

**FOSFAT VE NİTRİT İYONLARININ ANALİZİ İÇİN
OTOMATİK BİR SİSTEMİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT AN AUTOMATIC SYSTEM FOR THE
ANALYSIS OF PHOSPHATE AND NITRITE IONS**

ABDULLAH GÖZET

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2007

Canım kardeşim Yasemin Gonca'ma

FOSFAT VE NİTRİT İYONLARININ ANALİZİ İÇİN OTOMATİK BİR SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Abdullah GÖZET

ÖZ

Su ortamlarında kirliliğe neden olan, fotosentezin birim alandaki hızını kontrol eden ve ötrifikasyona neden olabilen temel parametrelerden en önemlisi çözünmüş besin tuzlarıdır. Su ortamlarındaki besin tuzlarının alansal ve mevsimsel olarak izlenmesi, sistemin sağlığının takibi açısından elzemdir. Günümüz teknolojisindeki gelişmeler sonucunda, çevre kirliliği oluşturan parametrelerin izlenmesi için, otomatik izleme sistemleri dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, su ortamlarındaki temel kirlilik unsurlarını oluşturan çözünmüş besin tuzlarından; nitrit ve inorganik fosfat iyonlarının tamamen otomatik olarak analizini yapacak, otomatik izleme sistemi olarak da kullanılabilecek, ucuz maliyetli otomatik bir analiz sisteminin üretilmesidir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, spektrofotometrik olarak ölçüm yapan bir otomatik analiz sistemi tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin ölçebileceği minimum nitrit ve inorganik fosfat konsantrasyonları belirlenmiştir; bu otomatik analiz sistemi kullanılarak 0.007-0.2 mg NO₂⁻/L ve 0.009-0.2 mg PO₄⁻³/L konsantrasyon aralıklarında sağlıklı analiz sonuçlarının elde edilebileceği belirlenmiştir. Geliştirilen sistem laboratuvar kullanımları için hazır durumdadır. Sistem kontrolünü sağlayan elektronik donanım ve yazılımda yapılacak değişiklikler ile sistemin saha koşullarında, izleme amaçlı kullanılması mümkündür.

Sistemin saha çalışmalarında, izleme amaçlı kullanımı durumunda ihtiyaç duyulacak yeni bir otomatik filtreleme sistemi geliştirilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak; nitrat iyonunun analizini otomatik olarak sağlamak için çalışmalar yapılmış, nitratın nitrite indirgenmesinin hidroliz ile de sağlanabileceği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Nitrit, inorganik fosfat, otomatik analiz

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

DEVELOPMENT OF AN AUTOMATIC SYSTEM FOR THE ANALYSIS OF PHOSPHATE AND NITRITE IONS

Abdullah GÖZET

ABSTRACT

Dissolved nutrients are the most important factor that controls the rate and the distribution of photosynthesis leading to eutrophication in water environments. Just like any receiving body the seasonal and spatial monitoring of dissolved nutrients is essential for the health of the system. The recent developments in technology enabled us to determine such parameters deleterious to environment, automatically.

The aim of this thesis is to develop fully automatic, simple, low cost, spectrophotometric determination and monitoring techniques for the two of the essential dissolved nutrients, nitrite and inorganic phosphate.

As result of this thesis, automated analysis system has been designed and developed. Minimum detection limits of the automatic analysis system have been determined. The applicable concentration range of the system is resulted as 0.007-0.2 mg NO_2^-/L and 0.009-0.2 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$. The system is ready to use for laboratory applications. It is possible to use the system for future applications on fields as automated monitoring system by developing the electronic control hardware and software.

It is necessary to filtrate samples automatically in field applications of the system, for this purpose a new automated filtration system is developed. In addition to these works; hydrolysis have been shown to be as effective as cadmium reduction method for reduction of nitrate to nitrite.

Keywords: Nitrite, inorganic phosphate, automated monitoring.

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

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından bu yana benden desteğini, güvenini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanlarını bana ayıran hocam Sn. Prof. Dr. Cemal Saydam'a,

Bana bu çalışmayı yapma fırsatı sağlayan, geliştirilen sistemin elektronik kontrol devresini geliştiren, her türlü ekipman ve malzeme desteğini sağlayan danışmanım Sn. Dr. Türkay Onacak'a,

Çalışmama ayırdıkları zaman ve paylaştıkları bilgileri için Sn. Prof. Dr. Ayşenur Uğurlu'ya, Sn. Prof. Dr. Gülen Güllü'ye, Sn. Dr. Merih Aydınalp Köksal'a, Sn. Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Latifoğlu'na ve Sn. Prof. Dr. Dilek Sanin'e,

Tez çalışmam sırasında ve Hacettepe Üniversitesinde tamamladığım lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince desteği ve yardımlarından ötürü değerli hocam; Sn. Yrd. Doç. Dr. Levent Tezcan'a,

Paylaştıkları değerli bilgileri ve yardımları için Sn. Prof. Dr. Serdar Bayarı'ya, Sn. Prof. Dr. Mehmet Ekmekçi'ye, Sn. Yrd. Doç. Dr. Harun Artuner'e, Sn. Prof. Dr. Ali İhsan Karayiğit'e ve değerli kuzenim Yük. Kim. Müh. Nesip Dalmaz'a,

Çalışmalarım sırasında her türlü yardımı içtenlikleriyle sağlayan değerli arkadaşlarım; Sertan Avcı, Ahmet Kılıç, Hasan Koçyiğit, Sibel Menteşe, Devrim Bağla, Ramin Ezzati, Erkan Dişli, İlkiz Durukan, Serenay Aytuna, Ayla Bilgin ve Ayhan Varol'a,

Geliştirilen sistemin cam bileşenlerini üreten; Çalışkan Cam Teknik çalışanlarına,

Çalışmalarım süresince beni tüm içtenlikleriyle destekleyen canım ananeme ve değerli amcam Mehmet Gözet'e,

Varlıklarıyla bana güç veren, desteklerini bir an bile esirgemeyen, beni büyüten, bana öğreten, canımdan çok sevdiğim, anneme babama ve biricik kardeşime tüm içtenliğimle saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
EKLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1. Azot	7
2.1.1. Sularda azot	7
2.1.2. Azotun su ortamlarındaki çevresel etkileri	8
2.2. Fosfor	13
2.2.1. Sularda fosfor	13
2.2.2. Fosfatın su ortamlarında neden olduğu çevresel etkiler	16
2.3. Spektrofotometrik Analiz	19
2.3.1. Beer – Lambert kanunu	19
3. DENEYSEL YÖNTEM	23
3.1. Askorbik Asit Yöntemi ile Fosfat Ölçümü	24
3.2. Nitrit Analiz Yöntemi	25
3.3. Otomatik Analiz Sistemi	27
3.3.1. Kullanılan Malzemelerin Seçimi	28
3.3.2. Filtrelenmiş örnek ve çözelti kapları	30
3.3.3. Miktar kontrollü örnek ve çözelti alım kabı ile seviye sensörlü atık kabı	31
3.3.4. Spektrofotometrik analiz ve reaksiyon hücresi	35
3.3.5. Otomatik analiz sisteminin donanımı	39
3.3.6. Otomatik analiz sisteminin mikrodenetleyici programı	40
3.3.7. Otomatik analiz sistemi analiz süreçleri	42
3.3.8. Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen verilerin absorbanans değerlerine dönüştürülmeleri	47
4. SONUÇLAR	50
4.1. Otomatik Analiz Sisteminde Uygulanan Yöntemlerin Kalibrasyonu	50
4.1.1. Askorbik asit yöntemi kalibrasyonu	50
4.1.2. Nitrit analiz yöntemi kalibrasyonu	55
4.2. Otomatik Analiz Sisteminin Kalibrasyonu	59
4.2.1. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak yapılan inorganik fosfat kalibrasyonu	60
4.2.2. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak yapılan nitrit kalibrasyonu	70
4.3. Otomatik Filtreleme Sistemi	81
5. GENEL SONUÇLAR	84
6. ÖNERİLER	87
6.1. Otomatik Analiz Sistemi İle İlgili Öneriler	88
6.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile İlgili Öneriler	90

6.2.1. Kadmiyum indirgeme metodu	91
6.2.2. Ultraviyole nitrat analiz yöntemi	91
6.2.3. Hidroliz ile nitrat indirgenmesi	93
KAYNAKLAR DİZİNİ	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Azot döngüsü.....	9
Şekil 2.2. Su ortamlarındaki P döngüsü	13
Şekil 2.3. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken azalır	20
Şekil 2.4. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken üstel olarak azalır	21
Şekil 2.5. Konsantrasyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki yüksek konsantrasyon değerlerinde lineerliğini yitirir	22
Şekil 3.1. Sistem bileşenlerinin genel şematik görünümü.....	29
Şekil 3.2. Filtrelenmiş örnek alım kabı.....	32
Şekil 3.3. Miktar kontrollü çözelti alım kabı.....	33
Şekil 3.4. Seviye sensörlü atık kabı.....	34
Şekil 3.5. BPW-34 Spektral hassasiyet – dalgaboyu eğrisi	37
Şekil 3.6. Spektrofotometre hücresi.....	38
Şekil 3.7. Otomatik analiz sistemi elektronik kontrol kartının şematik gösterimi	40
Şekil 3.8. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin akım şeması	44
Şekil 3.9. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin görünümü	45
Şekil 3.10. Otomatik analiz sistemi mikrodenetleyici programı iş akış şeması	46
Şekil 3.11. Mikroişlemci tarafından üretilen veriler – ham Voltaj değerleri karşılaştırması	48
Şekil 4.1. Askorbik asit yöntemi, 0.01 – 5 mg PO ₄ ⁻³ /L konsantrasyon aralığında yapılan ölçümler	51
Şekil 4.2. Askorbik asit yöntemi kalibrasyon eğrisi, 880 nm dalgaboyunda ışık kullanılmıştır	52
Şekil 4.3. Askorbik asit yöntemi kalibrasyon eğrisi, 890 nm dalgaboyunda ışık kullanılmıştır	53
Şekil 4.4. Nitrit analiz yöntemi, 0.001 – 10 mg NO ₂ ⁻ /L konsantrasyon aralığında yapılan ölçümler	57
Şekil 4.5. Nitrit analiz yöntemi kalibrasyon eğrileri (523, 540, 543 nm)	58
Şekil 4.6. Geliştirilen sistem tarafından üretilen dijital verilerin standart konsantrasyonlara göre değişim grafiği	61
Şekil 4.7. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen birinci inorganik fosfat kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon)	62
Şekil 4.8. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak elde edilen 880 ve 890 nm absorpsiyon – konsantrasyon değişim grafiği.....	62
Şekil 4.9. Geliştirilen sistem tarafından üretilen ikinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart inorganik fosfat konsantrasyonlarına göre değişim graf ..	63
Şekil 4.10. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen ikinci inorganik fosfat kalibrasyon grafiği	64
Şekil 4.11. Geliştirilen sistem tarafından üretilen üçüncü veri setinde sunulan dijital verilerin standart inorganik fosfat konsantrasyonlarına göre değişim graf ..	65
Şekil 4.12. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen üçüncü inorganik fosfat kalibrasyon grafiği	66
Şekil 4.13. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak elde edilen 0.001 – 0.6 mg PO ₄ ⁻³ /L konsantrasyon aralığı absorpsiyon – konsantrasyon grafiği	67
Şekil 4.14. Geliştirilen analiz sisteminin, fotodiyot tarafından üretilen analog verileri kullanarak ürettiği dijital verilerin farklı inorganik fosfat konsantrasyonlarına sahip çözeltilere göre değişimi.....	68

Şekil 4.15. Geliştirilen sistem tarafından üretilen birinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği	71
Şekil 4.16. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen birinci nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon)	72
Şekil 4.17. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak standart nitrit konsantrasyonları için elde edilen absorbans değerlerinin değişimi (birinci nitrit veri seti, Beckman DU-530; 523, 540,543 nm ölçümleri)	73
Şekil 4.18. Geliştirilen sistem tarafından üretilen ikinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği	74
Şekil 4.19. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak standart nitrit konsantrasyonları için elde edilen absorbans değerlerinin değişimi (ikinci nitrit veri seti, Beckman DU-530; 523, 540,543 nm ölçümleri)	75
Şekil 4.20. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen ikinci nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon)	75
Şekil 4.21. Geliştirilen sistem tarafından üretilen üçüncü nitrit veri setinde sunulan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği	77
Şekil 4.22. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen üçüncü nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon)	77
Şekil 4.23. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak elde edilen 0.001 – 0.5 mg NO ₂ ⁻ /L konsantrasyon aralığı, absorbans – konsantrasyon grafiği	78
Şekil 4.24. Geliştirilen analiz sisteminin, fotodiyot tarafından üretilen analog verileri kullanarak ürettiği dijital verilerin farklı nitrit konsantrasyonlarına sahip çözeltilere göre değişimi	79
Şekil 4.25. Filtreleme sistemi (Y-Z) koordinatları	81
Şekil 4.26. Filtreleme sistemi (X-Z) koordinatları	82
Şekil 4.27. Filtreleme sisteminin genel görünümü	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Kıta içi yüzeysel sularda maksimum azot konsantrasyonları	12
Çizelge 2.2. Çeşitli su ortamlarındaki fosfor değerleri	15
Çizelge 2.3. Endüstri atıksularında fosfor yükleri (Samsunlu, 1987)	16
Çizelge 3.1. GNFH01TS-LED teknik detaylar (GNFH01TS, http://www.led-supply.com/RF-GNFH01TS.pdf).....	36
Çizelge 3.2. BPW-34-Fotodiyot teknik detaylar (BPW-34, http://www.ucm.es/info/electron/laboratorio/componentes/81521.pdf)	37
Çizelge 4.1. Askorbik asit yöntemi, 0.01-5 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyon aralığında elde edilen absorbands değerleri.....	51
Çizelge 4.2. 0,01 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip 10 çözelti ile yapılan ölçüm .	53
Çizelge 4.3. Nitrit analiz yöntemi 0,001 – 10 mg NO_2^-/L aralığında elde edilen absorbands değerleri	56
Çizelge 4.4. 0,001 mg NO_2^-/L konsantrasyona sahip 10 çözelti ile yapılan ölçüm.	58
Çizelge 4.5. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak üretilen ilk veri seti	60
Çizelge 4.6. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen ikinci veri seti.....	63
Çizelge 4.7. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen üçüncü inorganik fosfat veri seti	65
Çizelge 4.8. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak 0.001 – 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyon aralığında yapılan ölçüm sonuçları	66
Çizelge 4.9. 0,001 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip 10 çözelti kullanılarak geliştirilen spektrofotometre ile yapılan ölçümleri	69
Çizelge 4.10. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak üretilen ilk veri seti	70
Çizelge 4.11. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen ikinci nitrit veri seti.	73
Çizelge 4.12. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen üçüncü nitrit veri seti	76
Çizelge 4.13. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak 0.001 – 0.5 mg NO_2^-/L konsantrasyon aralığında yapılan ölçüm sonuçları	78
Çizelge 4.14. 0,001 mg NO_2^-/L konsantrasyona sahip 10 çözelti kullanılarak geliştirilen spektrofotometre ile yapılan ölçümler	80
Çizelge 5.1. Üretim Maliyeti.....	85

