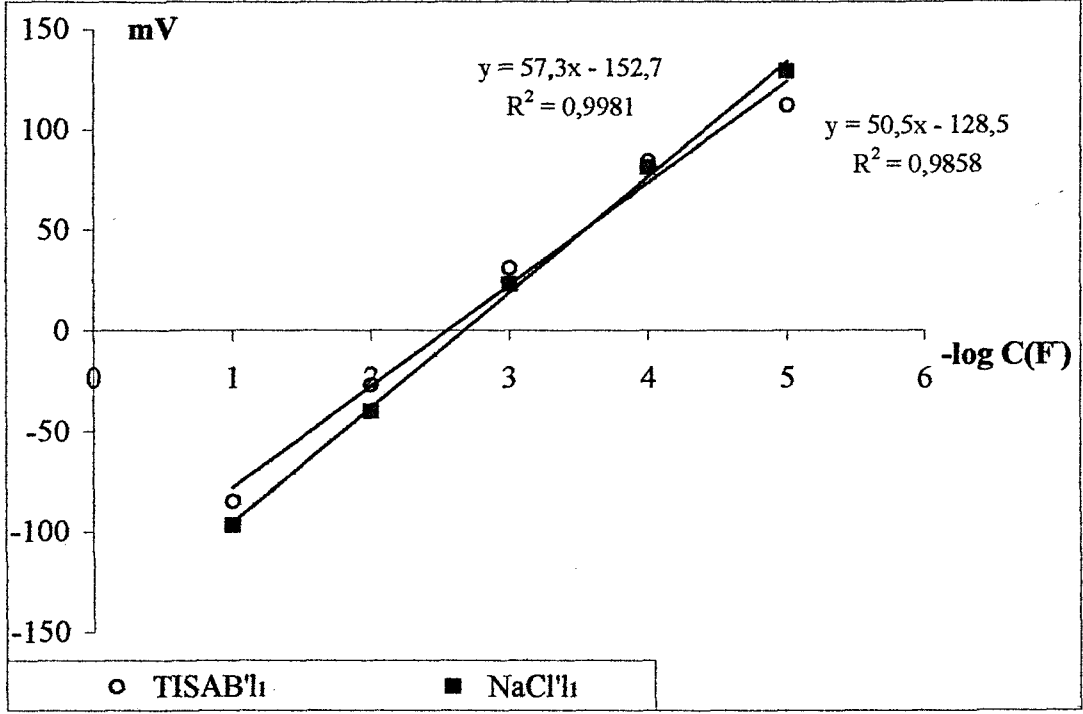
¹NaOH'le

²Al₂(SO₄)₃'la

ISE ile florür iyonu tayininde iyon şiddeti ayarlayıcı çözelti olarak TISAB kullanıldı. Aynı çalışma TISAB yerine 1 M NaCl çözeltisi kullanılarak da yapıldı. Her bir standart florür çözeltisine NaCl çözeltisi ekledikten sonra potansiyelleri okundu. pH' ları farklı olduğu halde TISAB ile çizilen kalibrasyon eğrisine paralel bir eğri elde edildi (Şekil 2.8).

Çizelge 2.5. TISAB- NaCl İyon Şiddeti Ayarlayıcı Değerlerinin Karşılaştırılması

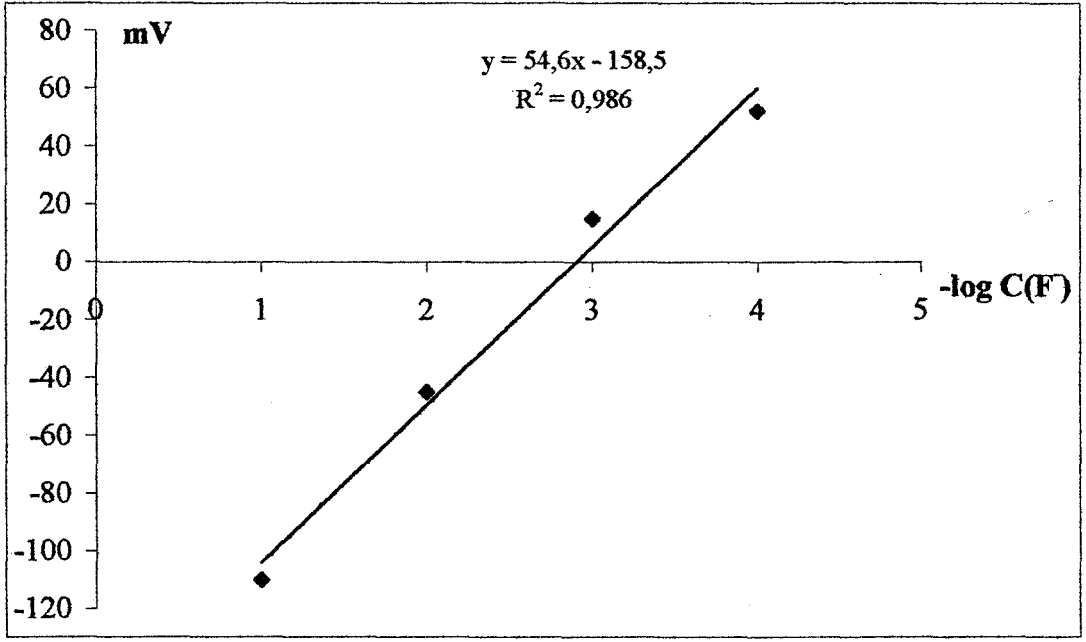
Derişim (M)	TISAB (mV)	pH	1 M NaCl (mV)	pH
10 ⁻¹	-139	5.25	-139	7.90
10 ⁻²	-85	5.25	-82	7.60
10 ⁻³	-16	5.25	-26	6.80
10 ⁻⁴	46	5.25	29	6.20
10 ⁻⁵	78	5.25	65	5.65



Şekil 2.8. TISAB-NaCl karşılaştırmalı kalibrasyon eğrisi

2.2.5. Florür Giderilmesi Çalışmaları

Standart florür çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 2.9). Florür giderilmesi çalışmaları amacıyla kalsiyum hidroksit çözeltisi kullanıldı. 10^{-2} M F^- çözeltisiyle çalışıldı. Çözeltiye her kalsiyum hidroksit eklendiğinde pH'lar okundu ve HCl çözeltisi ile pH= 6.50'ye ayarlandı. Önce 10^{-2} M'ın mV olarak potansiyeli okundu. Sonra da belirli hacımlarda 0.1 M $Ca(OH)_2$ çözeltisi eklenerek potansiyelleri okundu. Kalibrasyon eğrisinden ppm olarak derişimleri okundu.

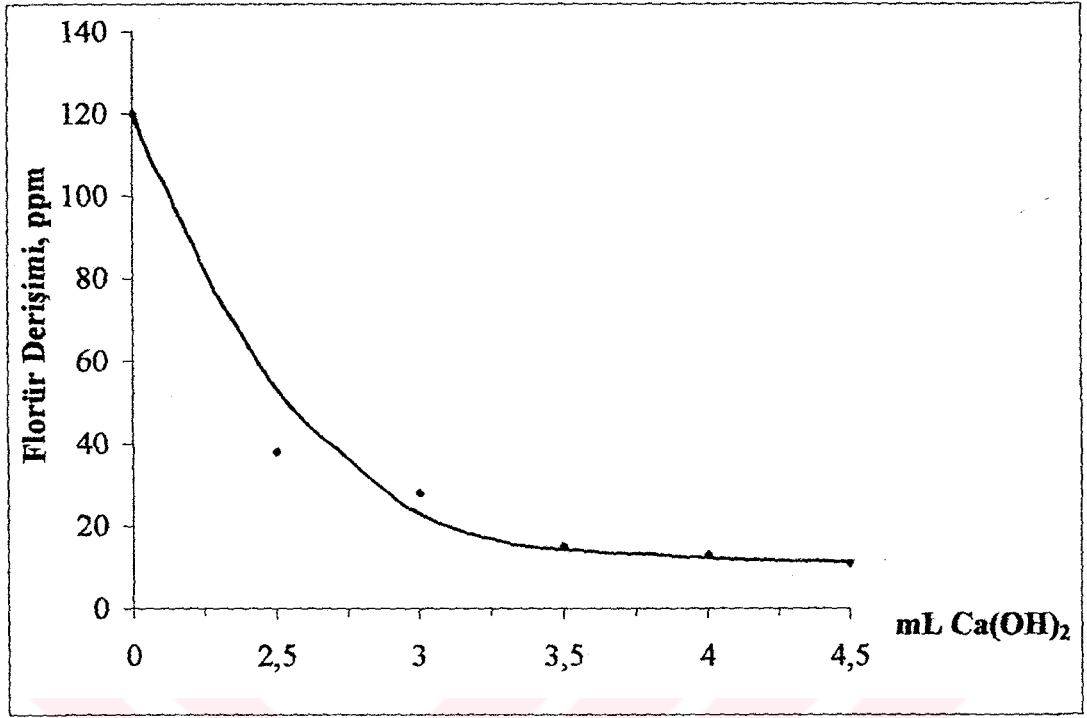


Şekil 2.9. Florür giderilmesi için florür kalibrasyon eğrisi

Çizelge 2.6. Kalsiyum Hidroksitle Florür Giderilmesi Çalışmaları

Eklenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hacmi (mL)	Okunan potansiyel (mV)	Derişim (ppm)*
0	-45	120
2.5	-10	38
3.0	-4	28
3.5	9	15
4.0	16	13
4.5	20	11

* 10^{-2} M Florür çözeltisi



Şekil 2.10. Kalsiyum hidroksitle florür derişiminin değışimi

3. ARASTIRMA BULGULARI VE TARTISMA

3.1. Kizilirmak Nehri Su Analizleri Sonuclari

Kırıkkale ili Kapulukaya barajı, Rafineri köprü altı ve Yahşihan bölgelerinden alınan su örneklerinde, 6 ay süreyle yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ayrıca analizler sonucunda bulunan minimum, maksimum ve ortalama değerler Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Kırıkkale içme suyunda da aynı analizler yapılarak sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.