EKLER DİZİNİ

- EK 1. Otomatik Analiz Sistemi Mikrodenetleyici Programı
- EK 2. Geliştirilen İlk Deneysel Analiz Sistemi

SİMGELER VE KISALTMALAR

2θ/2	Görüş açısı
λ _{dom}	Baskın Dalgaboyu
λ _{Smax}	Pik hassasiyeti
Δλ	Spektral genişlik
A	Absorbans
DCM	Doğru akım motoru
Der.	Derece
ε	Sabit katsayı
E ₀	Elektromotif kuvvet
EPA	Amerika Çevresel Koruma Ajansı
FD	Fotodiyot
I	Çözeltiyi terk eden ışın demeti şiddeti
I ₀	Çözeltiye giren ışın demeti şiddeti
IFA	Uluslararası Gübre Endüstrisi Birliği
I _r	Akım
IR	Kızıl ötesi
I _v	Parlaklık değeri
I	Işığın çözelti içerisinde kat ettiği mesafe
LED	Işık yayan diyot
LCD	Sıvı Kristal Ekran
mcd	Milikandil
NED	N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride
nm	Nanometre
PP	Peristaltik pompa
SM	Adım motor
SMC	Standart Metodlar Komitesi
SV	Solenoid valf
T	Geçirgenlik
%T	Yüzde geçirgenlik
tr/tf	Optik yanma/sönme zamanı
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
UV	Mor ötesi
V _f	Voltaj
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisi her an büyük bir hızla gelişmektedir. Bu gelişim, kentlerde yaşayan bireylerin gündelik yaşantısını daha kolay hale getirmektedir. Teknolojideki bu hızlı gelişim yaşam kalitesini artırmakla beraber, yaşamın var olduğu çevreyi ve çevre sağlığını tehdit eden boyutlarda kirliliği de beraberinde getirmektedir. Söz konusu bu çevre sorunu sadece bizim ülkemizin değil, küresel boyutta tüm insanlığın en büyük ortak problemidir.

Su, insanların içme, kullanma, sanayi ve tarımsal amaçlı gereksinimlerini karşıladıktan sonra nitelik yönünden çeşitli değişimlere uğrar ve atıksuya dönüşür. İnsan aktiviteleri sonucu üretilen kirliliğin su ortamlarına deşarjı sonucunda, su ortamları doğal dengelerini yitirmektedir.

Sucul ortamlarda birincil üretimin (fotosentez) birim alandaki hızını kontrol eden temel parametrelerden en önemlisi çözünmüş besin tuzlarıdır. Çözünmüş besin tuzlarının başlıcaları orto-fosfat, nitrit, nitrat ve amonyaktır.

Yapılan çok sayıda çalışmada su ortamlarında birinci üretimi sınırlayıcı parametrenin genellikle fosfor olduğu gözlenmiştir (Tuğrul v.d., 1984). Doğal sular ve atıksularda fosfor genellikle fosfatlar halinde bulunur. Bunlar ortofosfatlar, kondanse fosfatlar (piro, meta ve diğer polifosfatlar) ve organik bağlı fosfatlardır. Bu fosfat formları çeşitli kaynaklardan gelmektedir. Evsel atıksularda genellikle ortofosfatlar ve bunun yanı sıra diğer biyolojik bileşiklerdeki (nükleik asitler, fosfolipidler, fosfor içeren proteinler) fosfatlar bulunur. Fosfor mikroorganizmaların büyümesi için gerekli temel elementlerden birisidir (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997). Bu nedenle fosfor içeren atıksuların alıcı su ortamlarına kontrolsüz deşarj edilmesi, fotosentetik sucul, mikro ve makro organizmaların istenmeyen miktarlarda gelişmelerine yol açarak ötrofikasyona neden olur. Bu olay sonucunda sucul ortamdaki doğal ekosistem yapısı bozulur (Bhargava and Sheldarkar, 1993).

Fosfat canlıların gelişimi için önemli bir element olmasının yanı sıra endüstride de pek çok tüketim malının üretilmesinde kullanılan bir katkı maddesidir. Fosfatın temel kaynağı fosfor içeren kayaçlardır. Evsel atıksulardaki fosforun % 50-70'i deterjanlardan, geri kalan % 30-50'si diğer insan aktivitelerinden kaynaklanmaktadır (Samsunlu, 1987).

Su ortamlarında fosfat ile birlikte azot da birinci üretimi sınırlayan parametrelerden biridir. Azot su ortamında çeşitli bileşimlerde bulunabilmektedir. Azotun yüzey suları ile atık sularda rastlanılan en yaygın formları organik azot, amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotu olarak sıralandırılabilir. Azotlu bileşiklerin sucul ortama geçmeleri değişik yollarla olmakla birlikte, genel olarak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi, kanalizasyon sistemindeki sızmalar ve dünya nüfusunu beslemek için daha fazla besine ihtiyaç duyulması sonucu kısıtlı olan tarım arazilerindeki aşırı gübreleme neticesinde gerçekleşmektedir (Karagözoğlu v.d., 1998).

Temel kaynakları evsel atıksular ve gübre, gıda, tekstil gibi endüstriyel üretimler sonucu açığa çıkan kirleticiler olan azot ve fosfor kirleticileri su ortamlarında birinci üretimi sınırlayan başlıca parametreler olmaları nedeni ile önemli kirlilik unsurlarıdır. Bu kirleticilerin su ortamlarındaki miktarlarının kontrolü için ilk olarak gözlemlenebilmeleri gerekmektedir.

Standart metodlar komitesi (SMC), su ortamlarındaki besin tuzlarının miktarlarının belirlenmesi için kullanılan güvenilir analiz yöntemlerini tanımlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan analiz metodları, standart metodlar komitesi (SMC) tarafından tanımlanan yöntemler temel alınarak uygulanmıştır.

Su ortamlarında bulunan inorganik fosfat miktarının belirlenmesi için SMC, farklı analiz metodları tanımlanmıştır, bunlar; vanadomolybdophosphoric asit kolorimetrik metodu, kalay klorür metodu ve askorbik asit metodlarıdır (SM 4500-P, 2000). Nitrit miktarının belirlenmesi için SMC 'nin önerdiği metodlar; iyon kromatografik metod (SM 4110), akış enjeksiyon analiz metodu (SM 4130), 4500-NO₂⁻ Nitrojen (Nitrit) metodlarıdır.

Günümüz teknolojisindeki gelişmeler sonucunda, çevre kirliliği oluşturan parametrelerin analizi ve izlenmesi için, otomatik izleme sistemleri, gelişmiş ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının temel amacı, su ortamlarındaki temel kirlilik unsurlarını oluşturan, çözünmüş besin tuzlarından olan; nitrit ve inorganik fosfat parametrelerinin, spektrofotometrik analiz metodu kullanarak otomatik olarak

ölçümlerini sağlayabilecek, ucuz maliyetli bir otomatik analiz sisteminin geliştirilmesidir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin otomatik izleme sistemi olarak kullanımı, sistemde yapılacak modifikasyonlar sonucu mümkün olacaktır. Bu nedenle, sistemin insan müdahalesi gerektirmeden çalışabileceği süre önem kazanmaktadır. Bu süre, kimyasal analiz yöntemlerinin seçiminde dikkate alınmıştır. Sistemde uygulanan kimyasal analiz metodlarının seçilirken, analizde kullanılan reaktiflerin kullanım ömürlerinin uzun olduğu yöntemler dikkate alınmıştır.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde, inorganik fosfat analizi için, standart metodlar komitesinin tanımladığı “SMC 4500-P E” askorbik asit metodu temel alınmıştır. Yöntemde kullanılan kimyasalların hazırlanması ve geliştirilen sistemde uygulamasında, Grasshoff ve arkadaşları, (1983) tarafından önerilen otomatik askorbik asit metodunda tanımlanan analiz süreci kullanılmıştır. Her iki yöntemde de reaktiflerin hazırlanmasında aynı kimyasal maddeler kullanılmasına karşın, kullanılan kimyasalların miktarları farklıdır. Her iki yöntemde de reaktif olarak askorbik asit ve karışık reagentlar hazırlanmaktadır. SMC askorbik asit reagent ‘ın ömrünü 4°C’de 1 hafta olarak tanımlarken, Grasshoff ve arkadaşları tarafından önerilen otomatik askorbik asit analiz prosedürüne göre; askorbik asit reagent’ına Levour IV sürfaktantının eklenmesiyle, reagent ömrünün en az 1 ay olacağı belirtilmektedir. Grasshoff ve arkadaşları tarafından, karışık reagent çözeltisinin 4°C’de ve ışığa maruz bırakılmadan saklanması durumunda, aylarca kullanılabileceği belirtilmektedir.

Askorbik asit metodunun temeli, suda bulunan fosfat iyonları ile asidik molibdat reaktifinin reaksiyona girerek, mavi renk oluşumunu sağlayan fosfomolibdat kompleksini oluşturması temeline dayanmaktadır. Her iki analiz metodu tarafından da oluşan mavi rengin spektrofotometrik ölçümünün 880 nm dalga boyundaki ışık kullanılarak yapılması önerilmektedir.

Nitrit analizi için 2 farklı çözelti hazırlanmaktadır, bunlar; sülfanilamid ve N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride çözeltileridir. Bu çözeltiler (1:1) oranda karıştırılarak muhafaza edilebilir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde bu 2

Çözelti karışık olarak 500 ml hacimli bir kaptaki muhafaza edilmektedir. Çözelti, ışıkla temas etmeden 4 C sıcaklıkta saklanması durumunda en az 1 ay kullanım ömrüne sahiptirler (Grasshoff et al., 1983).

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde, nitrit analizi için, standart metodlar komitesinin tanımladığı “SMC 4500-NO₂” metodu temel alınmıştır. Yöntemde kullanılan kimyasalların hazırlanması ve sistemde uygulamasında, Grasshoff ve arkadaşları, (1983) tarafından önerilen nitrit analiz metodunda tanımlanan prosedür esas alınmıştır. SMC tarafından tanımlanan metod ile Grasshoff ve arkadaşları tarafından önerilen metodlar arasındaki farklılık; aynı kimyasal maddelerin kullanılmasına karşın, reaktiflerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal miktarlarının farklı olmasıdır. Metodların her ikisinde de nitrit analizi, bir aromatik amin ile nitritin raksiyona girerek, ikincil bir aromatik amin ile diazonyum bileşinin eşleşerek azo (menekşe) rengini oluşturmasını temel alır. Oluşan menekşe renginin spektrofotometrik  l m ; SMC tarafından 543 nm dalgaboyunda, Grasshoff ve arkadaşları tarafından ise 540 nm dalgaboyunda ışıkta yapılması önerilmektedir.

Bu tez çalışmasında üretilen otomatik analiz sisteminde yapılan analizler, sistemin bir bileşeni olan ve çalışma sırasında üretilen spektrofotometre tarafından yapılmaktadır.

Sistem dahilinde bulunan bir LED in aktif olması ile başlayan spektrofotometrik analiz işlemi; LED tarafından üretilen bir ışık demetinin bir çözelti içerisinden geçmesinin ardından, spektrofotometre hücresi içerisinde LED ile aynı doğrultuda konumlandırılmış bir fotodiyot tarafından algılanması temeline dayanmaktadır. Bu tez çalışması sırasında geliştirilen spektrofotometre 5,3 cm ışık yolu uzunluğuna sahiptir. Spektrofotometre hücresinin tabanından itibaren 1 cm aralıklarla 2 adet ışık yolu vardır.

Fosfat iyonları ile molibdat reaktifinin reaksiyonu sonucu oluşan mavi rengin spektrofotometrik ölümünün 880 nm dalga boyundaki ışık kullanılarak yapılması önerilmektedir (Grasshoff et al., 1983). Yapılan çalışmalarda söz konusu mavi rengin 890 nm dalgaboyunda ışığı da absorbe ettiği görülmüştür. Geliştirilen spektrofotometrede, piyasadan temin edilen LED 890-03AU model ışık kaynağı

kullanılmıştır. LED 890-03AU 890 nm dalgaboyunda monokromatik ışık üretmektedir.

Nitrit analizlerinde meydana gelen menekşe rengin spektrofotometrik ölçümü için ise SMC 4500-NO₂⁻ tarafından 543 nm, Grasshoff ve arkadaşları tarafından ise 540 nm dalgaboyunda ışığın kullanılması önerilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda oluşan menekşe renginin 523 nm dalgaboyunda ışığı absorpladığı görülmüştür. Geliştirilen spektrofotometrede piyasadan temin edilen, 523 nm dalgaboyunda monokromatik ışık üreten, GNFH01TS model ışık kaynağı kullanılmıştır.

Her iki LED 'in de ürettiği ışık demeti de, LED 'ler ile aynı doğrultular üzerinde ve 5,3 cm uzağa konumlandırılan BPW-34 model fotodiyotlar tarafından algılanmaktadır.

Geliştirilen spektrofotometre tarafından üretilen veriler, LED'ler tarafından üretilen ışığın şiddetinin fotodiyotlar tarafından algılanması ile elde edilmektedir. LED ve fotodiyotların kontrolü 10-bit işlem yapabilen PIC 16F877 mikrodenetleyici kullanılarak yapılmaktadır. Fotodiyotlar algıladıkları ışık şiddetini analog volt (V) değeri olarak mikrodenetleyiciye iletmekte, mikrodenetleyicide bu volt değeri dijital veriye çevirilmekte ve kontrol devresi üretilen verileri, dahilinde bulunan LCD monitör ile çıktı olarak üretmektedir. 10-bit işlem kapasitesi ($2^{10}=1024$), elektronik kontrol kartı tarafından üretilen verilerin 0-1024 değerleri ile sınırlı olması anlamına gelmektedir. Fotodiyot tarafından üretilen, birimi milivolt olan gerilim elektronik kontrol devresinde bulunan bir bileşen ile manüpüle edilerek mikrodenetleyiciye iletilmektedir. Bir analiz sonrası mikrodenetleyici tarafından üretilen ve LCD ekranda çıktı olarak aktarılan veriler ile mikrodenetleyiciye iletilen volt birimindeki gerilim arasında doğru ilişki vardır. LCD ekrandan görülebilecek maksimum büyüklükteki veri olan 1024 değeri fotodiyot tarafından üretilen maksimum büyüklükteki gerilimin, bir devre bileşeni ile büyütülerek 5 V 'luk gerilim değerine çevirilmesi sonrasında mikrodenetleyice aktarıldığını ifade etmektedir. LCD'den okunan 612 ($1024/2$) değeri ise mikrodenetleyiciye iletilen 2,5 V ($5\text{ V}/2$) gerilimi ifade etmektedir.

Geliştirilen analiz sistemi tarafından üretilen 0-1024 aralığındaki veriler, Labmert-Beer yasasına uygun olarak yapılan bir dönüşüm ile Absorbans olarak ifade edilmektedir. Analizi yapılmak istenen parametreyi içermeyen bir çözelti ve bu çözeltiye eklenen parametreye özel reaktif çözelti bulunduran bir karışık çözelti içerisinde ışığın absorblanması en az seviyede olacaktır. Bu çözelti, boş değer (blank) olarak ifade edilmektedir. LED tarafından üretilen ve fotodiyota iletilen ışık miktarının en fazla olduğu çözelti bu boş çözeltidir.

Geliştirilen sistemde, inorganik fosfat ve nitrit analizlerinde her bir parametre için üretilen, blank çözeltisi değeri Lambert – Beer yasası tarafından tanımlanan I_0 değerini ifade etmektedir. Konsantre herhangi bir çözelti için üretilen değerler ise I değerini ifade etmektedir. Lambert – Beer yasası absorbans (A) değerini $A = \log_{10}(I_0/I)$ olarak tanımlamaktadır. Örneğin inorganik fosfat analizleri sırasında elde edilebilecek bir analiz sonucu olarak mikrodenetleyici tarafından üretilecek değerin 742 olduğu ve inorganik fosfat parametresi için boş değerin (blank) 923 olduğu düşünülürse; Beer-Lambert yasasına göre üretilen bu verilerin absorbans değerine çevirilmesi $A = \log (I_0/I) = \log (923/742)$ şeklinde olur, işlem sonucuna göre absorbans değeri $A=0,095$ olarak belirlenir.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi için laboratuvar çalışmaları sonucunda nitrit ve inorganik fosfat parametreleri için kalibrasyon grafikleri belirlenmiştir (absorbans – konsantrasyon). Otomatik analiz sistemi tarafından üretilen absorbans verileri bu grafikler kullanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürülmektedir.

Geliştirilen sistemin doğal suların izlenmesinde kullanılması durumunda, güvenilir analiz sonuçlarının eldesi için, alınan su örneklerini filtrelemesi gerekmektedir. Bu çalışma dahilinde, Millipore Millex-HV 0.45 μm kartuş filtre kullanarak 48 kere filtreleme yapabilecek otomatik bir filtreleme sistemi geliştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Azot

Hava kirlenmesi ve su kirlenmesi olaylarının çoğunda azotlu maddeler ilk aranması gereken kirlilik unsuru olmaktadır. Azot doğal dolanımı olan, bakteriler tarafından tüketilmek suretiyle veya kimyasal yollardan değişik oksidasyon kademelerinde bileşikler oluşturabilen bir maddedir. Farklı oksidasyon seviyelerinde hemen tüm canlı hücrelerin yaşama ve üremeleri için gerekli bir besin maddesidir (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997).

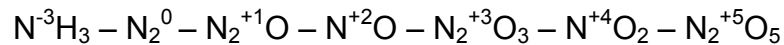
2.1.1. Sularda azot

Su ortamında çeşitli bileşimlerde bulunabilen azotun yüzey suları ile atık sularda rastlanılan en yaygın formları organik azot, amonyak azotu, nitrit ve nitrat azotu olarak sıralandırılabilir (Karagözoğlu vd., 1998).

Azotlu bileşiklerin sucul ortama geçmeleri değişik yollarla olmakla birlikte, genel olarak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi, kanalizasyon sistemindeki sızmalar ve dünya nüfusunu beslemek için daha fazla besine ihtiyaç duyulması sonucu kısıtlı olan tarım arazilerindeki aşırı gübreleme neticesinde gerçekleşmektedir (Karagözoğlu vd., 1998).

Doğal inorganik ve organik azot dolanımı;

Azot, aminoasitlerle, bunlardan türeyen proteinler başta olmak üzere, amin, amid, nitro bileşikleri gibi organik maddelerin yapısında bulunabilen elementtir. Anorganik azotlu bileşikler ise, azot atomunun dış yörüngesindeki elektron sayısı nedeniyle -3'ten, +5'e kadar değişen değerliklerde azot içerebilirler. Aşağıdaki sıralamaya göre hemen tümü gaz halde olan ve beşinci ile yedincisi kuvvetli asit anhidriti olan çeşitli anorganik azot bileşikleri doğada bulunur (Bağla, 2004):



Bu sıralamada NO ve NO₂ bileşikleri önemli hava kirleticilerden olup; yüksek sıcaklık proseslerinden veya atmosferde yıldırım, şimşek gibi elektrik deşarjları sırasında havanın N₂ ve O₂'ninden kimyasal reaksiyonu sonucu oluşur. Ancak, çevresel önemlerine karşılık biyokimyasal reaksiyonlara girmeyen bu maddelerin

dışında kalan NH_3 – N_2O – N_2O_3 – N_2O_5 gibi azotlu bileşiklere dönüştürülebilmektedir (Bağla, 2004).

2.1.2. Azotun su ortamlarındaki çevresel etkileri

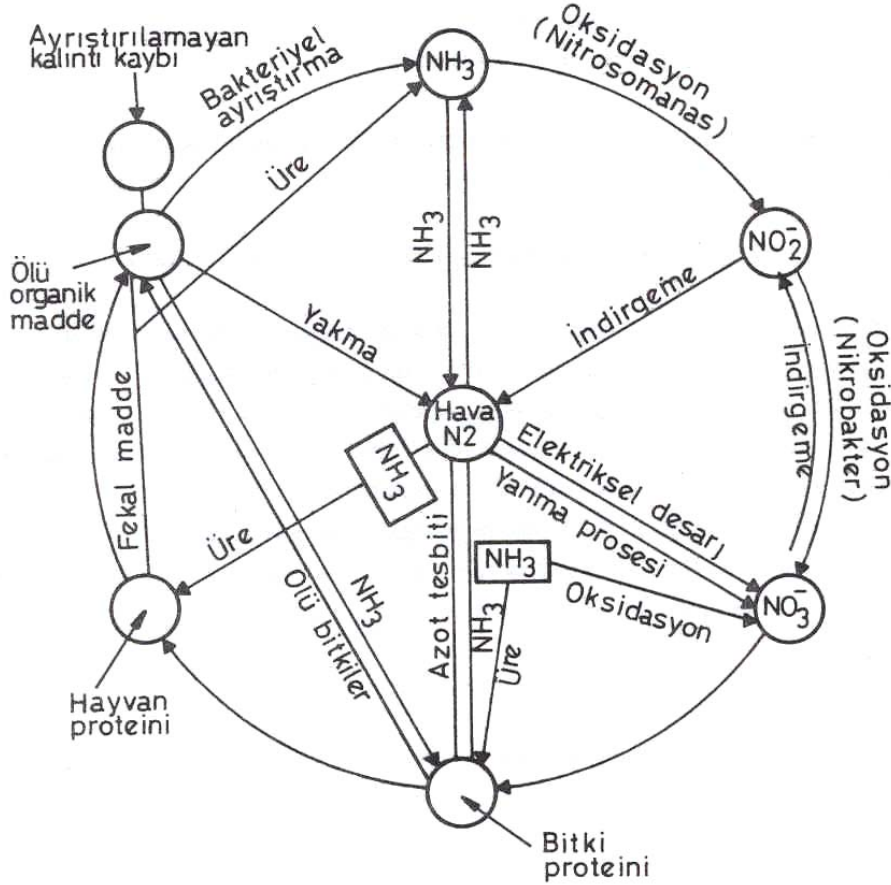
Azot, bitkiler ve hayvanlar tarafından sürekli olarak taşınırlar. Doğada bu azotun çevrilmesi olayına “azot döngüsü” denir (Murphy, 2000). Azot Döngüsü Şekil 2.1.’de sunulmuştur.

Azot ve fosfor içeren deşarjlar, göl ve rezervuarlarda ötrifikasyonu hızlandırır, alg büyümesini güçlendirir ve yüzeysel sularda, su bitkilerinin kökleşmesine neden olur. Alg ve sucul bitkilerin varlığı estetik olmayan görünümünün yanında su kaynaklarının faydalı kullanımına (özellikle içme suyu teminine, balık üreme ve gelişimine) zarar verirler (Karagözoğlu, et al., 1998). Azot giderim çalışmaları son yıllarda giderek önem kazanmaktadır. Çünkü azot bileşikleri alıcı ortamlarda oksijenin tüketilmesine, dolayısı ile alg büyümelerine ve halk sağlığını tehdit eden boyutlara gelmesine neden olmaktadır (Sarioğlu, 2001). Bunun yanında arıtılmış çıkış suyunda azot konsantrasyonunun fazla olması, su ortamlarında;

- Çözünmüş oksijenin azalması,
- Toksisite ile sucul hayatın dezenfeksiyonunu,
- Klor dezenfeksiyonunu etkilemesi,

gibi olumsuz etkilere de sahiptir (Metcalf and Eddy, 2004).

Yüzey ve yeraltı sularındaki nitrat kirliliği, topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması ve gübre kullanımı olmak üzere başlıca iki nedenden oluşmaktadır. Toprakta oluşan nitratın bitkiler tarafından kısmen tüketilmesi durumunda, kalan nitrat yağmur suları ile topraktan suya geçmekte; hem yer altı sularını hem de yüzey sularını kirletmektedir.



Şekil 2.1. Azot döngüsü (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997).

Diğer yandan gereğinden fazla azotlu gübre kullanımı da toprağa ve dolayısıyla suya nitrat geçmesine yol açmaktadır. İdeal koşullarda toprağa atılan azotun %50-70'inin bitkiler tarafından kullanılmakta; %2-20'sinin buharlaşma yoluyla kaybedilmekte, %15-25'inin killi topraklarda bulunan organikler ile birleşmekte, geri kalan %2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı bilinmektedir. Ancak toprakta biriken nitratın suya geçişini etkileyen pek çok faktör olması nedeniyle, bu değerler değişebilmektedir. Nitratın topraktan su ortamına geçişine etki eden faktörler (Akkurt vd., 2002):

- Toprağın yapısı
- Bitkilerin azot gereksinimi
- Sıcaklık
- Yağmur

- Gübre kullanım miktarı
- Toprağın su içeriği vb.

olarak sıralanmaktadır.

Genel olarak yoğun tarım yapılmayan alanlardaki sularda göreceli olarak daha düşük, tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu alanlarda ise, daha yüksek nitrat miktarları gözlemlenebilmektedir. Tarım alanları etkisi dışında kalan sahalarda, yüzey ya da yeraltı sularında tipik olarak 0 ila 10 mg/L düzeyinde nitrat bulunabilmektedir (Akkurt v.d., 2002).

Azot atıksularda genellikle amonyak, nitrit, nitrat ve organik moleküller halinde bulunur. Biyolojik bozunma sırasında organik azot bileşikleri (proteinler, peptitler, amino asitler vs.) organizmalar tarafından parçalanarak amonyak'a dönüştürülürler. Amonyağın bir kısmı organizmalar tarafından asimile edilerek hücrel proteine dönüştürülür (Wiesmann, 1994).

Azotlu bileşikler su kirliliği açısından incelendiğinde, ötrifikasyon, oksijen dengesinin etkilenmesi ve içme sularında ele alındığında özellikle nitratın sağlık üzerine olan etkileri hemen göze çarpmaktadır. Suda gözlenen amonyak derişimi, taze bir kirlenmeyi gösterirken nitrit ve özellikle de nitrat ise daha eski bir kirlenmeyi işaret eder (Karagözoğlu vd., 1998).

Nitratların toksikolojik etkileri incelendiğinde, üç tip toksisitenin varlığı söz konusudur (Dahab, 1992);

Primer Toksisite; İçme sularında nitrat konsantrasyonlarının 500 mg/L'yi aşması halinde yetişkinlerde sindirim ve idrar sistemlerinde iltihaplanmalar görülmektedir.

Sekonder Toksisite; İçme sularındaki yüksek nitrat konsantrasyonları (50-100mg/L), bebeklerde methamoglobinemia (mavi bebek) hastalığına neden olmaktadır. Altı aydan küçük bebeklerde mide asitlerinin oluşması, nitratların nitrite indirgenmesini kolaylaştırmakta ve bu şekilde bebeğin sindirim sisteminde ortaya çıkan nitrit kandaki hemoglobin ile metahemoglobin oluşturmaktadır. Hemoglobin, metahemoglobine dönüşürken içerdiği Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenmekte ve böylece kan oksijen taşıma işlevini kaybetmekte, bunun sonucu bebekler boğularak

ölmektedirler. Ancak ilerleyen yaşlarda mide asitlerinin artması nitratın oluşturduğu bu olumsuz sonucun ortadan kalkmasını sağlamaktadır.