Çizelge 3. 1. Kızılırmak Nebrinin Belirlenen Örnekleme Noktalarından Alınan Su Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Aylar	Örnek No	Çöz. O ₂ ^a (ppm)	pH	TOC (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	NH ₄ ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	F ⁻ (ppm)	BKM (ppm)	İletkenlik μ s	UV	Fe ²⁺ (ppm)
Ocak	1	13.30 ₂	7.99	—	109	40	173	—	—	—	—	—	1.90	912	1111	—	—
	2	12.00 ₂	7.91	—	103	46	163	—	—	—	—	—	1.35	1380	1522	—	—
	3	6.85 ₂	7.77	—	144	33	163	—	—	—	—	—	1.07	—	2961	—	—
Şubat	1	11.08 ₂	8.08	8.8	113	33	176	—	—	—	396	—	1.90	996	1443	—	—
	2	11.19 ₃	8.17	7.6	117	28	186	—	—	—	360	—	1.51	1019	1367	—	—
	3	10.98 ₄	8.13	5.2	122	37	182	—	—	—	150	—	2.28	856	1371	—	—
Mart	1	9.16 ₆	8.23	7.4	103	41	195	—	—	—	375	4.92	7.56	890	1423	—	—
	2	9.99 ₇	8.45	14.2	101	34	207	—	—	—	296	3.91	6.15	883	1419	—	—
	3	9.12 ₈	8.32	6.2	108	29	195	—	—	—	310	4.39	5.36	863	1454	—	—
Nisan	1	10.82 ₁₁	8.33	14.4	116	36	319	224	—	0.72	350	5.53	3.62	668	1563	0.076	—
	2	11.56 ₁₂	8.22	8.6	119	43	246	224	—	0.57	325	4.65	2.00	778	1514	0.084	—
	3	9.95 ₁₃	8.03	9.2	122	35	211	224	—	0.90	410	6.20	1.07	735	1556	0.085	—
Mayıs	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	11.50 ₁₅	8.41	11.6	111	32	241	200	1.90	3.20	365	13.88	5.35	940	1463	0.086	—
	3	6.51 ₁₆	7.96	10.4	103	41	236	178	1.70	3.20	360	7.81	1.20	939	1388	0.110	—
	1	8.62 ₁₆	7.38	9.2	109	30	255	251	1.35	1.43	344	5.53	0.76	962	1485	—	—
	2	9.02 ₁₇	8.29	6.6	107	47	226	251	1.00	1.14	360	3.91	0.42	922	1393	—	—
	3	5.11 ₁₇	7.75	8.0	112	34	216	224	4.25	1.14	370	8.76	0.34	933	1604	—	—
Haziran	1	6.71 ₁₇	7.97	9.5	188	44	324	335	1.25	1.70	375	4.92	1.51	1016	1553	0.100	—
	2	8.55 ₁₈	8.16	10.0	172	36	250	316	1.00	1.27	390	4.65	2.39	701	1524	0.100	—
	3	7.23 ₁₈	7.84	8.0	175	35	250	299	1.15	2.54	420	5.22	2.68	939	1535	0.104	—
	1	6.41 ₁₈	7.96	7.8	107	42	260	282	1.65	1.14	405	5.53	2.68	1249	1513	0.046	—
	2	8.02 ₁₉	8.24	6.2	106	40	226	282	1.45	0.90	410	5.40	3.79	1238	1520	0.049	—
	3	5.52 ₁₉	7.89	8.2	122	44	231	282	1.50	0.90	420	6.20	2.13	1256	1526	0.058	—

1: Kapulukaya Baraj Çıkışı

2: Rafineri Köprü Altı

3: Yahşihan, Köprü

.. Bu aylarda örnekler 15 gün arayla alınmıştır.

... Değerler iyon seçici elektrotla bulunmuştur.

* Değerler limitin altında (0.3 ppm) bulunmuştur

a: Sıcaklık

Çizelge 3.2. Kızılırmak Nehrinin Belirlenen Örnekleme Noktalarından Alınan Su Örneklerine Ait Minimum, Maksimum ve Ortalama Değerleri

Örnek No	Çöz. O ₂ (ppm)	pH	TOC (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	NH ₄ ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	F ⁻ (ppm)	BKM (ppm)	İletkenlik μ S	UV
1	Min.	6.41	7.4	103	30	173	224	1.25	0.72	344	4.92	0.76	668	1111	0.046
	Max.	13.30	8.33	14.4	188	44	324	335	1.70	405	5.53	7.56	1249	1563	0.100
	Ort.	9.44	7.99	9.52	121	38	243	273	1.42	374	5.29	2.85	956	1442	0.074
2	Min.	8.02	7.91	6.2	101	28	163	1.00	0.57	296	3.91	0.42	701	1367	0.049
	Max.	12.00	8.45	14.2	172	47	250	1.90	3.20	410	13.88	6.15	1380	1524	0.100
	Ort.	10.22	8.23	9.26	117	38	210	255	1.34	362	6.07	2.87	983	1465	0.080
3	Min.	5.11	7.75	5.2	103	29	163	1.15	0.90	150	4.39	0.34	735	1371	0.058
	Max.	10.98	8.32	10.4	175	44	250	299	3.20	420	8.76	5.36	1256	2961	0.110
	Ort.	7.66	7.96	7.88	126	36	211	1.72	1.74	349	6.43	2.02	932	1687	0.090

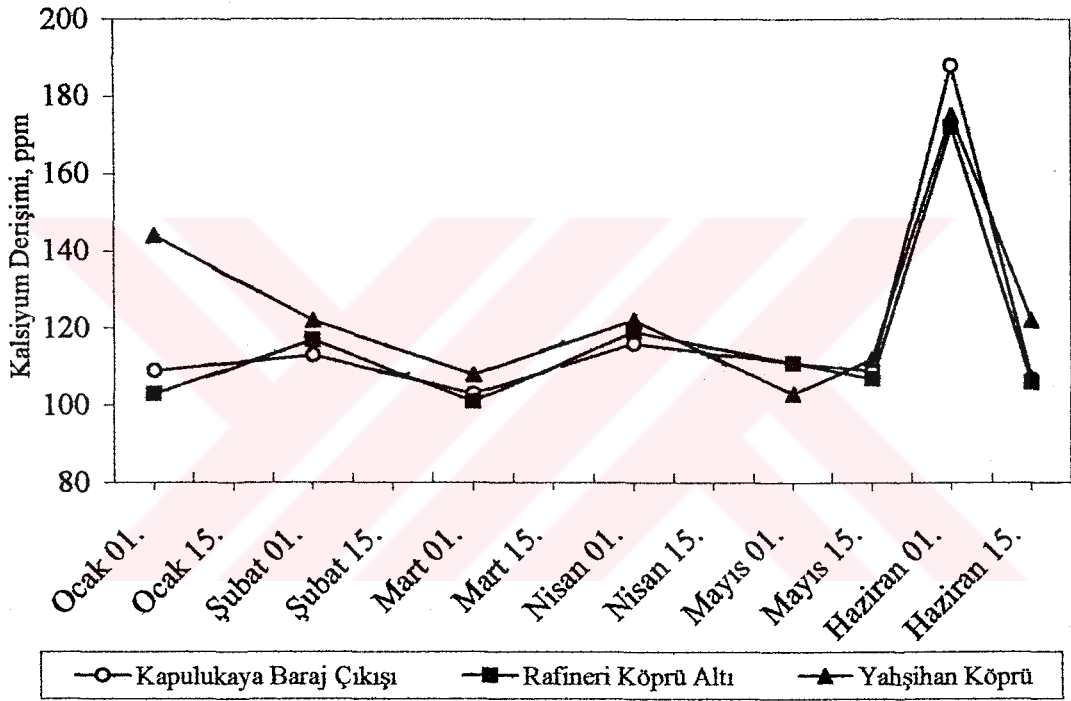
1: Kapulukaya Baraj Çıkışı
2: Rafineri Köprü Altı
3: Yahşihan , Köprü
* Değerler iyon seçici elektrotla bulunmuştur.

Çizelge 3.3. Kırıkkale İçme Suyu Analiz Sonuçları

Çöz. O ₂ (ppm)	pH	TOC (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	NH ₄ ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	F ⁻ (ppm)	BKM (ppm)	İletkenlik μ S	UV	Fe ²⁺ (ppm)
6.34	7.92	7.6	119	37	294	3.2	1.10	351	9.50	3.50	814	1390	0.124	<0.3