Tersiyer Toksisite; Nitritlerin asit ortamında sekonder ve tersiyer aminler, alkil, amonyum, bazlar ve amidlerle reaksiyona girmeleriyle meydana gelir. Bunun sonucunda ise nitrosaminler ve nitrosamidler meydana gelir ki nitratların insan vücudunda yaptığı en olumsuz etki, midenin asidik ortamlarda amin ve amidlerle oluşturduğu etkidir. Yapılan çok yönlü çalışmalar neticesinde nitratların üçüncül etkisinin mide ve bağırsak kanserlerine sebep olabileceğini göstermektedir (Karagözoğlu vd., 1998).

İnsanlar üzerindeki toksik etkisi kesin olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, içme sularında bulunan yüksek miktarlardaki nitrat bağırsaklarımızda nitrite dönüşür. Nitrit kanda hemoglobin ile reaksiyona girerek kırmızı kan hücrelerinin oksijen taşıma kapasitesini sınırlar. Bu durum bebeklerde görülen, halk arasında “mavi bebek sendromu” olarak bilinen, “methemoglobin” oluşturur. Bu hastalığa hayvanlarda da rastlanmaktadır (Murphy, 2000).

Atıksularda bulunan amonyağın, alıcı su ortamlarında yaşayan balıklar üzerinde olumsuz etkileri vardır, bunlar (Yavuz ve Çelebi, 1995);

Amonyak içeren atıksuların deniz, göl ya da akarsulara verilmesi durumunda bu alıcı ortamlara amonyağın nitrit ve nitrate yükseltgenmesinden kaynaklanan çözünmüş oksijen eksikliği oluşmakta, bu da balık ölümlerine neden olmaktadır.

Alıcı ortamlarda sıcaklığın ve pH değerinin yükselmesi kimyasal dengeyi bozmakta, daha fazla amonyak oluşmasına dolayısıyla balık ölümlerine yol açmaktadır.

Nitrit ve nitratın yüksek derişimleri balıklarda “kahverengi kan hastalığı” meydana getirebilmektedir. Nitrit solungaçlardan girer. Kana karışır ve kanı çikolataya benzer kahverengi bir hale getirir. Kahverengi kan yeterince oksijen taşıyamaz ve etkilenen balıklar sudaki yeterli oksijene rağmen oksijensiz kalıp ölürler (Murphy, 2000).

Tüm bu nedenlerden dolayı alıcı ortamlara verilmeden önce atıksularda karbon, fosfor yanında azot gideriminin de gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Yavuz ve

Çelebi, 1995). Azot organik, amonyak veya diğer formlara dönüştürülerek uzaklaştırılabilir (Barnard, 1973).

Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)'e göre kıta içi sularda bulunmasına müsaade edilen en fazla azot miktarları Çizelge 2.1.' de sunulmuştur. Atıksuların alıcı ortamlara deşarjında azot ile ilgili bir sınırlama bulunmamaktadır.

Ülkemizde geçerli olan içme suyu standartlarında (TS 266; 2005), müsaade edilebilir maksimum değer nitrat için 50 mg/L, nitrit için ise 5 mg/L olarak tanımlanmaktadır. Avrupa birliği ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) nitrat için 50 mg/L'lik, nitrit için ise 0.5 mg/L bir üst sınır getirmektedir (The Council of European Union, 1998). EPA tarafından 10 mg/L Nitrat-N (45 mg/L Nitrat) üst sınır olarak tanımlanmaktadır, nitrit için ise bu değer 4.5 mg/L'dir (EPA, 2003). Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31/12/2004 tarihli "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"ne göre; göl, gölet, bataklık ve baraj haznelerinde ötrifikasyon kontrolü için toplam azot üst sınır konsantrasyonları, kullanım alanlarına göre; doğal koruma ve rekreasyon alanları için 0.1 mg/L, diğer kullanımlar için 1 mg/L 'dir.

Çizelge 2.1. Kıta içi yüzeysel sularda maksimum azot konsantrasyonları (mg/L).

Parametre	Su kalite sınıfı			
	1	2	3	4
	Yüksek Kaliteli Su	Az Kirlenmiş Su	Kirlenmiş Su	Çok Kirlenmiş Su
NH ₄ ⁺ - N	0,2	1	2	>2
NO ₂ ⁻ -N	0,002	0,01	0,05	>0,05
NO ₃ ⁻ -N	5	10	20	>20

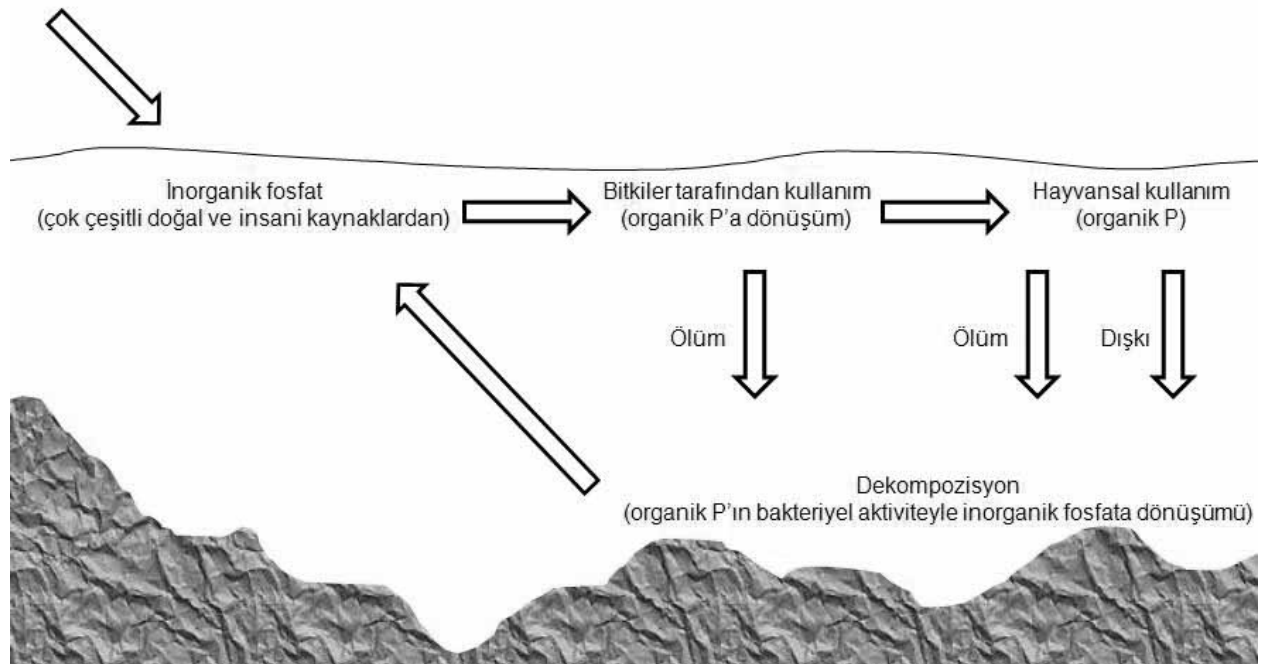
"International Fertilizer Industry Association (IFA)" 'ya göre 2006 yılında dünya çapında toplam 97.9 milyon ton N, 38,9 milyon ton P₂O₅ içeren gübre tüketilmiştir. Bu değerlerin 2007 yılı sonunda N için 101,1 milyon ton, P₂O₅ için ise 40 milyon ton değerlerine yükselmesi beklenmektedir. 2011 yılına kadar ise N için yıllık +2,3% artış ile 107,5 milyon ton, P₂O₅ için ise yıllık +2,9% artış ile 44.6 milyon ton seviyelerinde tüketim gerçekleşmesi beklenmektedir (International Fertilizer Industry Association, 2007).

2.2. Fosfor

Fosfor doğada bol olarak bulunan bir iz element ve önemli bir besin tuzudur. Canlılar yönünden fosfor (P), bir yandan genetik bilginin iletilmesi, diğer yandan DNA ve RNA makro moleküllerinin yapısına girmesi ve hücrenin enerji mekanizmasında rol alması bakımından büyük önem taşır (Snoeyink and Jenkins, 1980).

2.2.1. Sularda fosfor

Sularda fosfor, fosfat olarak bulunur. Su içerisindeki fosfor çevresel açıdan önemli bir parametredir (Samsunlu, 1999). Çeşitli fosfat bileşikleri halinde bulunan fosfor, gerek doğal su ortamlarında, gerekse su ve atıksu arıtımında birçok reaksiyona girer. Atıksu ortamında en çok rastlanan fosfat formları ortofosfatlar (PO_4^{-3}), polifosfatlar (fosforik asit polimerleri) ve organik bağlı fosfatlardır (Hammer, 1986). Tüm organik fosfor bileşiklerinin temel yapı taşıını ortofosfat anyonu oluşturur. Polifosfatlar ise birden fazla ortofosfat grubunun birleşmesi ile oluşurlar ve tipik P-O-P bağları içerirler. Polifosfatlar düz yapıli moleküllerdir. Halkalı fosfat bileşiklerine ise metafosfat denir. Evsel ve endüstriyel atıksularda fosfor çoğunlukla polifosfatlar şeklinde bulunur (Snoeyink and Jenkins, 1980).



Şekil 2.2. Su ortamlarındaki P döngüsü (EPA, 1997).

İnorganik fosfor su ortamına çeşitli doğal ve insan aktiviteleri sonucu giriş yapmaktadır. İnorganik fosfor su içerisinde biyolojik metabolizmalarca kullanılır ve organik fosfora dönüşür. Hayvansal dışkılar ve yapısında fosfor bulunduran biyolojik metabolizmaların ölümü sonucunda organik fosfor su ortamında bakteriler tarafından dekompoze edilerek tekrar inorganik fosfora dönüşür. Bkz. Şekil 2.2.

Basit ortofosfat ve polifosfatlar (yada kondanse fosfatlar) toplam inorganik fosforu oluşturur. Polifosfatlar asit hidrolizi yoluyla kolayca ortofosfatlara dönüşürken, organik fosforun ortofosfata dönüştürülmesi için tam bir oksidatif parçalanma gerekmektedir. Ortofosfatlar (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}$, H_3PO_4 , vb.) özellikle biyolojik metabolizmaların kullanımı için elverişlidir ve mikroorganizmalar tarafından kolayca özümmlenebilmektedir. Fosforun diğer formları ise ancak ortofosfata hidroliz edildikten sonra kullanılabilir hale gelmektedir. Polifosfatların moleküler yapıları iki veya daha fazla fosfor atomu, oksijen atomları ve daha kompleks moleküler yapılarda hidrojen atomlarından oluşur (Metcalf and Eddy, 2004).

Fosfomonoester gibi organik fosfatlar, atıksuda bulunan bir diğer temel fosfor grubunu oluştururlar. Bu bileşiklerden fosfor kendiliğinden veya parçalanarak açığa çıkar, oysa yapılarında fosfor bulunan bazı pestisitler parçalanmadıkları için bunların içerdikleri fosforu mikroorganizmalar kullanmazlar. Evsel atıksularda genellikle ortofosfatlar ve bunun yanı sıra diğer biyolojik bileşiklerdeki (nükleik asitler, fosfolipidler, fosfor içeren proteinler) fosfatlar bulunur (Akın, 2002).

İnorganik fosfat sularda (orto) fosforik asit (H_3PO_4) olarak iyon formunda bulunurlar. Bu iyonların %10 kadarı PO_4^{-3} olarak, geri kalanı ise HPO_4^{-2} olarak bulunur. Bu iki iyonun kalsiyum ve magnezyum ile iyon çiftleri oluşturma eğilimleri vardır. Kondanse fosforik asitler ve tüm polifosforik asitler P-O-P bağları taşımaktadırlar ve ana kaynakları deterjan kirliliğidir (Grasshoff et al., 1983).

Ham atıksudaki fosforun çoğunluğu, insanların günlük aktivitelerinde oluşan evsel atıklardan, özellikle gıda endüstrisinde oluşan endüstriyel atıklardan ve fosforca zengin gübrelerden kaynaklanır. Alıcı ortamlara fosforun % 91'i evsel atıksulardan gelirken, % 9'u tarımsal alanlardan gelmektedir. Evsel atıksularda bulunan fosforun en önemli kaynağı deterjanlardır (Tanyolaç ve Çelebi, 1992). Deterjanlardaki fosforun % 99'u pirofosfat ve tripolifosfat şeklindedir ve bunların %

50 'si aktif çamur işleminde ortofosfata hidrolize olmaktadır (Yeoman et al, 1988). Deterjan bileşiminde bulunan tripolifosfat bileşikleri, yüzey aktif maddelerden sonra temizlemeyi sağlayan önemli yardımcı maddelerdir. Bunlar (Bayar, 1987);

- Suyu sertlik veren Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonları tutarak suyun sertliğini giderme,
- Ortamın pH'ını sabit tutarak temizlik için en uygun alkali ortamı sağlama, yani tampon etkisi yapma,
- Yüzey aktifliğini artırma,
- Tam bir süspansiyon sağlayarak kirin, bir daha kirli yüzeye dönmesini engellemek özelliklerine sahiptir.

Almanya'da kullanılan deterjanlarda bulunan fosfat miktarı % 22 olarak sınırlandırılırken bu oran Japonya'da % 17 ve Kanada'da % 9'dur. Ülkemizde ise asgari fosfat oranı ortalama % 40'dır (Pamukçu, 1987). Ülkemizdeki deterjanlarda, belirlenen standartlarda yüzey aktif madde sınırlamaları olmasına rağmen, deterjanlardaki fosfat oranları için belirli bir sınırlama yoktur. Birçok ülkede hazırlanan deterjan yönetmeliklerinde fosfat kullanımının azaltılması, engellenmesi veya diğer alternatif maddelerin (nitroli asetik asit sodyum tuzu-NTA, zeolit vb.) uygulanması zorunlulukları kabul edilmiştir (Curi ve Kocasoy, 1987). Evsel atıksulardaki fosforun % 50-70'i deterjanlardan, geri kalan % 30-50'si insanların diğer faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır (Samsunlu, 1987). Çeşitli sularda bulunan fosfatların tipik konsantrasyon değerleri Çizelge 2.2. 'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Çeşitli su ortamlarındaki fosfor değerleri (Snoeyink ve Jenkins, 1980).