3.1.1. Kalsiyum

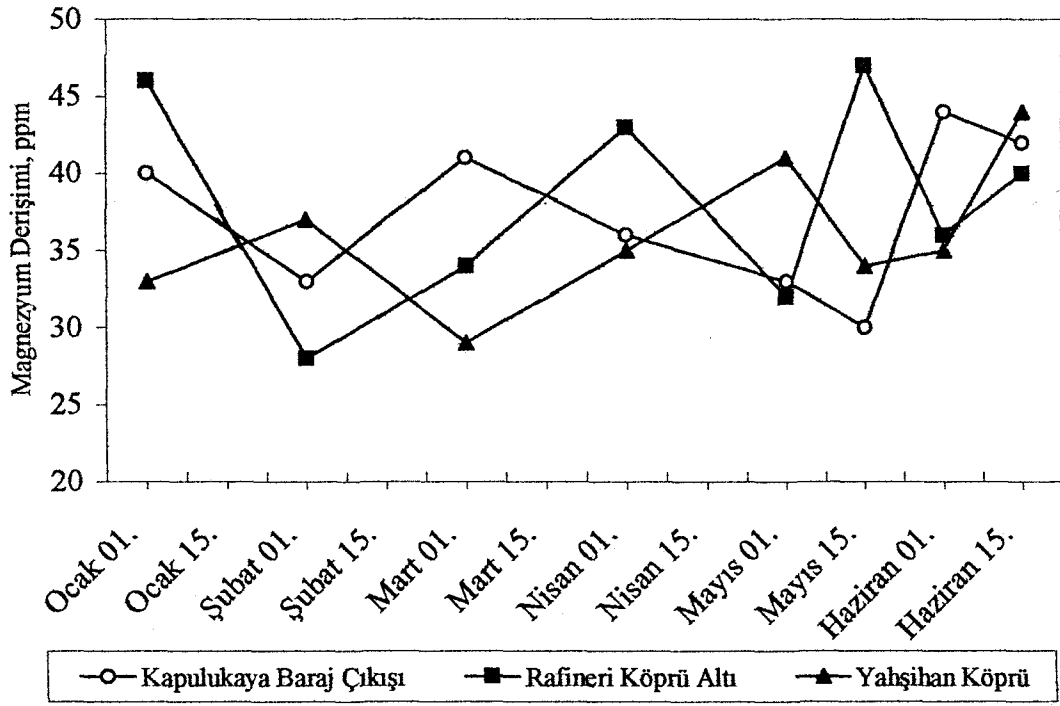
Kapulukaya Barajında 103 ile 188 ppm arasında, ort. 121 ppm olarak bulunmuştur. Rafineri Köprü Altında 101 ile 172 ppm arasında, ort. 117 ppm olarak bulunmuştur. Yahşihanda ise 103 ile 175 ppm arasında, ort. 126 ppm bulunmuştur. Genel olarak bu yüksek değerlerin nedenleri arasında suya evsel deterjan atıkların karıştığı, suyun geçtiği arazilerdeki kayaları ve toprağı çözerek yapısına aldığı söylenebilir.



Şekil 3.1. Kalsiyum miktarının aylara göre dağılımı

3.1.2. Magnezyum

Değerler 28 ile 47 ppm arasında ort. 36 ppm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar müsaade edilebilen değerler arasında değişmektedir.

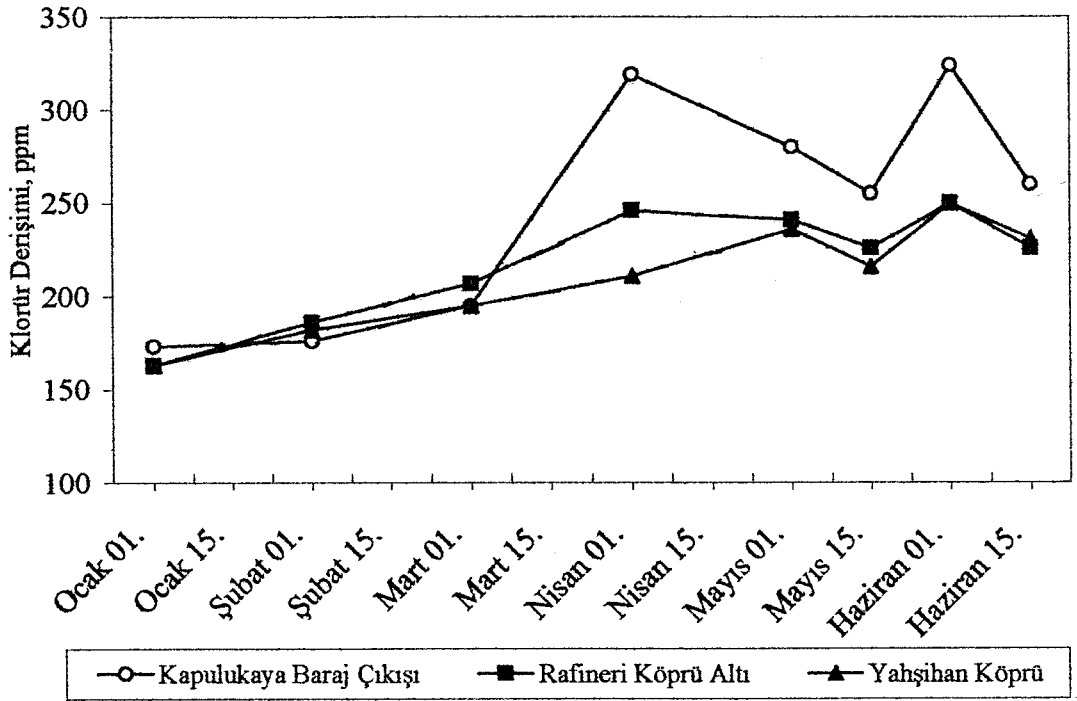


Şekil 3.2. Magnezyum miktarının aylara göre dağılımı

3.1.3. Klorür

Klasik yöntemle bulunan sonuçlara göre bütün sularda 163 ile 324 ppm arasında değişmekte olup zaman zaman müsaade edilebilen değer olan 200 ppm'in üzerine çıkmaktadır. Ortalama değer olan 221 ppm bile müsaade edilebilen değerlerin üzerine çıkmıştır. Sularda 200 ppm'in üzerinde tuz tadı oluşur ve bazı bitkiler tuzlu sudan etkilenir.

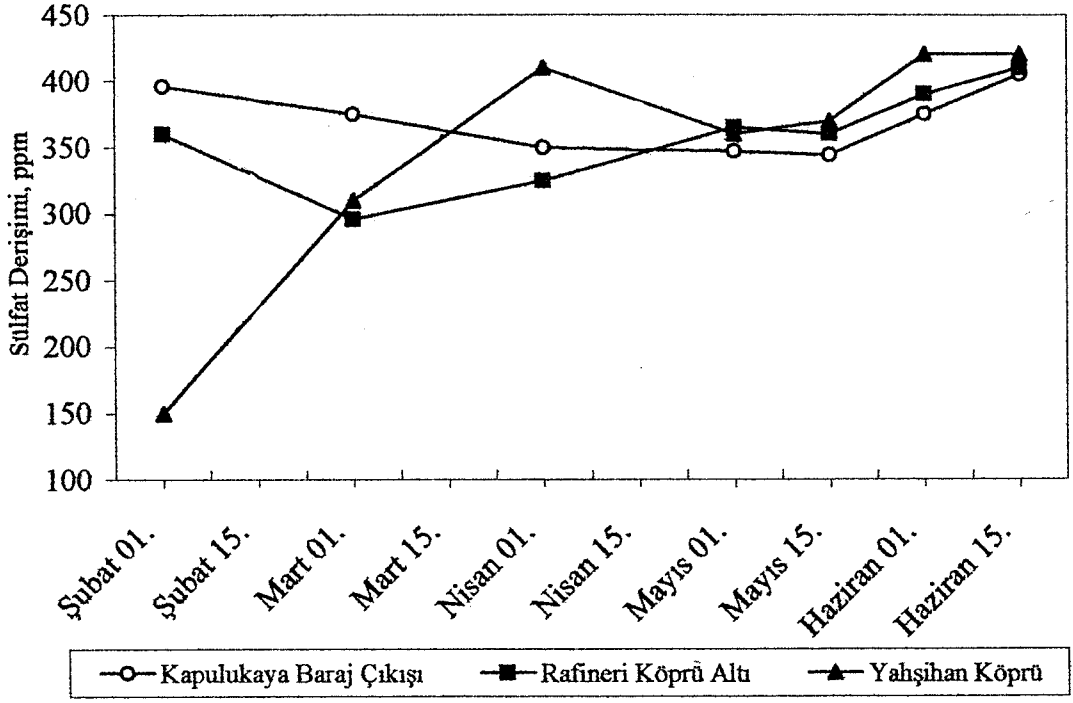
İSE ile ise 178-335 ppm arası bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Klorür miktarının aylara göre dağılımı

3.1.4. Sülfat

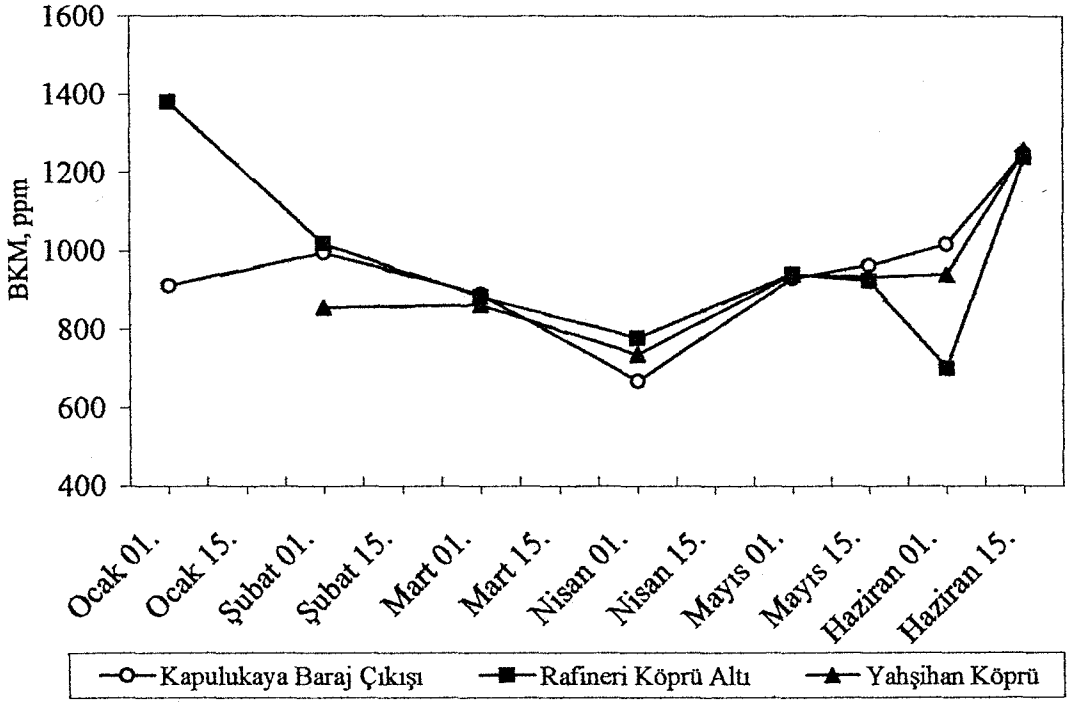
Her üç örnekte 150 ile 420 ppm arasında değişmektedir. Yaz aylarında ve özellikle Yahşihan'da artış göstermektedir. Ortalamalar sırasıyla 374, 362 ve 349 ppm' dir. Müsaade edilebilen değer olan 200 ppm' den oldukça yüksek sonuçlar bulunmuştur. Bu sonuçlar önemli ölçüde kirlenmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Sülfat miktarının aylara göre dağılımı

3.1.4. Buharlaştırma Kalıntısı (BKM)

Genel olarak sonuçlar 668 ile 1380 ppm arasında ve ortalama değer 957 ppm' dir. En yüksek değer Kapulukaya barajından alınan örneklerde bulunmuştur. Buna rağmen sonuçlar müsaade edilebilen değerler arasında kalmaktadır.