Kaynak	Konsantrasyon Değeri ($\text{mgPO}_4^{-3}/\text{L}$)
Evsel atıksu	3.0-25.0
Zirai deterjan suları	0.05-1.0
Göl yüzey suları	0.01-0.04

Çizelgede görüldüğü gibi doğal göllerde fosfat konsantrasyonu oldukça düşük değerlerde (0.01-0.04 mg/l) olurken, evsel kaynaklı bir atıksuda bu değer 3-25

mg/l'ye kadar ulaşabilmektedir. Yine zirai drenajlar sonucunda, su ortamında oluşan fosfat değerleri, doğal su ortamındaki değerden fazladır. Evsel atıksudaki fosfatların miktarı genel olarak; 5 mg/L ortofosfat, 3 mg/L tripolifosfat, 1 mg/L polifosfat ve 1 mg/L< organik fosfatlar şeklinde dağılım gösterir (Snoeyink and Jenkins, 1980). Evsel atıksularda kişi başına düşen fosfor miktarı 2.5-5.0 g fosfor/insan/gün civarındadır (Tanyolaç ve Çelebi, 1992).

Endüstriyel atıksularda da önemli miktarda fosfor bulunmaktadır. Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan fosfor miktarları Çizelge 2.3. 'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksulardaki fosfat miktarı en fazla şeker fabrikası presleme sularında (20-200 mg/l) oluşmaktadır. Yine nişasta ve tekstil fabrikaları atıksuları önemli miktarlarda fosfat içermektedir. Bu atıksulardaki fosfat miktarları fabrikada kullanılan yıkama suları ve kullanılan materyallerin içeriklerine göre de değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 2.3. Endüstri atıksularında fosfor yükleri (Samsunlu, 1987).

İşlem	Toplam P (mg/l)
Bira fabrikası	13-51
Mezbaha	44
Süt fabrikası	3-4
Nişasta fabrikası	141
Kağıt fabrikası	0.35
Tekstil fabrikası	5-103
Şeker fabrikası	
a. yıkama suyu	6-30
b. presleme suyu	20-200

Alıcı ortamlarda fosfat girişine neden olan kaynaklardan biri de tarımsal drenajlardır. Ekim yapılan tarımsal alanlara ortofosfatlar gübre olarak verilir. Yağmur suyu drenajları ve sulamadan dönen sularla ortofosfat bileşikleri, tarım alanlarından yüzeysel sulara taşınırlar (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997).

2.2.2. Fosfatın su ortamlarında neden olduğu çevresel etkiler

Fosfor, fosfatı değişik formlarda sunmakta ve su ortamında (doğal ve atıksularda) geniş bir aralıktaki biyolojik tür ve kimyasal proseslerin merkezini teşkil etmektedirler. Fosfat, temelde kuru ağırlıklarının ortalama olarak % 2'si fosfor olan

tüm canlı protoplazmanın büyümesi için gerekli bir besin maddesidir (Snoeyink and Jenkins, 1980). Fosfor, mikroorganizmaların büyümesi için karbon ve azotun yanında gerekli temel elementlerden biri olmasından dolayı, su ortamında üretkenliği kısıtlayıcı birinci besin tuzudur (Metcalf and Eddy, 2004).

Fosforun büyümeyi kontrol eden besin tuzu olması ve fosfor içeren atıksuların alıcı su ortamına kontrolsüz deşerj edilmesi, fotosentetik sucul, mikro ve makro organizmaların istenmeyen miktarlarda gelişmelerine yol açar. Ötrifikasyon olarak bilinen bu olay sonucunda sucul ortamdaki doğal ekosistem yapısı bozulur (Bhargava and Sheldarkar, 1993). Ötrifikasyon, sulardaki besin zinciri ile alakalıdır. Algler gelişmeleri ve üremeleri için karbondioksit, inorganik azot, ortofosfat ve iz besi elementlerine muhtaçtırlar. Bu bitkiler zooplankton denilen mikroskopik hayvanların besinlerini teşkil ederler. Küçük balıklar zooplanktonlarla ve büyük balıklar küçük balıklarla beslenir (Akın, 2002).

Sudaki besin zincirlerinin gelişimine ve üretkenliğine paralel olarak, normal şartlarda doğal sularda az miktarda bulunan azot ve fosfor elementleri ötrofik şartlarda giderek artar. Bu maddelerin miktarının normal seviyenin üzerinde olması dengeyi bozar ve zooplankton tarafından tüketilmesi kolay olmayan mavi-yeşil alglerin birden bire çok fazla üremesine (alg patlaması) yol açar (Muslu, 1985). Bu şekilde oluşan olaylar sonucunda meydana gelen ötrifikasyonun, su ortamındaki bazı olumsuz etkileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Tanyolaç ve Çelebi, 1992):

- Göl sularında aşırı çözünmüş katı madde oluşması sonucunda suların kullanımının (içme, sulama suyu vb.) önemli ölçüde kısıtlanması,
- Alglerin sulara koku ve tat veren organik maddeler vermesi sonucunda bu suların kalitelerinin konvansiyonel su arıtım yöntemleri ile arıtılamayacak derecede bozulması, Algler tarafından sulara salınan organik maddelerin klorlama sonucunda mikrogram/litre seviyelerde dahi kanserojen olduğu sanılan (trihalometan) organik bileşiklere dönüşmeleri,
- Göl suyunun bulanık (yeşilimsi) bir renge dönmesi,
- Göl kenarında aşırı bitki üremesi,

- Aşırı üreyen yeşil alglerin giderek yerlerini havanın serbest azotunu kullanabilen mavi-yeşil alglere bırakmaları,
- Aşırı alg üremesi sonucunda ortaya çıkan maddelerin kimyasal su arıtım sürecinde olumsuz etki etmeleri ve aşırı koagülant madde tüketimine neden olmaları,
- Giderek göllerin ölen alg kalıntıları ile dolması ve bataklık hallerine gelmeleridir.

Ötrifikasyon öncelikle doğal göller, rezervuarlar, körfezler ve küçük nehirler gibi su sirkülasyonunun çok az olduğu su bünyelerinde meydana gelir. Özellikle bir göl veya rezervuarda ötrifikasyon gerçekleşmeye başladıysa, aerobik flora ve fauna yok olabilir, uzun sürelerde sedimanların çok fazla birikmesiyle göller tamamen dolabilir. Sığ göller ise yok olabilir (Horan, 1990; Fair et al.,1971).

Fosforun su ortamlarında meydana getirdiği bu olumsuz etkiler nedeniyle, fosfor içeren atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden arıtılması gerekli hale gelmektedir. Özellikle klasik biyolojik atıksu arıtım yöntemlerinde fosforun istenilen deşarj limitlerini sağlayamaması, bunların arıtımında ilave giderim yöntemlerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Dünyada kullanılan ve ötrifikasyon göz önünde bulundurularak saptanan tipik deşarj standartları 1 mg/L ortofosfat ve 0.15-1.0 mg/L toplam azot civarındadır. Yine ABD su kirliliği standartlarına göre, bir atıksu arıtım tesisinden çıkan suyun alıcı ortama deşarjında fosfat konsantrasyonunun 0.1-2 mgP/l (ötrifikasyon tehlikesi olmayan alanlarda) aralığında olması istenmektedir (Hammer, 1986). Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31/12/2004 tarihli "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"ne göre; göl, gölet, bataklık ve baraj haznelerinde ötrifikasyon kontrolü için toplam fosfor üst sınır konsantrasyonları, kullanım alanlarına göre; doğal koruma ve rekreasyon alanları için 0.005 mg/L, diğer kullanımlar için 0.1 mg/L 'dir.

Fosfat içeren başlıca tüketim malları; deterjanlar, metal parlaticılar, kolalı içecekler, ilaçlar ve diş macunlarıdır. Bunların dışında 2006 yılında üretilen toplam fosfatın %28'i gübre üretiminde, su ve metal arıtımında ve diğer uygulamalarda kullanılmıştır. 2006 yılında küresel olarak toplam 38,3 milyon ton P₂O₅ (fosforik asit) üretilmiştir (International Fertilizer Industry Association, 2007), bunun %59'u

deterjan ve diğerk temizlik maddelerinin üretiminde kullanılmıştır (PotashCorp, 2007).

2.3. Spektrofotometrik Analiz

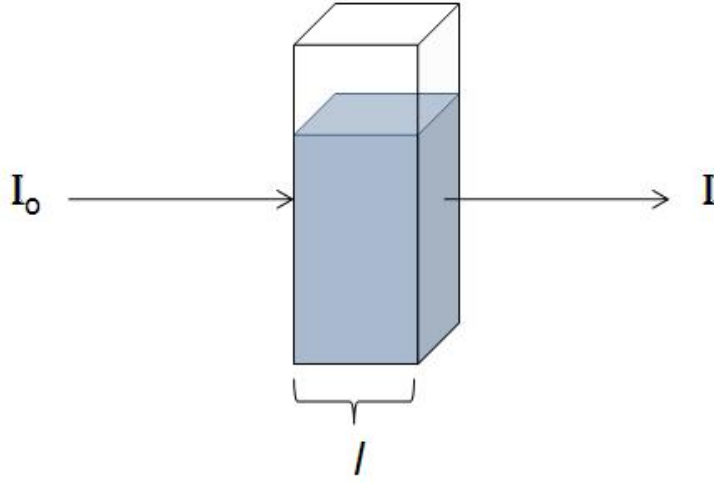
Bir örnek içerisindeki pek çok parametrenin miktarının belirlenmesi için spektrofotometrik analiz yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerin tamamında, doğru ölçümler yapılabilmesi için ilk gereksinim doğru dalgaboyu seçimidir. Görünür dalgaboyunda yapılan spektrofotometrik analizlerde, renkli bileşik tarafından absorplanan ışık direk ölçülebilmektedir. Fakat analizi yapılmak istenen çoğu bileşik renksiz veya az renklidir, bu nedenle renk oluşumuna neden olan reaktifler bu analizlerde kullanılmaktadır. Kantitatif ölçümlerde spektrofotometrik olarak yapılan analizler Beer-Lambert kanunu ile açıklanmaktadır (Usanmaz, 1991).

2.3.1. Beer – Lambert kanunu

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

Bir çözelti içerisine gönderilen ışık demeti içerisindeki fotonların sahip olduğu enerji, çözelti içerisindeki atomlar veya moleküller tarafından emilmektedir. Böylelikle çözelti içerisine gönderilen ışık miktarı, çözelti içerisinde yoğunluğunu kaybetmekte ve iletimi azalmaktadır. İletim (Transmitans), “T” ile ifade edilmektedir.

Şekil 2.3.’de de görüldüğü üzere çözeltiye I_0 şiddetinde giren ışın demeti çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Bir başka deyişle, ışın demetinin şiddeti, I_0 ’dan I ’ya düşmüş olur.



Şekil 2.3. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken azalır.

$$T = I/I_0 \quad (2.1)$$

Ancak ışığın iletimi daha çok yüzde geçirgenlik olarak ifade edilir.

$$\%T = (I/I_0) * 100 \quad (2.2)$$

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

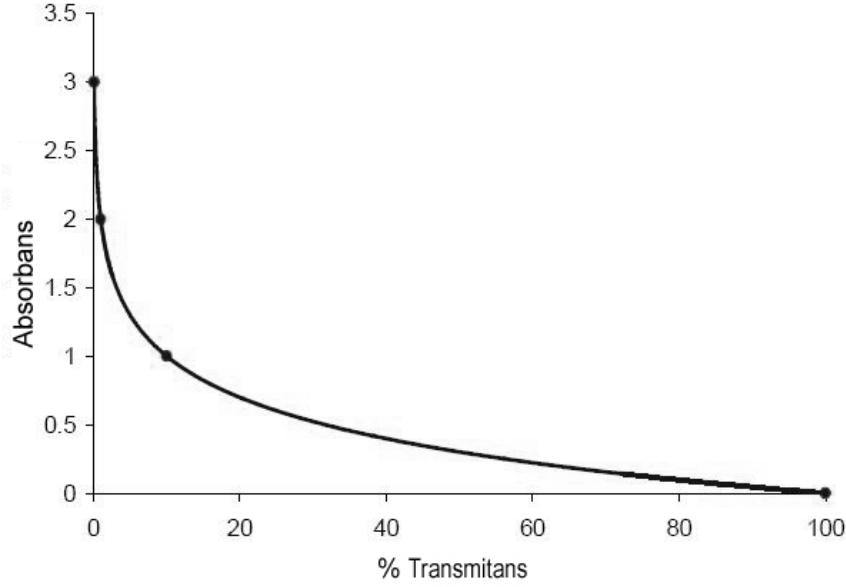
$$A = \log (I_0/I) \quad (2.3)$$

Bu eşitlikler birleştirildiğinde ise aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$A = -\log T = \log (I_0/I) \quad (2.4)$$

Işığın yoğunluğu, bir çözeltiden veya temiz bir materyalden geçerken eksponansiyel (üstel) olarak azalmaktadır, bu üstel azalma çözelti konsantrasyonuna ve ışık yolunun uzunluğuna bağlıdır, Bkz Şekil 2.5. (Turner Designs, 2006).

Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi absorptans ve transmittasyon arasında logaritmik bir ilişki vardır. Absorptans değerinin 1 olması çözelti içerisine I_0 şiddeti ile giren ışın demetinin sadece %10 'unun çözeltiyi terk edebileceği anlamına gelmektedir. Absorptans değerinin 2 olduğu nokta için ise bu miktar %1'dir.



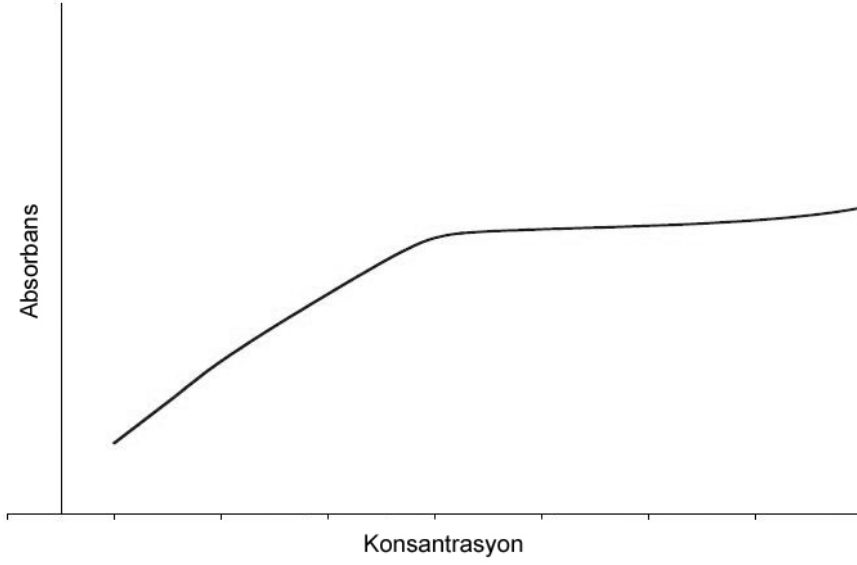
Şekil 2.4. Işık şiddeti bir çözeltiden geçerken üstel olarak azalır.

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

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon * C * L \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte I_0 ve I sırasıyla, düşen ve gönderilen ışık şiddetini göstermektedir. L , çözeltinin geçtiği ışık yolunu, c ise çözeltinin konsantrasyonunu göstermektedir. $\text{Log}_{10}(I_0/I)$; A , absorbans, ϵ ise sabit katsayıdır. (Tekin, 2003)

Beer – Lambert kanunu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Konsantrasyon ile absorbans arasındaki lineerlik bir noktadan sonra bozulmaktadır, bu durum Şekil 2.5. 'da sunulmuştur. Bunun nedeni geçirgenlik (T) değerinin derişik konsantrasyon değerlerinde kaçınılmaz logaritmik azalışıdır (Turner Designs, 2006). Sabit katsayı ϵ (Eş 2.5), sadece seyreltik çözeltilerde sabit kalmaktadır (Tekin, 2003).



Şekil 2.5. Konsantrasyon ve absorbans arasındaki ilişki yüksek konsantrasyon değerlerinde lineerliğini yitirir.

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

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

3. DENEYSEL YÖNTEM

Geliştirilen otomatik analiz sistemi, Onacak, (2006) tarafından yapılan “*Yerçekimsel Akış, Seviye Sensör Kontrollü Otomatik Spektrofotometre Sistemi*” isimli çalışmada kullanılan teknoloji temel alınarak üretilmiştir. Söz konusu teknoloji ucuz maliyetli spektrofotometrelerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bu spektrofotometrelerde ışık kaynağı ve ışık sensörü olarak, piyasada yaygın olarak bulunabilen, ucuz LED ve fotodiyotlar kullanılmaktadır. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde sıvı akışlarının kontrolü selenoid valfler ile, sıvı seviyeleri ise iletken elektrot teller kullanılarak kontrol edilmektedir. Sistem kontrolü ise tasarlanan elektronik devre ile sağlanmıştır. Elektronik kontrol devresinin mikrodenetleyicisi Microchip firması tarafından üretilen PIC (Peripheral Interpace Controller) ailesinden, 16F877 ‘dir. Bu denetleyici 10-Bit işlem kapasitesine sahiptir (Bkz. 3.3.5. Otomatik analiz sisteminin donanımı).

Literatürde bulunan kimyasal analiz metodlarının çoğunluğunun geliştirilen otomatik analiz sisteminde uygulanması mümkün değildir. Bunun temel nedeni sistemin sahip olduğu teknolojiden kaynaklanan kısıtlamalardır. Yukarıda teknoloji tanımı yapılan sistem dahilinde ölçümler sadece spektrofotometrik analiz metodları kullanılarak yapılmaktadır. Analizlerde kullanılacak kimyasalların tamamı sıvı çözeltiler olmalıdır. Her analizde eşit miktarda çözelti ve örnek alımı, yapılan analizlerin güvenilirliği için son derece önemlidir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde her analizde eşit miktarda kimyasal ve örnek alımının sağlanması; yerçekimsel kimyasal alım kabı ve filtrelenmiş örnek kaplarında bulunan drenaj sisteminin taşma seviye sensör kabına iletimleri ile sağlanmaktadır (Bkz. 3.3. Otomatik Analiz Sistemi). Geliştirilen otomatik analiz sistemi, katı ve/veya toz olarak kimyasal bulundurmamaktadır, sistem katı fazdaki kimyasalların her analizde eşit miktarda alımını sağlayacak bir teknolojiye sahip değildir. Sistemde bulunan tüm kimyasal analiz bileşenleri sıvı şeklindedir.

Bu tez çalışmasında nitrit, inorganik fosfat ve nitrat parametrelerinin ölçülmesi için spektrofotometrik analiz metodları kullanılmıştır. Literatürde besin tuzlarının miktarlarının belirlenmesi için çok sayıda analiz yöntemi vardır. Bu yöntemler genel olarak iyon kromatografik yöntemlerdir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin

sahip olduğu teknoloji nedeniyle, bu çalışmada; literatürde tanımlanan analiz yöntemleri içerisinden sadece spektrofotometrik yöntemler üzerinde durulmuştur.

Yöntem seçiminde belirleyici olan diğerk faktörler ise analiz sırasında kullanılan reaktiflerin katı fazda bulunmaması gerekliliğı ve reaktiflerin kullanım ömürlerinin uzun olmasıdır. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde katı fazdaki reaktifleri alabilecek bir sistem bulunmamaktadır.

3.1. Askorbik Asit Yöntemi ile Fosfat Ölçümü

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde çözünmüş inorganik fosfat iyonlarının analizleri için askorbik asit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ilk olarak, 1954 yılında Greenfield ve Kalber tarafından analizlerde uygulanmıştır. Günümüzde kullanılan askorbik asit analiz prosedürü Murphy ve Riley tarafından, 1962 yılında kullanılan yöntemi temel almaktadır.

Askorbik asit metodu, suda bulunan fosfat iyonları ile asidik molibdat reaktifinin reaksiyona girerek, mavi renk oluşmunu sağlayan fosfomolibdat kompleksini oluşturması temeline dayanmaktadır.

Bu tez çalışmasında geliştirilen otomatik analiz sisteminde inorganik fosfat analizleri, Grasshoff ve arkadaşları (1983) tarafından tanımlanan; askorbik asit yöntemi kullanılarak yapılmaktadır.

Askorbik asit yöntemi kullanılarak yapılan, inorganik fosfat analizlerinde kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıda sunulmuştur:

Askorbik asit çözeltisi; 6 g askorbik asit ($C_6H_8O_6$)50 ml distile suda çözünüp kısa bir süre çalkalandıktan sonra, 1 ml Levour IV aerosolü eklenmiş, çözelti distile su kullanılarak 1 L 'ye tamamlanmıştır.

Karışık özelti, 10 g amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) tartılıp, 100 ml distile suda çözünmüş, 0,5 g potasyum antimony tartrat ($C_4H_4KO_7Sb$) distile su kullanılarak 20 ml 'ye seyreltilmiş, 67 ml saf sülfürik asit hazırlanmış, bu çözeltiler karışırılıp daha sonra distile su kullanılarak 1 L 'ye tamamlanmıştır.

Fosfat standart çözeltisi, 0,1361 g potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) tartılıp, 20 ml distile suda çözünmüş ve çözelti 100 ml'ye seyreltilerek, 309 mg PO_4^{-3} /L konsantrasyona sahip standart çözelti elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen inorganik fosfat ölçümlerinde, her bir 50 ml örnek için 1'er ml karışık çözelti ve askorbik asit çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltilerin örneklerle eklenmesinden sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için 10 dakika beklendikten sonra ölçümler yapılmıştır (Grasshoff et al., 1983).

Örnek içerisindeki PO_4^{-3} miktarına bağlı olarak karışım mavi bir renk almaktadır. Örnek içerisindeki PO_4^{-3} konsantrasyonunun artması ile birlikte oluşan renk konsantrasyonu da artmakta bunun sonucunda çözelti içerisinde geçen ışık miktarı azalmaktadır. Fosfat standart çözeltisinin seyreltilmesiyle belirli konsantrasyonlarda PO_4^{-3} içeren çözeltiler hazırlanmış ve BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılarak yöntemin kalibrasyonu yapılmıştır. Ayrıca yüksek ve düşük PO_4^{-3} konsantrasyonlarında, konsantrasyon değişimine bağlı olarak absorbansın değişimi belirlenmiştir. Çalışmalar eş zamanlı olarak 880 ve 890 nm dalgaboyunda ışık ile yapılmış ve dalgaboyu seçiminin askorbik asit yönteminde neden olduğu değişimler belirlenmiştir.

3.2. Nitrit Analiz Yöntemi

Spektrofotometrik olarak yapılan nitrit (NO_2^-) analizlerinin büyük bir çoğunluğu, 1941 yılında Griess ve Ilosvay tarafından geliştirilen analiz metodunu temel almaktadır. Griess ve Ilosvay yönteminin temeli nitrit ve sülfamik asitin reaksiyonu ardından oluşan ürünün 1-naphtylamine ile eşleşmesidir (Ivanov, 2004; Griess and Ilosvay, 1941). Günümüzde kullanılan kolorimetrik nitrit analiz yöntemlerinin çoğu, Griess-Ilosvay yönteminden türetilen; Strickland and Parsons (1968), yöntemini kullanmaktadır.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde nitrit iyonlarının analizi için, Strickland ve Parsons yöntemini temel alan; Grasshoff ve arkadaşları tarafından tanımlanan nitrit analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem; bir aromatik amin ile nitritin reaksiyona girerek, ikincil bir aromatik amin ile diazoniyum bileşiğinin eşleşmesi sonucu azo (menekşe) rengini oluşturmasını temel alır. Bu yöntemde amino bileşeni olarak, sülfanilamid hidroklorid kullanılır, sülfanilamid hidroklorid

diazotasyonunun ardından, N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride (NEDD) ile eşleşir. Reaksiyon menekşe renginin oluşumuna neden olur. Oluşan bu rengin ölçümünün, 10 en az dakika sonra, 540 nm dalgaboyunda ışık kullanılarak yapılması önerilmektedir (Grasshoff et al., 1983).

Nitrit analizlerinde kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıda sunulmuştur;

Sülfanilamid çözeltisi; 5 g Sülfanilamid ($C_6H_8N_2SO_2$) 50 ml konsantre hidroklorik asit (HCl) içerisinde çözülür, ardından çözelti distile su kullanılarak 1 L'ye tamamlanır.

N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride (NED) çözeltisi; 0,5 g N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride ($C_{12}H_{16}Cl_2N_2$) tartılıp, 1 L distile suda çözülür.

Nitrit standart çözeltisi; 1,232 g Sodyum Nitrit ($NaNO_2$) 1 L distile su içinde çözünür, çözelti 821 mg NO_2^- /L nitrit içermektedir.

Bu çalışmada, hazırlanan sülfanilamid ve NED çözeltileri (1:1) oranda karıştırılarak kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde her 50 ml örnek hacmine 2 ml karışık (sülfanilamid+NED) çözelti eklenmiştir. Karışık çözelti ve örnek içerisinde bulunan nitrit iyonlarının reaksiyonu sonucunda menekşe rengin oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan analizlerde reaksiyon süresi 10 dakikadır.

Örnek içerisindeki NO_2^- miktarına bağlı olarak karışım menekşe rengini almaktadır. Örnek içerisindeki NO_2^- konsantrasyonunun artması ile birlikte oluşan renk konsantrasyonu da artmakta bunun sonucunda çözelti içerisinde geçebilen ışık miktarı azalmaktadır. Nitrit standart çözeltisinin seyreltilmesiyle belirli konsantrasyonlarda NO_2^- içeren çözeltiler hazırlanmış ve BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılarak yöntemin kalibrasyonu yapılmıştır. Ayrıca yüksek ve düşük nitrit konsantrasyonlarında, konsantrasyon değişimine bağlı olarak absorbansın değişimi belirlenmiştir. Çalışmalar eş zamanlı olarak 523, 540 ve 543 nm dalgaboyunda ışık ile yapılmış ve dalgaboyu seçiminin analizlerdeki etkisi gözlemlenmiştir.

3.3. Otomatik Analiz Sistemi

Geliştirilen otomatik analiz sistemi mümkün olduğunca karmaşıklıktan uzak ve basit bir şekilde tasarlanmıştır. Bunun başlıca nedenleri; üretim maliyetini en düşük seviyelerde tutmak ve sistemin çalışma prensiplerini basite indirgeyerek, sistemin kontrolünde kolaylık sağlamaktır. Geliştirilen sistem içerisinde kullanılan çözeltilerin sistem bileşenleri arasında hareketlerini sağlanması amacıyla yerçekiminden faydalanılmış ve böylelikle sistemde çözeltilerin iletimi için akış enjeksiyon pompaları vb. yüksek maliyetli bileşenlerin kullanımına alternatifler geliştirilmiştir.

Otomatik analiz sisteminin geliştirilmesi aşamasında, ilk olarak deneme amaçlı bir sistem üretilmiştir. Bunun nedeni tasarlanan sistemde karşılaşılabilecek problemleri gözlemleyerek, gerekli geliştirme ve iyileştirmeleri yapabilmektir. Çalışma sırasında üretilen bu ilk deneysel sistem kullanılarak analiz yöntemlerinin otomatik analize uygunluğu tespit edilmiş ve herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Deneysel sistemde kullanılan plastik bileşenler yerine, aynı işlevi sahip cam bileşenler tasarlanmıştır. Üretilen söz konusu ilk deneysel sistem kullanılarak elde edilen veriler bu tez çalışmasında kullanılmamıştır. Geliştirilen deneysel analiz sisteminin fotoğrafı EK-2’de sunulmuştur.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin yapımı aşamasında kullanılacak malzemelerin seçimi yapılırken, dikkat edilen en önemli etken, sistem içerisindeki reaktif çözeltilerle temas içerisinde olan yüzeylerin azot ve fosfor kirliliğine neden olmamalarının gerekliliğidir. Bunun yanında kullanılan malzemelerin sistemin analiz sırasında kullanabileceği asitlerden etkilenmemesi gerekmektedir. Bu nedenle cihazın yapımı sırasında kullanılan malzemelerin tamamının nitrit ve fosfat ile etkileşimleri incelenmiştir. Cihazın reaktif çözeltilerle etkileşimi olan yüzeylerinin tamamında kirlenmeye neden olabilecek veya asitlerden etkilenebilen malzemelerin kullanımından kaçınılmıştır.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi yapısal olarak 3 ana bileşenden oluşmaktadır, bunlar;

- Filtrelenmiş örnek ve çözelti kapları,
- Miktar kontrollü çözelti alım kabı ve seviye sensörlü atık kabı,

- Spektrofotometrik analiz ve reaksiyon hücresidir.