Şekil 3.5. Buharlaştırma kalıntısı miktarının aylara göre dağılımı

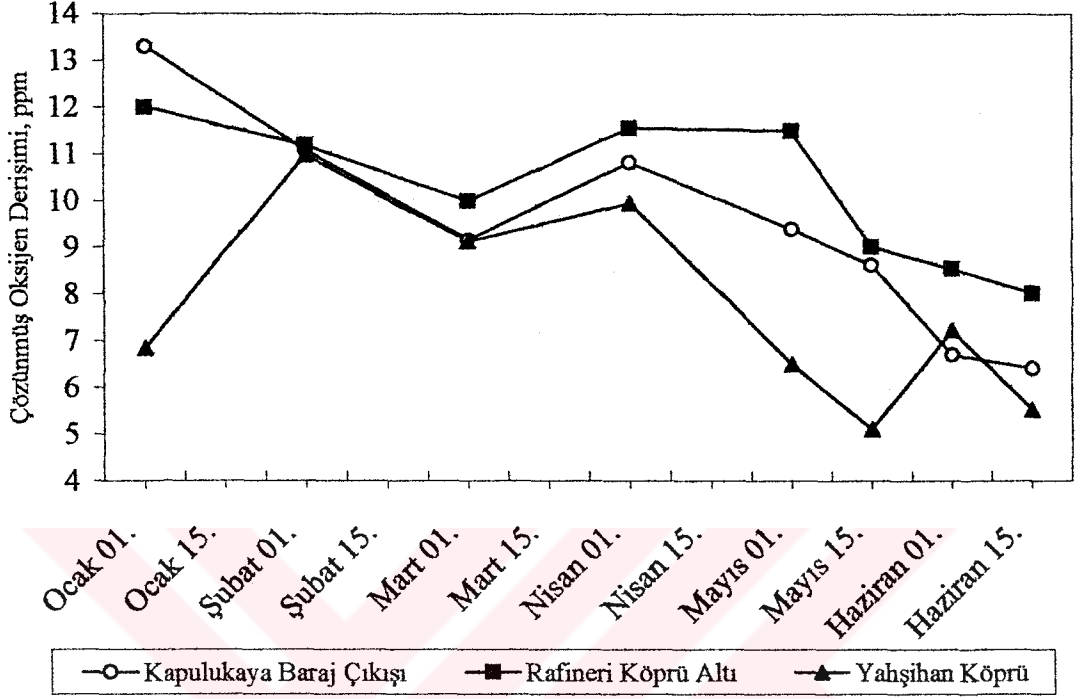
3.1.6. Çözünmüş Oksijen (DO)

Kapulukaya barajında min. 6.41, maks. 13.30 ppm, ortalama 9.44 ppm bulunmuştur. Kışın yağmurlu günlerde müsaade edilebilen değer civarında değiştiği görülmüştür. Yaz aylarına doğru genel bir azalma gözlenmiştir. Ocak ayında görülen 13.30 ppm Haziranda 6.41 ppm' e düşmüştür.

Rafineri köprü altında min. 8.02, maks. 12.00, ort. 10.22 ppm bulunmuştur. Bu değerler müsaade edilebilen değerlerden daha düşüktür.

Yahşihan'da ise min. 5.11, maks. 10.98, ort. 7.66 ppm' dir. Bu değerler de müsaade edilebilen değerlerin çok altındadır.

Her üç bölgede de ölçülen değerlerin barajdan Yahşıhan'a doğru hızlı bir düşüş gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuçlar barajdan sonra önemli ölçüde kirleticinin nehre verildiğini kanıtlamaktadır.



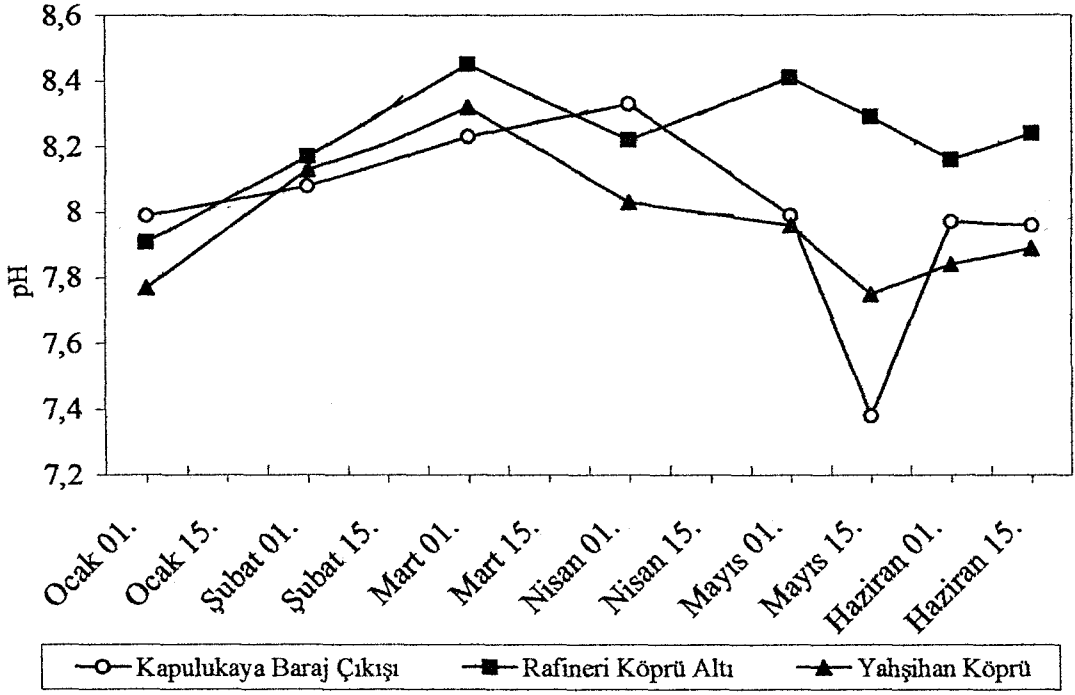
Şekil 3.6. Çözünmüş oksijen miktarının aylara göre dağılımı

3.1.7. pH

Kapulukaya barajında min. 7.38, maks. 8.33, ort. 7.99 bulunmuştur. Genel olarak müsaade edilebilen değeri aşmamakla beraber Mayıs ve Haziran aylarında düşüş gözlenmiştir.

Rafineri köprü altında min. 7.91, maks. 8.45, ort. 8.23 bulunmuştur.

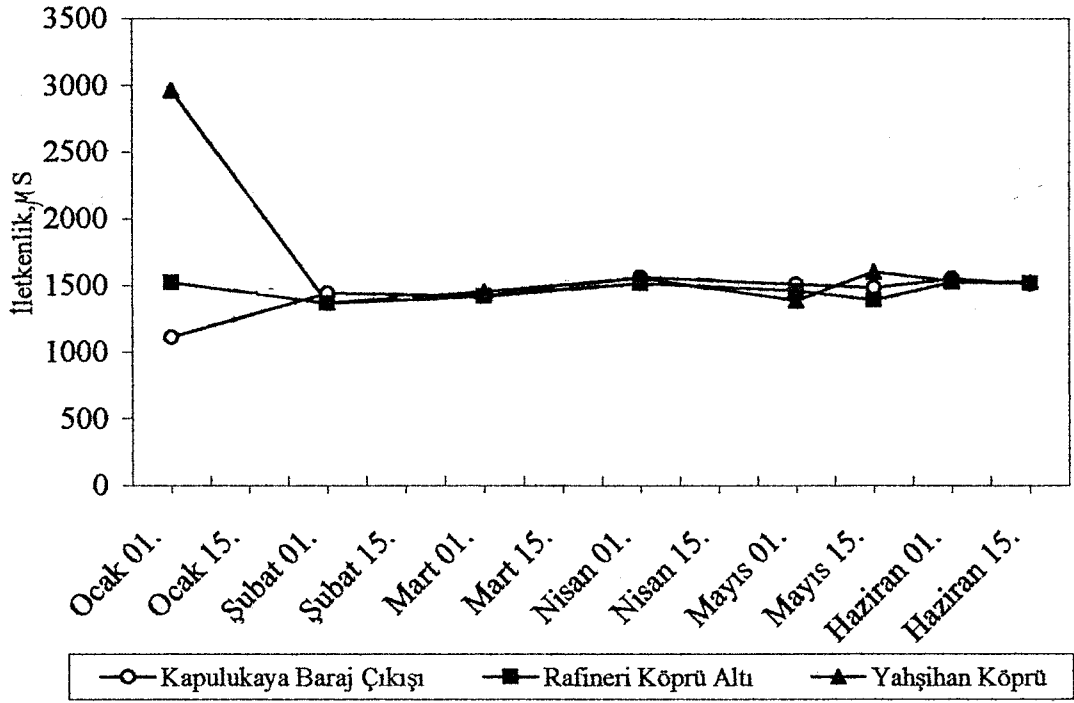
Yahşıhan'da min. 7.75, maks. 8.32, ort. 7.96 bulunmuştur. Genel olarak müsaade edilebilen değerler arasında olmakla beraber Kapulukaya barajında olduğu gibi Mayıs ve Haziran aylarında düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşler aynı zamanda nehir suyunun az olduğu dönemlere rastlaması nedeniyle normaldir.



Şekil 3.7. pH değerinin aylara göre dağılımı

3.1.8. İletkenlik

1111 ile 1687 μS arasında birbirine yakın değerlerde bir dağılım göstermiştir. Bu sonuçlar, nehir suyunun anyon ve katyon yönünden oldukça kirli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.8. İletkenlik değerinin aylara göre dağılımı

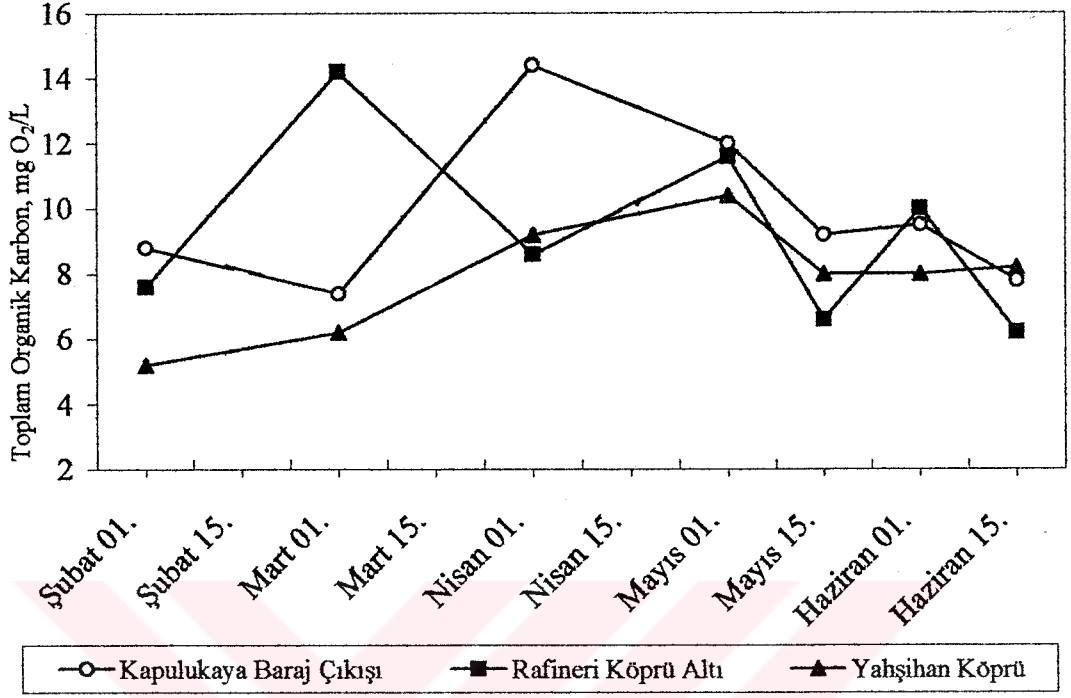
3.1.9. UV Değeri

TS 266'da bulunmayan UV değeri önemli bir kirlilik göstergesidir. Özellikle, TOC, O₂ ile beraber, organik kirlilik hakkında önemli bir ip ucu verir. 254 nm' de yapılan ölçümler 15.8 Abs / m ile 11 Abs / m aralığında değişim göstermektedir. UV değeri TOC ile birlikte kirlilik göstergesidir.

3.1.10. Toplam Organik Karbon (TOC)

Kapulukaya Barajında 7.4 ppm ile 14.4 ppm arasında ort. 9.52 ppm olarak bulunmuştur. Rafineri köprü altında 6.2 ppm ile 14.2 ppm arasında ve ort. 9.26 ppm bulunmuştur. Yahşihan'da ise 5.2 ile 10.4 ppm arasında ve ort. 7.88 ppm olarak bulunmuştur. Artış ve düşüşler aylara göre karışık bir dağılım göstermektedir.

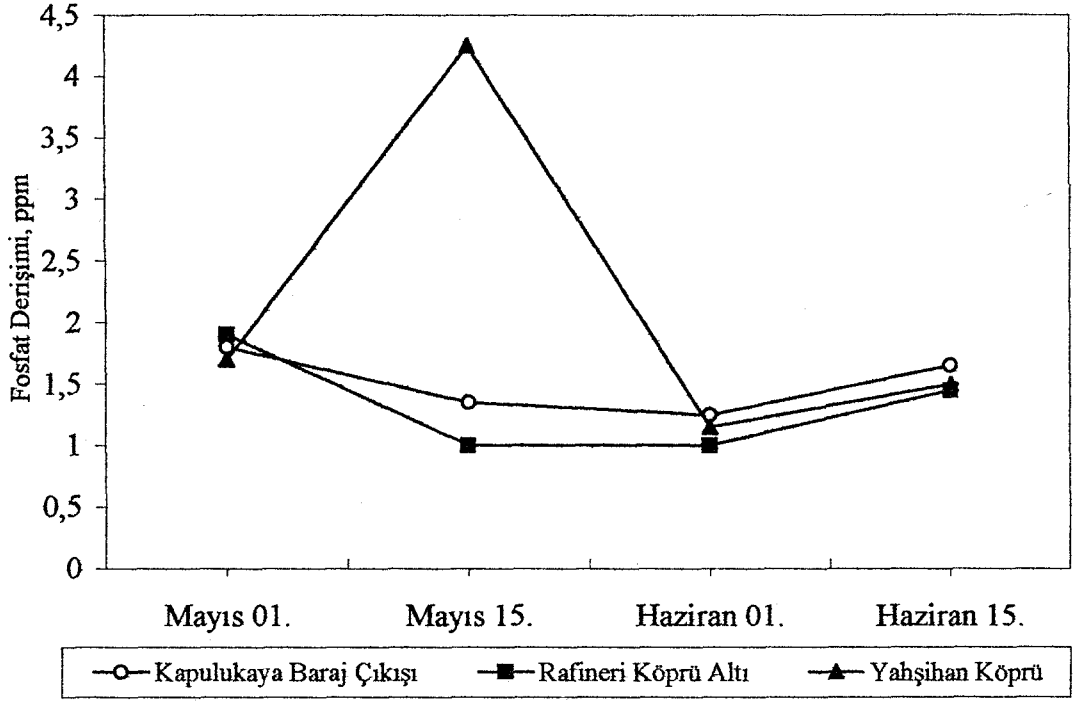
Buna göre sulara önemli ölçüde kirletici maddeler karışmış olduğu düşünülebilir.



Şekil 3.9. Toplam organik karbon miktarının aylara göre dağılımı

3.1.11. Fosfat

Her üç örnekte 1.00 ile 1.90 ppm arasında değişmektedir. Ortalama olarak 1.49 ppm' dir. Avrupa standartlarında (Çizelge Ek1) bu değer 0.5 ppm olarak yer almaktadır. Buna göre suların bol miktarda fosfat içerdiği görülmektedir. Buna neden olarak gübre, evsel atık suların deterjanlı temizlik sularıyla birlikte nehir suyuna karışması gösterilebilir. Fosfat özellikle baraj göllerinde meydana gelebilecek ötrofikasyon açısından önemlidir.



Şekil 3.10. Fosfat miktarının aylara göre dağılımı

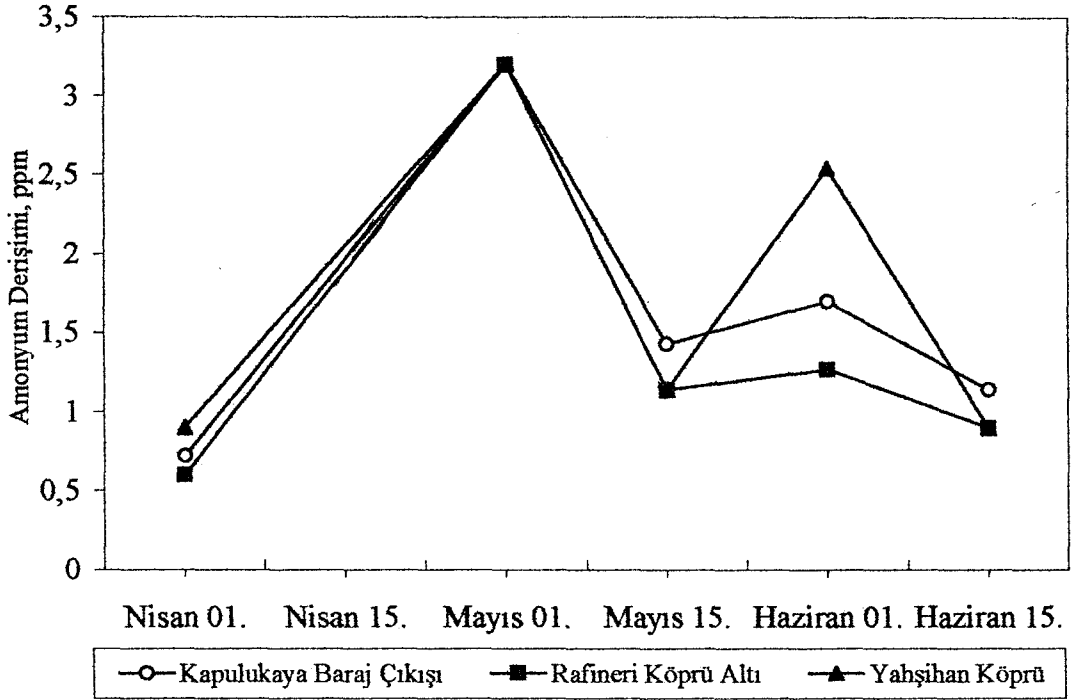
3.1.12. Demir

Nehir suyunun her bir bölgesinde demir miktarı müsaade edilebilen değer olan 0.3 ppm' den daha az bulunmuştur. Sularda demir açısından bir problemin olmadığı tespit edilmiştir.