Yapısal olarak sistem bileşenlerinin şematik gösterimi Şekil 3.1.'de sunulmuştur.

3.3.1. Kullanılan Malzemelerin Seçimi

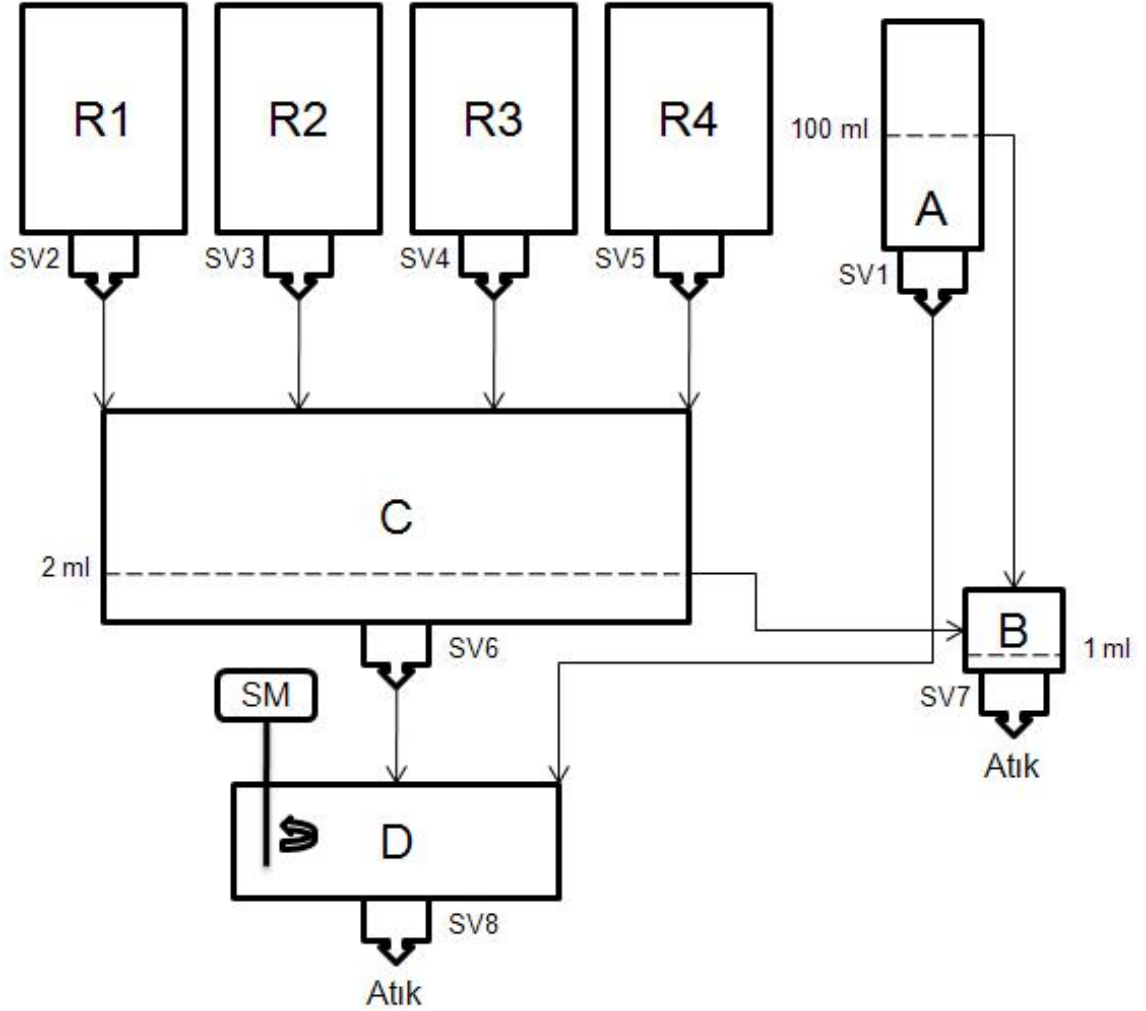
Otomatik analiz sistemi içerisinde, içlerinde reaktif çözeltilerin ve filtrelenmiş örneğin bulunduğu 5 adet kap bulunmaktadır. Bu kapların tamamı borosilikat cam kullanılarak yaptırılmıştır. Bu kaplardan 3 'ünde, analiz sırasında kullanılan reaktif çözeltiler bulunmaktadır, dördüncü kap ise boş bırakılmıştır (Bkz. 3.3.2., Filtrelenmiş örnek ve çözelti kapları). Diğer kap ise analiz sırasında filtrelenmiş örneği bulunduran ve spektrofotometre hücresine iletilmesini sağlayan, filtrelenmiş örnek kabıdır. Borosilikat cam kaplar herhangi bir kirlenmeye neden olmamakta (Fosfat ve azot kirliliği) ve kırılmalıkları dışında sistemde kullanımları açısından bir dezavantaj oluşturmamaktadırlar. Bu nedenle, geliştirilen otomatik analiz sisteminde polietilen kapların kullanımı yerine, cam kapların kullanımı tercih edilmiştir.

Otomatik analiz sistemi içerisinde, cam kaplar dışında bazı diğer cam bileşenler de kullanılmıştır. Bunlar yerçekimsel çözelti alım kabı ve seviye sensörlü taşıma kaplarıdır. Ayrıca, çalışma süresince, 2 farklı versiyonu üretilen spektrofotometrenin son versiyonu da, borosilikat camdan üretilmiştir.

Cam kaplar ve diğer cam kısımlar arasındaki sıvı iletimi, silikon hortumlar kullanılarak sağlanmıştır. Silikon hortumların tercih edilme nedenleri; asitlere karşı dayanıklılık, kirlenmeye neden olmamaları ve esneklikleridir.

Otomatik analiz sistemi içerisindeki reaktif çözeltilerle teması olan bir başka malzeme ise Dekota (Forex)'dir. Dekota, reklam sektöründe yaygın olarak kullanılan bir PVC türüdür. Ateşe karşı dayanıklıdır, ses ve ısı izolasyonlarında kullanıma uygundur. Kesme, kıvrıma, bükme, delme, kaynak, freze ve ısı ile şekillendirmeye olanak sağlamaktadır. Kolay işlenebilir olması ve yapılan denemeler sonrası sistemde kullanılan reaktif çözeltilere dayanıklı olduğu belirlendiği için kullanımı tercih edilmiştir (http://www.ertareklam.com.tr/pvc_levha.html). Yapılan çalışmalarda dekota'nın herhangi bir azot veya fosfat kirlenmesine neden olmadığı görülmüştür. Analiz sürecinde örnek ve reaktif çözeltilerin karışımı spektrofotometre hücresi içerisinde

olmaktadır. Bir DC motorun (DCM) ucuna monte edilen dekota çubuk, motorun çalışması ile dönerek karıştırma işlemini yapmaktadır. Sistem içerisinde kullanılan dekotanın sıvılar ile temas halinde olan tek yüzeyi, spektrofotometre hücresindeki bu karıştırma ünitesidir.



Şekil 3.1. Sistem bileşenlerinin genel şematik görünümü.

Şekil 3.1.'de; A: Filtrelenmiş örnek alım kabı, B: Seviye sensörlü atık kabı, C: Miktar kontrollü çözelti alım kabı, D: Spektrofotometre hücresini ve R1-2-3-4 numaralı kaplar ise çözelti kaplarını göstermektedir.

Sistem içerisinde sıvılar ile teması olan başka bir yüzey ise elektrot görevi gören nikel tellerdir. Sistem içerisinde elektrot olarak kullanılan, 2 adet tel bulunmaktadır, bu teller seviye sensörlü taşma kabının içerisinde yer alırlar ve yeteri miktarda sıvı kabın içerisine dolduğunda, sıvı bu teller ile temas ederek, tellerin sensör işlevi görmesini sağlar (Bkz. Şekil 3.4. Seviye sensörlü atık kabı).

Geliştirilen otomatik analiz sistemi içerisinde sıvı akışlarının kontrolü, selenoid valfler (SV) kullanılarak yapılmaktadır. Sistem içerisinde 9 adet selenoid valf kullanılmıştır. Bu valfler 24 voltluk bir akım ile çalışırlar. Çalışma prensipleri temel olarak; 24 V'luk akımın uygulanmasıyla, içlerinde bulunan sarmaldan akım geçer ve bir manyetik alan oluşur, yapıları dahilinde akım yolunu tıkayan bir metal parça bulundurulur. Bu metal parçanın hareketi sarmalda oluşan manyetik alana bağlıdır, metal parçanın hareketi sistemde kontrolü sağlanan akışkanların akım yolunun açılıp kapanabilmesini sağlar.

Otomatik analiz sistemi içerisinde, reaktif çözeltiler ile temas eden başka bir yüzey bulunmamaktadır. Sistemin yapımı aşamasında kullanılan bir diğer materyal ise alüminyumdur. Otomatik analiz sistemi içerisinde kullanılan alüminyum parçalar, sistem bileşenlerinin montaj ve sabitlenmesinde kullanılmıştır. Sistem bileşenlerinin montajı, piyasadan temin edilen bir elektrik kutusunun içerisine yapılmıştır.

3.3.2. Filtrelenmiş örnek ve çözelti kapları

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde filtreleme işlemini tamamlayabilecek nitelikte bir filtreleme sistemi bulunmamaktadır. Otomatik filtreleme sistemine; otomatik analiz sisteminin, saha çalışmalarında otomatik izleme sistemi olarak kullanılması durumunda ihtiyaç duyulacaktır. Bu tez çalışması sırasında otomatik bir filtreleme sistemi tasarlanmış, fakat uygulamaya geçirilmemiştir. Otomatik analiz sisteminin kalibrasyonu ile ilgili çalışmalar yapılırken, hazırlanan standart çözeltiler filtrelenmiş örnek kabına bir huni yardımı ile boşaltılmıştır. Nitrit ve inorganik fosfat analizleri için kullanılan reaktif çözeltiler, sistem içerisinde çözelti kapları olarak tanımlanan birimde muhafaza edilmektedir. Şekil 3.1. 'de sunulan şematik gösterimde bu kaplar; R1, R2, R3 ve R4 olarak sunulmuştur.

Her kabın altında birer adet selenoid valf bulunmaktadır. Nitrit analizlerini sağlayan karışık reaktif çözelti R1 kabında, inorganik fosfat analizlerinde kullanılan askorbik asit çözeltisi R2 'de, karışık reaktif çözeltisi ise R3 'de muhafaza edilmektedir. R4 kabı ise yapılan laboratuvar çalışmalarında kullanılmamıştır. R4 kabı sistemin otomatik izleme sistemi olarak kullanılması durumunda gerekli olabilecek asitlendirme işlemini sağlayabilecek asiti bulundurabilir. Kapların altında bulunan valflerin açılması ile olan akışların tamamı, "miktar kontrollü çözelti alım kabına"

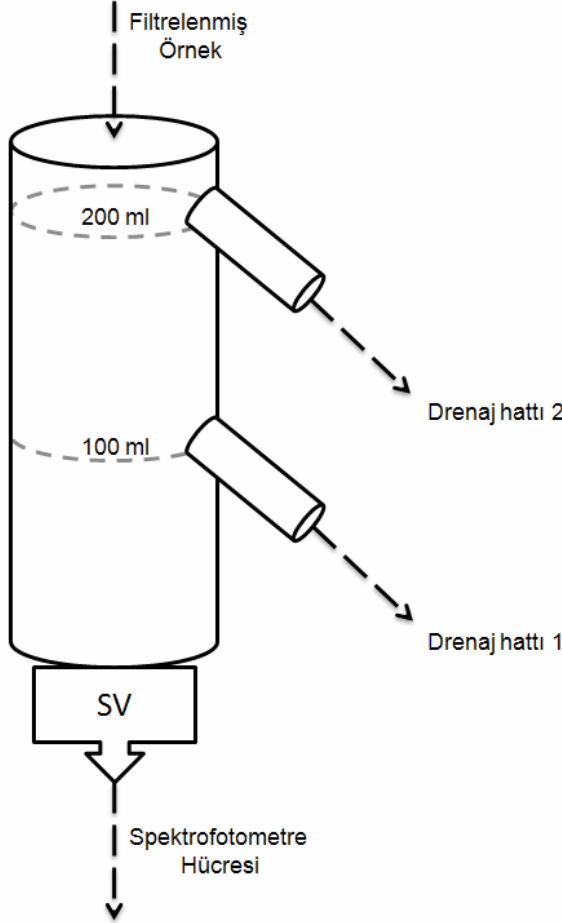
olmaktadır, bu kap şekil 3.1. 'de "C" olarak ifade edilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 ile C kabı arasındaki bağlantılar silikon hortumlar ile olmaktadır. Kaplarda bulunan kimyasalların bitmesi veya yenilenmesinin gerekli olduğu durumlarda, kapların altlarında bulunan valflerle bağlantılarını sağlayan hortumlar çıkarılarak kaplar serbest bırakılarak çözeltiler yenilenebilir.