3.2. İSE'lar ile Yapılan Analiz Sonuçlar

3.2.1. Amonyum

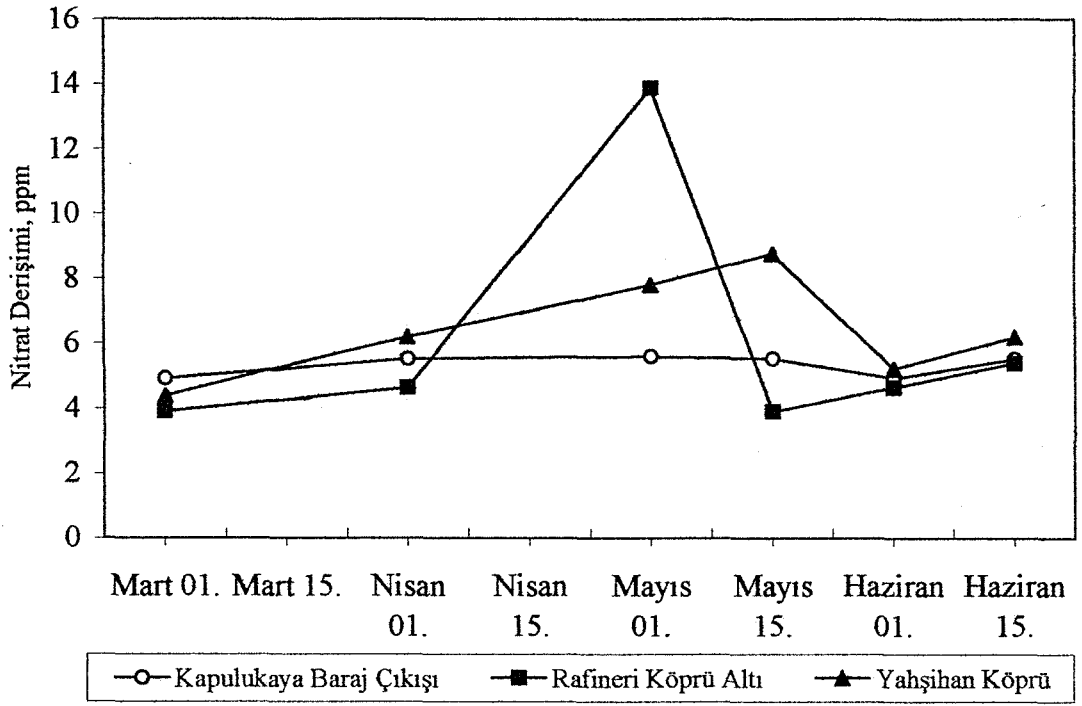
Kapulukaya barajında 0.72 ile 1.70 ppm, Rafineri köprü altında 0.57 ile 3.20 ppm, Yahşihan'da ise 0.90 ile 3.20 ppm arasında değişmektedir. Üç örnek noktasındaki ortalama değerler sırasıyla 1.24, 1.42 ve 1.74 ppm' dir. TS 266' ya (Çizelge Ek1) göre hiç bulunmaması gerekirken bu yüksek değerler kaygı vericidir.



Şekil 3.11. Amonyum miktarının aylara göre dağılımı

3.2.2. Nitrat

Kapulukaya barajında 4.92 ile 5.53 ppm, Rafineri köprü altında 3.91 ile 13.88 ppm, Yahşihan'da ise 4.39 ile 8.76 ppm arasında bulunmuştur. Ortalamalar ise sırasıyla 5.29, 6.07, 6.43 ppm şeklindedir. Müsaade edilebilen bir miktarı bulunmamaktadır. Özellikle Yahşihan suyunda diğer bölgelere oranla bir artış görülmektedir. Bu artış, etraftaki fabrikalardan, mezbahaneden, tarım alanlarında kullanılan gübrelerden ve bunların nehre karışmasından kaynaklanmaktadır.

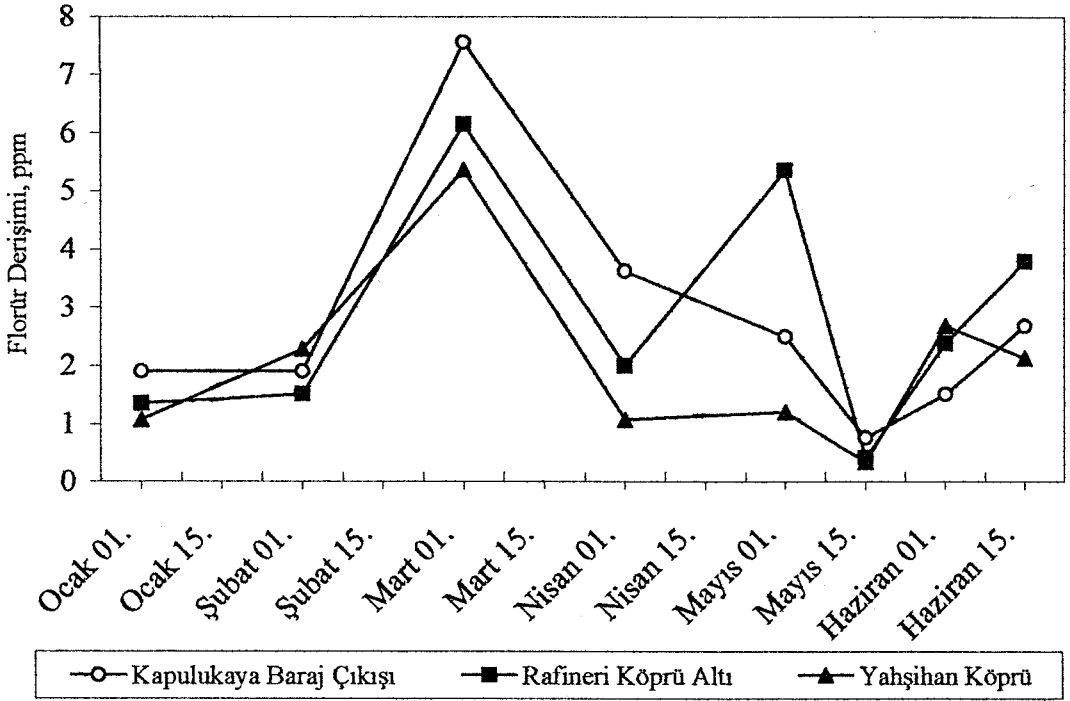


Şekil 3.12. Nitrat miktarının aylara göre dağılımı

3.2.3 Florür ve Alumina ile Zenginleştirme

Kapulukaya barajında 0.76 ile 7.56 ppm, Rafineri köprü altında 0.42 ile 6.15 ppm, Yahşihan'da ise 0.34 ile 5.36 ppm arasında değişmektedir. Ortalama değerler ise sırasıyla 2.85, 2.87, 2.02 ppm' dir. Mart ve Nisan aylarında suyun az olduğu zamanlarda Kapulukaya barajında yüksek sonuçlar çıkmıştır. Sonuçlar diğer aylarda birbirine yakın karışık dağılım göstermektedir. Bu değerler müsaade edilebilen değer (1.5 ppm) çok üzerindedir.

Nehirde florür kirliliği önemli boyuttadır.



Şekil 3.13. Florür miktarının aylara göre dağılımı

10^{-3} M florür çözeltisi ve 0.5 g α - alumina ile yapılan çalışmada en iyi tutunma pH=5.0' te gerçekleşti. 20 mL çözelti geçirildiğinde kolondan geçen ilk 5 mL' de tutunma % 99 oldu. Geçsen toplam hacim sonunda tutunma % 60 olarak bulundu (Çizelge 2.2). İlk 5 mL'de kuvvetli tutunmadan sonra bu şartlar için “breakthrough” hacmi 5 mL olarak görüldü. “Breakthrough” hacmi, derişime ve adsorban miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Buna göre, 10^{-8} M florür içeren suda 0.5 g α -alumina kullanılarak yapılan zenginleştirmede 5 L su kullanılabileceği bulundu. Buradan da α -aluminadan 5 mL çözücü ile florür alındığında derişim 10^{-5} M oldu ki bu derişim de ISE ile tayin edilebilir.

Tutunan florürü geri almak için kullanılan eluentlerden en iyi sonuç pH=9.50'deki NaOH'li $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi ile elde edildi ve % 45 olarak bulundu.

3.3. Kırıkkale İçme Suyu Analizleri

2002 Temmuz ve Ağustos aylarında yapılan 4 analiz ortalaması alınarak sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Bu sonuçlardan çözünmüş oksijen, klorür, sülfat, sertlik, nitrat, florür, TOC, fosfat, iletkenlik miktarları TS 266'da (Çizelge Ek1) müsaade edilebilen değerlerden yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlara göre Kırıkkale suyu içilemeyecek durumdadır. Arıtma tesisi suyu arıtmaya yetmemektedir.

3.4. Florür Giderilmesi

0.1 M kalsiyum hidroksit çözeltisiyle 10^{-2} M florür çözeltisindeki florür, CaF_2 şeklinde çöktürülüp ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmış, florür derişimi 120 ppm'den 11 ppm'e kadar düşürülmüştür. Ortamdaki florür % 91 oranında azaltılmıştır.

4. SONUÇLAR

1. Hem Kızılırmak'ta hem de Kırıkkale içme suyunda düşük seviyede bulunan çözülmüş oksijen, suda organik kirleticilerin varlığını göstermektedir.
2. TOC miktarı önemli oranda yüksek bulunmuştur. Buna göre nehirde ve içme suyunda aşırı oranda kirlilik olduğu söylenebilir.
3. Nitrat, amonyum, sülfat, fosfat ve klorürün barajdan sonra artması, baraj sonrası nehre bir kirlilik karıştığını gösterir.
4. Florür elektrodu için kullanılan iyon şiddeti ayarlayıcı çözelti olarak kullanılan TISAB yerine NaCl kullanılarak aynı sonuçlar elde edildi. NaCl çözeltisi ilavesinden sonra pH'ların farklı oluşu pH=8 'e kadar ters bir etki yapmamaktadır. Bu da çalışmalara bir ekonomi sağlamaktadır.
5. Yeni üretilen α -alumina ile florür zenginleştirme işlemi sonucunda başarılı olunmuştur. Fakat geri alınabilirlik için henüz yeterli düzeyde olmamış, ancak %45 gerinalınabilme sağlanabilmiştir. Çalışma, farklı çözücüler kullanılarak geri alınabilirlik yüzdesinin arttırılmasına yönelik devam etmektedir. Al_2O_3 , florür giderilmesinde de kullanılabilir. Fakat çok fazla alumina gerektiği için maliyeti çok yüksek olmaktadır.
6. Kalsiyum hidroksit çözeltisi, florür giderilmesinde % 91 oranında başarı sağlamıştır.
7. Kırıkkale içme suyunda da yüksek bulunan değerler suyun iyi arıtılmadığını göstermektedir.

8. Çözünmüş oksijenin düşük çıkmasına sebep olan organik kirleticilerin kaynağı, ev atıkları, hayvan atıkları, mezbahane ve fabrikalardır. Bu kirliliği önlemek için her türlü atık su borularının doğrudan nehre verilmesi önlenmelidir.
9. Deterjan kullanımının ve gübre kullanımının israf boyutunda olmaması için halk bilinçlendirilmelidir.
10. Bu çalışma ile arıtma tesisinin yeterli düzeyde arıtma yapmadığı belirlendiğine göre tesisin daha iyi arıtma yapması yönünde tedbirler acilen alınmalıdır.
11. Arızalara en kısa zamanda müdahale edebilmek için uzman bir ekip kurulmalıdır.
12. Arıtma ham suyu ve içme suyu kalitesi, haftalık, aylık ve üç aylık analizlerle kontrol edilip proseste değişiklikler yapılmalı.
13. Florür iyonu zaman zaman yüksek oranda bulunmaktadır. Tesiste florür giderilmesi için kalsiyum hidroksit sistemi sürekli çalıştırılmalıdır veya Al_2O_3 ile adsorpsiyon sistemi kurulmalıdır.
14. Düşük derişimlerdeki florür tayininde α -alumina zenginleştirme işlemi için iyi bir adsorban olarak kullanılabilir.
15. Bu çalışmada daha çok anorganik kirleticiler tayin edildi. Fakat suda organik kirleticiler de vardır. Onlara yönelik çalışmalar da yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Su Kalitesi ve Yönetimi Semineri, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İçme Suyu ve Kanalizasyon Dairesi Başkanlığı, (1997)
2. Türkiye'nin Kıta İçi Su Kaynaklarında Kirlilik Etkileri ve Çözüm Önerileri, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İçme Suyu ve Kanalizasyon Dairesi Başkanlığı, (2003)
3. Resmi Gazete, 4 Eylül 1998 tarih ve 19919 sayı
4. S. Tekin, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Ün., (1997)
5. A. Asan, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Ün., (1995)
6. Yeni Türkiye Dergisi 34 ve 40. Sağlık Özel Sayısı
7. Ş. Tokaloğlu, U. Şahin and Ş. Kartal, Turk J. Chem., TUBİTAK, 25, 113(2001)
8. ASKİ Merkez Laboratuvarı, Su ve Çeşme Kimyası Analizleri
9. M. Toofan, C. A. Pohl, J. R. Stillian and P. E. Jackson, J. Chrom. A, 775, 109(1997)
10. M. M. Bayon, A. R. Garcia, J. I. Alonso and A. S. Medel, Analyst, 124, 27(1999)
11. İ. Işıldak, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Ün., (1992)
12. W. Green and J. R. Woods, Anal. Chem., 53, 2187(1981)
13. T. Okada and T. Kuwamoto, Anal. Chem., 55, 1001(1983)
14. C. W. Wang and J. G. Tarter, Anal. Chem., 55, 1775(1983)
15. V. K. Jones and J. G. Tarter, International Laboratory, 36, (1985)
16. P. G. Rigas and D. J. Pietrzyk, Anal. Chem., 58, 2226(1986)

17. R. Golombek and G. Schwedt, *J. Chrom.*, **452**, 283(1988)
18. E. Papp and A. Fehervari, *J. Chrom.*, **447**, 315(1988)
19. G. Schuckler, *J. Chrom.*, **10(8&9)**, 1887(1987)
20. L. Kailu, L. Jin and Y. Siming, *J. Liquid Chrom.*, **16(14)**, 3083(1993)
21. İ. Işıldak and A. K. Covington, *Electroanalysis*, **5**, 815(1993)
22. S. J. Albazi, T. Gharib and J. C. Cortes, *J. Liquid Chrom.*, **18(3)**, 48(1995)
23. M. M. Bayon, A. R. Garcia, J. I. G. Alonso and A. S. Medel, *Analyst*, **124**, 27(1999)
24. H. Small, A. A. Stevens and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801(1975)
25. G. Müller and H. U. Meisch, *J. Chrom.*, **483**, 145(1989)
26. B. B. Wheals, *J. Chrom.*, **402**, 115(1987)
27. Y. S. Fung and W. M. Tam, *Analytica Chimica Acta*, **326**, 67(1996)
28. M. A. G. T. van den Hoop, R. F. M. J. Cleven, J. J. van Staden and J. Neek, *J. Chrom.*, **739**, 241(1996)
29. M. E. Khalifa and M. A. H. Hafez, *Talanta*, **47**, 547(1990)
30. J. L. Manzoori and A. Miyazaki, *Anal. Chem.*, **62**, 2457(1990)
31. TS-266, İçme Suyu Standartları, (1984)
32. TS-4234, (1984)
33. Y. Okamoto, N. Yasukawa, T. Fujiwara and E. Iwamoto, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 809(2000)
34. D. E. Davey, D. E. Mulcahy and G. R. O'Connell, *Analytical Letters*, **19(13&14)**, 1387(1986)
35. W. Frenzel and P. Bratter, *Analytica Chimica Acta*, **185**, 127(1986)
36. A. Yuchi, K. Matsunaga, T. Niwa, H. Terao and H. Wada, *Analytica Chimica*

- Acta, **388**, 201(1999)
37. M. Nedeljkovic, B. Antonjevic and V. Matovic, *Analyst*, **116**, 477(1991)
 38. A. C. Lopes da Conceição, M. M. Correia des Santos, M. L. S. Simoes Gonçalves, *Talanta*, **50**, 1245(2000)
 39. M. Fouskaki, S. Sotiropoulou, M. Koci and N. A. Chaniotakis, *Analytica Chimica Acta*, **478**, 77(2003)
 40. H. Lounici, L. Addour, D. Belhocine, H. Grib, S. Nicolas, B. Bario and N. Mameri, *Desalination*, **114**, 241(1997)
 41. S. Ghorai and K. K. Pant, *Chemical Engineering Journal*, In Press, (2003)
 42. A. Mekanon, P. Kumar and A. Kumar, *Water Research*, **35**, 3127(2001)
 43. Y. H. Li, S. Wang, A. Cao, D. Zhao, X. Zang, C. Xu, Z. Luan, D. Ruan, J. Liang, D. Wu and B. Wei, *Chem. Physics Letters*, **350**, 412(2001)
 44. H. Mjengera and G. Mkongo, *Physics and Chemistry of Earth*, **28**, 1097(2003)
 45. Y. H. Li, S. Wang, X. Zhang, J. Wei, C. Xu, Z. Luan and D. Wu, *Materials Research Bulletin*, **38**, 469(2003)
 46. Y. M. Xu, A. R. Ning and J. Zhao, *J. Colloid and Interface Science*, **235**, 66(2001)
 47. R. Kettunen and P. Keskitalo, *Desalination*, **131**, 271(2000)
 48. G. Moges, F. Zewge and M. Socher, *J. African Earth Sciences*, **22**, 479(1996)
 49. M. Srimurali, A. Pragathi and J. Karthikeyan, *Environmental Pollution*, **99**, 285(1998)
 50. M. Mahramanlioğlu, I. Kizilcikli and I. O. Bicer, *J. Fluorine Chem.*, **115**, 41(2002)

51. R. N. Kust, S. K. Mishra and J. B. Pfeiffer, *Environment International*, **22**, 14(1996)
52. T. Ruiz, F. Persin, M. Hichour and J. Sandeaux, *J. Membran Science*, **212**, 113(2003)
53. H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelly and M. Mountadar, *Desalination*, **145**, 287(2002)
54. M. Hichour, F. Persin, J. Molenat, J. Sandeaux and C. Gavach, *Desalination*, **122**, 53(1999)
55. F. Shen, X. Chen, P. Gao and G. Chen, *Chemical Engineering Science*, **58**, 987(2003)
56. C. L. Yang and R. Dluhy, *J. Hazardous Materials*, **94**, 239(2002)
57. Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas and A. Elmidaoui, *Desalination*, **133**, 215(2001)
58. Z. Amor, S. Malki, M. Taky, B. Bariou, N. Mameri and A. Elmidaoui, *Desalination*, **120**, 263(1998)
59. A. Köşklü, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniv., (1995)
60. F. Bürke, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., (1995)
61. M. Demir, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., (1995)
62. F. Coşkun, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., (1995)
63. A. Bayram, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., (1995)
64. A. Demirci, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., (1993)
65. E. Yıldız, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniv., (1995)
66. Standaardmeetrapport van de RIWA (Rijncommissie Waterleidingbedrijven), Hollanda, Oktober (1980)

67. EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 415.1-415.2 (1983)
68. EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 365.1-365.4 (1983)
69. D. A. Skoog and D. M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, 790(1982)
70. Operating Instruction for Amonyum, Florür and Nitrat Ion-Selective Electrode, Mettler Toledo
71. K. Ada, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniv., (1993)
72. Y. Sarıkaya, K. Ada, T. Alemdaroğlu and İ. Bozdoğan, J. European Ceramic Society, **22**, 1905(2002)
73. K. Ada, Y. Sarıkaya, T. Alemdaroğlu, M. Önal, Ceramic Int., **29**, 513(2003)
74. G. Schmitt and D. J. Pietrzyk, Anal. Chem. **57**, 2247(1985)
75. Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants, Federal Register, **41**, 232(1976)
76. P. A. Vesilind, Environmental Pollution And Control, 30(1975)



EKLER

Çizelge Ek1. İçme Suyu Standartları ⁽¹⁾

Parametre	Birim	Avrupa Topluluğu		WHO	TS-266	
		1980		1993	1997	
		Tavsiye Edilen Değer	Maksimum Değer	Tavsiye Edilen Değer	Tavsiye Edilen Değer	Maksimum Değer
Renk	Pt-Co	1	20	15	1	20
Bulanıklık	NTU	0.4	4	5	5	25
Sıcaklık	°C	12	25		12	25
Elektriksel iletkenlik	mhos/cm	400			400	2000
Klorür	mg/l	25		250	25	600
Sodyum	mg/l	20	150	200	20	175
pH		6.5-8.5		6.5-9.5	6.5-8.5	6.5-9.2
Askıdaki Katılar	mg/l	bulunmayacak			bulunmayacak	1
Potasyum	mg/l	10	12		10	12
Toplam Sertlik	Fr°		Min. 15	10		15
Kalsiyum	mg/l	100			100	200
Magnezyum	mg/l	30	50		30	50
Buharlaşma Kal.	mg/l					1500
Sodyum Sülfat	mg/l				100	150
Sülfat	mg/l	25	250	Maks.250	25	250
Amonyum	mg/l	0.05	0.5	0.2	0.05	0.5
Nitrit	mg/l		0.1			0.1
Nitrat	mg/l	25	50	50	25	50
TKN	mg/l		1			1
pV	mg/O ₂ /l	2	5		2	5
Alüminyum	mg/l	0.05	0.2	0.2	0.05	0.2
Çözülmüş Oksijen			>%75			
Toplam Fosfat	mg/l	0.4	5		0.4	5
Flor	mg/l	1.5		1.5		1.5
Bor	mg/l	1		0.3	1	2
Çözülmüş Demir	mg/l	0.05	0.2	0.3	0.05	0.2
Mangan	mg/l	0.02	0.05	0.1	0.02	0.05
Çinko	mg/l	0.1		5	0.1-5	5
Baryum	mg/l	0.1		0.7	0.1	0.3
Bakır	mg/l	0.1		1	0.1-3	3
Kurşun	mg/l		0.05	0.01		0.05
Selenyum	mg/l		0.01	0.01		0.01
Arsenik	mg/l		0.05	0.01		0.05
Krom(+6)	mg/l		0.05	0.05		0.05
Siyanür	mg/l		0.05	0.07		0.05
Kadmiyum	mg/l		0.005	0.003		0.005
Gümüş	mg/l		0.01	0.005		0.01
Cıva	mg/l		0.001	0.001		0.001
Antimon	mg/l		0.01	0.004		0.01
Nikel	mg/l		0.05	0.02		0.05
Alfa Aktivitesi	pCi/l			2.7		1
Beta Aktivitesi	pCi/l			2.7		10
Yüzey Aktif Maddeler	mg löril sülfat/l	0.2				0.2
H ₂ S	mg/l		Eser	Eser		
Karbon Kloro Eks.		0.1			0.1	0.5
Fenol	mg/l		0.0005			0.0005
Mineral Yağlar	mg/l			0.002		0.01
Toplam Koliform 37 °C	/100 ml		0	0.01		Membran süzme 0 Çoklu tüp<1
Fekal Koliform 44°C	/100 ml		0	0		Membran süzme 0 Çoklu tüp<1
Benzen	mg/l			0.01		
Karbon Tetra Klorür	mg/l			0.005		
Klorobenzen	mg/l			0.0001-0.003		

İçme Suyu Standartları (Devam)

Parametre	Birim	Avrupa Topluluğu		WHO	TS-266	
		1980		1993	1997	
		Tavsiye Edilen Değer	Maksimum Değer	Tavsiye Edilen Değer	Tavsiye Edilen Değer	Maksimum Değer
Kloroform	mg/l			0.03		
2,4-D	mg/l			0.03		
DDT	mg/l			0.002		
1,2-Dikloreten	mg/l			0.03		
1,1-Dikloreten	mg/l			0.0003		
Hekzaklorobenzen	mg/l			0.001		
Metaksiklor	mg/l			0.02		
Pentaklorofenol	mg/l			0.009		
Tetrakloroeten	mg/l			0.04		
Trikloroeten	mg/l			0.07		
2,4,6 Triklorfenol	mg/l			0.01		
Toplam Bakteri Sayısı						
İçme Suyu 1 ml'de	37°C	10			10	40
	22°C	100			100	500
Yumuşatılmış Su 1 ml'de	37°C	5	20		5	20
	22°C	20	100		20	100
Çöz Hidrokarbon	mg/l		0.01			
Fekal Streptokok	/100 ml		0			Membran süzme 0
						Çoklu tüp<1
Sülfür Bakterisi	/20 ml		EMS<1	0		Çoklu tüp<1
Heptaklor	mg/l			0.00003		
Pestisitler(her biri için)	mg/l		0.0001			0.0001
Aldrin ve Dieldrin	mg/l			0.00003		
Toplam	mg/l		0.5			
Lindan	mg/l			0.002		
Klordan	mg/l			0.0002		
Herbisitler(her biri için)	mg/l					0.0001
						0.0005

Çizelge Ek2. Örnek Saklama Yöntemleri ⁽⁷⁵⁾

	SAKLAMA YÖNTEMİ	ÖRNEKLEME VE ANALİZ ARASINDA GEÇMESİNE İZİN VERİLEN MAKS.SÜRE
Sıcaklık	YERİNDE	TAYİN
PH	”	”
Elektriksel iletkenlik	”	”
Klorür	-	7 gün
Alkalinite (Toplam)	4 °C de tutulur.	24 saat
Askıdaki maddeler	”	7 gün
NH ₃	pH 2'ye ayarlanır.	1-7 gün
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	”	1-7 gün
Florür	4 °C de tutulur.	7 gün
Ortofosfat	”	24 saat
TOC	H ₂ SO ₄ katılır.	7 gün
Sülfat	4 °C de tutulur.	7 gün
Kalsiyum	-	7 gün
Magnezyum	-	7 gün
Uçucu askıdaki maddeler	4 °C de tutulur.	7 gün
Demir	HNO ₃ ile pH 2'ye ayarlanır.	6 ay
Permanganat değeri	4 °C de tutulur.	24 saat

Çizelge Ek3. Oksijenin Sıcaklığa Bağlı Olarak Çözünürlüğü ⁽⁷⁶⁾

Suyun Sıcaklığı (°C)	Suda, Oksijenin Maks. Doygunluğu (ppm)
0	14.6
2	13.8
4	13.1
6	12.5
8	11.9
10	11.3
12	10.8
14	10.4
16	10.0
18	9.5
20	9.2
22	8.8
24	8.5
26	8.2
28	8.0
30	7.6

Çizelge Ek4. Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri ⁽²⁾

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A. Fiziksel ve İnorganik Parametreler				
1. Sıcaklık	25	25	30	>30
2. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3. Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L)	8	6	3	<3
4. Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	<40
5. Klorür iyonu (mg/L)	25	200	400	>400
6. Sülfat iyonu (mg/L)	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu (mg/L)	0.2	1	2	>2
8. Nitrit azotu (mg/L)	0.02	0.01	0.05	>0.05
9. Nitrat azotu (mg/L)	5	10	20	>20
10. Toplam fosfor (mg/L)	0.02	0.16	0.65	>0.65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	>5000
12. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	>300
13. Sodyum (mg/L)	125	125	250	>250
B. Organik Parametreler				
1. KOİ (mg/L)	25	50	70	>70
2. BOİ (mg/L)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/L)	5	8	12	>12
4. Toplam Kjeldahl-Azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	>5
5. Emülsifiye yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	>0.5
6. Metilen mavisi aktif mad. (mg/L)	0.05	0.2	1	>1.5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	>0.1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	>0.5
9. Toplam pestisit (mg/L)	0.001	0.01	0.1	>0.1
C. İnorganik Kirlenme Parametreleri				
1. Civa (mg/L)	0.0001	0.0005	0.002	>0.002
2. Kadmium (mg/L)	0.003	0.005	0.01	>0.01
3. Kurşun (mg/L)	0.01	0.02	0.05	>0.05
4. Arsenik (mg/L)	0.02	0.05	0.1	>0.1
5. Bakır (mg/L)	0.02	0.05	0.2	>0.2
6. Krom (toplam) (mg/L)	0.02	0.05	0.2	>0.2
7. Krom (mg/L)	Çok az	0.02	0.05	>0.05
8. Kobalt (mg/L)	0.01	0.02	0.2	>0.2
9. Nikel (mg/L)	0.02	0.05	0.2	>0.2
10. Çinko (mg/L)	0.2	0.5	2	>2
11. Siyanür (toplam) (mg/L)	0.01	0.05	0.1	>0.1
12. Florür (mg/L)	1	1.5	2	>2
13. Serbest klor (mg/L)	0.01	0.01	0.05	>0.05
14. Sülfür (mg/L)	0.002	0.002	0.01	>0.01
15. Demir (mg/L)	0.3	1	5	>5
16. Mangan (mg/L)	0.1	0.5	3	>3
17. Bor (mg/L)	1	1	1	>1
18. Selenyum (mg/L)	0.01	0.01	0.02	>0.02
19. Baryum (mg/L)	1	2	2	>2
20. Aliminyum (mg/L)	0.3	0.3	1	>1
21. Radyoaktivite (pCi/L)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	>10
beta-aktivitesi	10	100	100	>100
D. Bakteriyolojik Parametreler.				
1. Fekal Koliform (EMS/100mL)	10	200	2000	>2000
2. Toplam koliform (EMS/100mL)	100	20 000	100 000	>100 000