3.3.3. Miktar kontrollü örnek ve çözelti alım kabı ile seviye sensörlü atık kabı

Tez kapsamında geliştirilen otomatik analiz sisteminin basit ve ucuz olarak gerçekleştirilmesini sağlayan en önemli konu gerek örnek alımını gerekse kullanılan reaktif çözeltilerin her defasında aynı miktarda alınmasını sağlamak amacıyla kullanılan ve Onacak (2007) tarafından geliştirilen sabit yüzey sıvı örnekleme sistemidir. Bu sistemde örneklenecek sıvı kab'dan daha yüksek bir seviyeye konularak sıvı akışı yerçekimiyle sağlanmakta dolayısıyla pompa kullanımı ortadan kalkmaktadır. Sıvı deposu altındaki valf açılarak sıvı akışı başlatılmakta istenilen seviyeye geldiğinde ise boşalım atık kabına doğru gerçekleşmez. Atık kabına olan boşalım sıvı sensörü ile belirlendiğinde ise akım, valf kapatılarak durdurulmaktadır. Kab içindeki sıvı seviyesinin durağan hale gelmesi için kısa bir süre beklenildikten sonra kap altındaki valf açılarak sıvı örnekleme her seferinde aynı miktarda gerçekleştirilmektedir.

Filtrelenmiş örnek kabı tercihen 100 veya 200 ml hacimli olarak kullanılabilecek bir kaptır (Şekil 3.2). Bu tez kapsamında yapılan laboratuvar çalışmalarında 100 ml hacimli olarak kullanılmıştır. Kabın temel işlevi sahip olduğu drenaj sistemi sayesinde her analiz için eşit miktarda (100 ml veya 200 ml) filtrelenmiş örnek alımını sağlamaktadır. Kaba gelen 100 ml'den fazla örnek taşma yoluyla kaptan hemen boşalmaktadır. Taşan bu örnek bir hortum vasıtası ile seviye sensörlü atık kabına iletilmektedir. Şekil 3.2.'de Filtrelenmiş örnek kabının şematik görünümü sunulmuştur. Seviye sensörlü atık kabına 1 ml örnek geldiği anda, kap içerisindeki elektrotlar arasında, taşarak gelen filtrelenmiş örnek suyu vasıtası ile kontak oluşur ve mikrodenetleyiciye yeterli miktarda örneğin sistemde bulunduğu dair bir sinyal iletilir. Seviye sensörlü atık kabı sayesinde her analizde aynı miktarda (100 ml) filtrelenmiş örnek alınması sağlanmaktadır. Filtrelenmiş örnek kabı içerisine biriken örnek kabın altında bulunan selenoid valf açılarak, doğrudan spektrofotometrik ölçüm hücresine aktarılır. 200 ml örnek alımının gerekli olması

durumunda, 100 ml tahliye çıkışının kontrolünü sağlamak için bu çıkışa bağlı olan ve taşan filtrelenmiş örneği, seviye sensörlü atık kabına ileten hortumun ucuna bir selenoid valf eklenmesi ile sisteme 200 ml hacimli filtrelenmiş örnek alımı sağlanabilecektir.

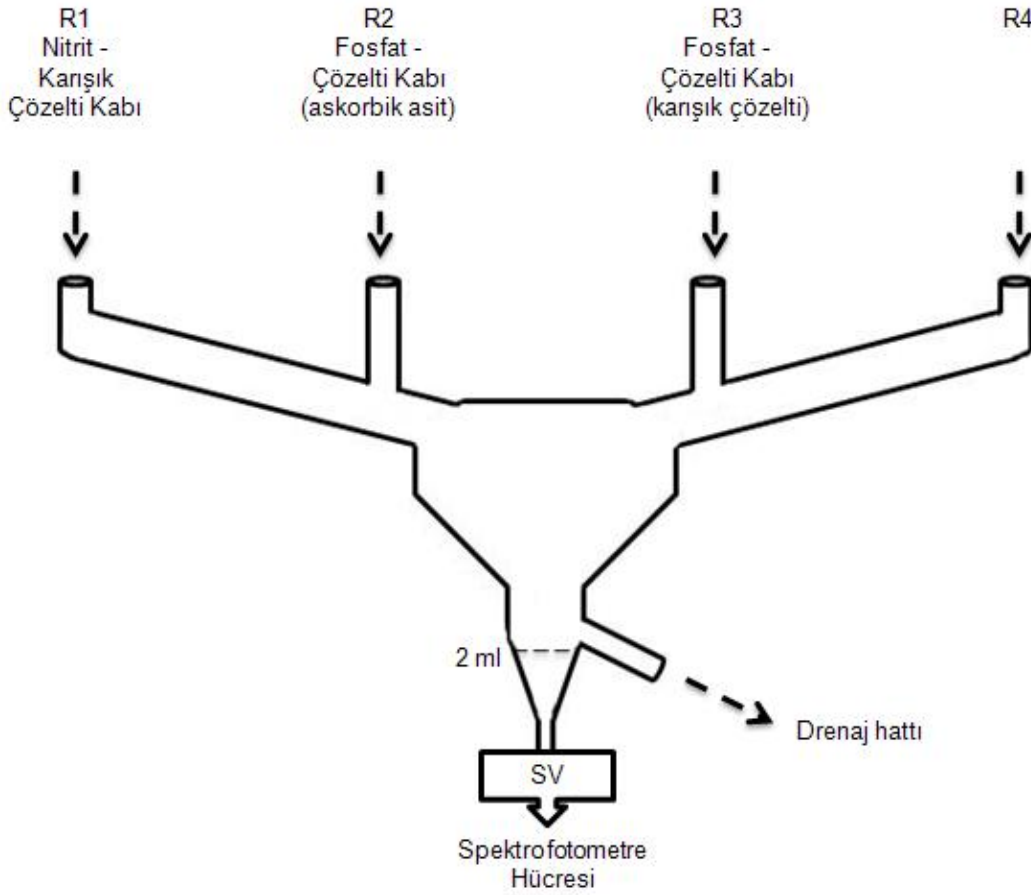


Şekil 3.2. Filtrelenmiş örnek alım kabı.

Otomatik analiz sisteminin her analizi aynı miktarda kimyasal çözelti kullanarak yapması zorunludur. Miktar kontrollü çözelti alım kabı, sistemin her bir analizi için aynı miktarda (2 ml) kimyasal çözelti almasını sağlamaktadır. Şekil 3.3.'de geliştirilen Miktar kontrollü çözelti alım kabının şematik gösterimi sunulmuştur. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde kullanılan nitrit ve inorganik fosfat analiz yöntemlerine göre, analizi yapılacak her 50 ml hacimli numuneye 2 ml hacimli çözelti eklenmesini gerektirmektedir. Analizi yapılacak olan, filtrelenmiş su örneğinden, her analiz için sisteme 100 ml hacimli örnek alınır. 100 ml hacimli örneğin analizi için; nitrit analizleri için kullanılan karışık çözeltiden 4 ml, inorganik fosfat analizi için kullanılan çözeltilerden ise 2'şer ml gerekmektedir. Nitrit analizleri

için, filtrelenmiş örnek üzerine, R1 numaralı kaptan (bkz. Şekil 3.1.) 4 ml eklenmektedir.

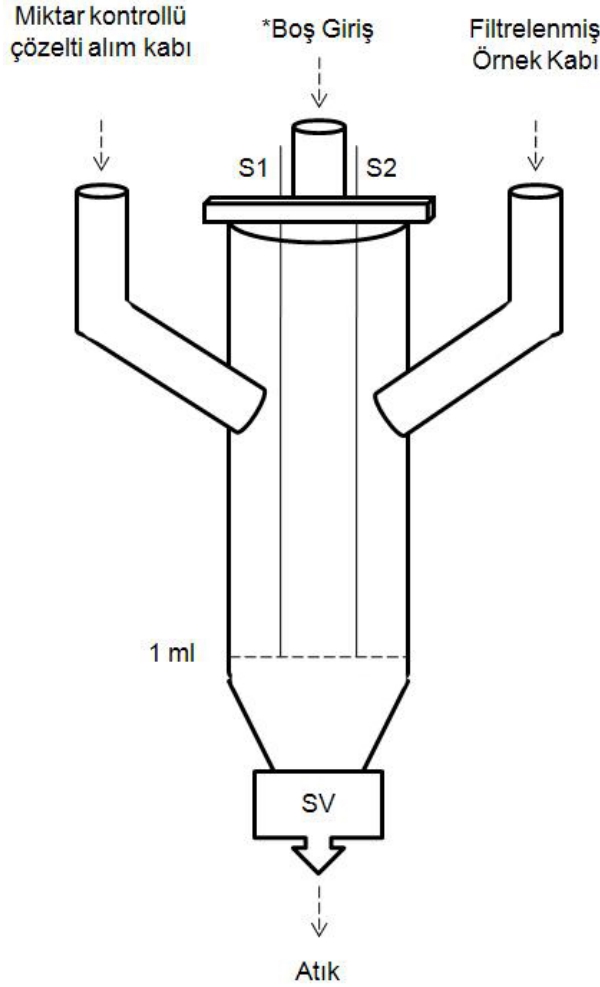
Bu çalışmada kullanılan miktar kontrollü çözelti alım kabı 2 ml kimyasal alımı için tasarlanmıştır. Bu nedenle nitrit ve nitrat analizleri için R1 numaralı kapta bulunan karışık çözeltiden her bir analiz için 2 kere kimyasal alımı gerekmektedir. İnorganik fosfat analizi için ise R2 ve R3 numaralı kaplarda (bkz. Şekil 3.1.) bulunan asidik askorbik asit ve amonyum molibdat çözeltilerinden sırasıyla 2 'şer ml alınmaktadır.



Şekil 3.3. Miktar kontrollü çözelti alım kabı.

Şekil 3.3.'de şematik gösterimi sunulan Miktar kontrollü çözelti alım kabında dört adet giriş ve iki adet çıkış bulunmaktadır. Standart olarak, her çalışmada, 2 ml hacimli çözelti alımını sağlayan kabın altına monte edilmiş olan bir selonoid valf (SV)'in kontrolü ile, miktarları standardize edilen çözeltiler doğrudan spektrofotometre hücresine aktarılmaktadır. Drenaj çıkışı ise kap içerisine dolan 2 ml hacmin üzerindeki kimyasalların taşarak, bir hortum aracılığı ile seviye sensörlü atık kabına iletilmesini sağlamaktadır.

Seviye sensörlü atık kabı, hem filtrelenmiş örnek kabına iletilen 100 ml üzerindeki, filtrelenmiş örneğin taşıdığı, hem de Miktar kontrollü çözelti alım kabından taşan fazla kimyasalların iletildiği birimdir. Seviye sensörlü atık kabı borosilikat camdan üretilmiştir. İçerisinde seviye sensörü olarak kullanılan, iki adet saf nikel tel bulundurulur. Nikel teller, diğer kaplardan drenaj ile seviye sensörlü atık kabına iletilen 1 ml sıvıyı algılayabilecek şekilde konumlandırılmıştır.



Şekil 3.4. Seviye sensörlü atık kabı.

Kabın alt kısmında, drenaj ile kaba dolan sıvıların, kaptan tahliyesini sağlayan bir adet selenoid valf bulunur. Bu selenoid valfin açılmasıyla seviye sensörlü atık kabına biriken sıvıların sistemden atılması sağlanmaktadır. Seviye sensörlü atık kabının şematik gösterimi Şekil 3.4.'de sunulmuştur. Seviye sensörlü atık kabına 3 adet giriş mevcuttur. Bu girişlerden bir tanesi boş bırakılmıştır. Boş giriş filtrelenmiş örnek kabının 200 ml örnek alımı amacıyla kullanılması durumunda, seviye

sensörlü atık kabının kullanımını kısıtlamamak amacıyla tasarlanmıştır (Bkz. Şekil 3.2.).

3.3.4. Spektrofotometrik analiz ve reaksiyon hücresi

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde nitrit ve inorganik fosfat ölçümlerinin spektrofotometrik olarak yapılabilmesi için gerekli olan spektrofotometre de, bu çalışma dahilinde tasarlanmıştır. Bu spektrofotometrede iki adet ışık kaynağı (LED) ve iki adet ışık algılayıcı sensör (fotodiyot) kullanılmıştır. Spektrofotometre 5,3 cm ışık yolu uzunluğuna sahiptir.

Su örnekleri içerisinde bulunan nitrit moleküllerinin sülfanilamid ve NED bulunduran karışık çözelti ile reaksiyonu sonucunda oluşan menekşe renk, spektrofotometrik analizlerde 540 nm dalgaboyundaki ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir (Grasshoff et al., 1983). SMC 'sine göre ise bu değer 543 nm 'dir (SMC 4500-NO₂⁻). Hem Grasshoff ve arkadaşlarına göre, hem de SMC 'sine göre (SM 4500-P, 2000); inorganik fosfatın askorbik asit ve amonyum molibdat kimyasalları ile reaksiyonu sonucu oluşan mavi renk, spektrofotometrik analizlerde 880 nm dalgaboyundaki IR ışıkta maksimum absorpsiyon değeri vermektedir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde reaktif çözeltiler ve ilgili parametreyi bulunduran çözeltiler spektrofotometre hücresi içerisinde reaksiyona girmekte, ve analizleri yapılmaktadır. Hücre içerisine daldırılan ve bir step motora bağlı olan bir karıştırıcı ile hücre içerisinde oluşan reaksiyonların homojen olarak gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Diğer sistem bileşenleri gibi spektrofotometre de elektronik kontrol devresi ile kontrol edilmektedir.

NO₂⁻ analizlerinde oluşan menekşe rengin analizi için kullanılması önerilen 540 nm ve 543 nm dalgaboyundaki ışıklar yerine, geliştirilen spektrofotometrede GNFH01TS kodlu LED kullanılmıştır, bu ışık kaynağı 523 nm dalgaboyunda monokromatik ışık üretmektedir. 540 nm ve 543 nm gibi 523 nm dalgaboyundaki ışık da, renk skalasında yeşil renge denk gelmektedir (Altınışik, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/>).

Bu tez çalışması süresince yapılan çalışmalarda NO₂⁻ analizleri geliştirilen sistemde 523 nm dalgaboyunda yapılmıştır. Diğer laboratuvar çalışmalarında

BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılmış ve oluşan renk konsantrasyonları 523, 540 ve 543 nm dalgaboylarında analiz edilmiştir.

Geliştirilen spektrofotometrede, nitrit analizi için, GNFH01TS kodlu 523 nm dalgaboyunda yeşil renkte ışık üreten LED kullanılmıştır. GNFH01TS Otomatik kalibrasyon sürecinde Sistemde 3.2 V, 0.04 A. akım şartlarında, geliştirilen spektrofotometrenin kalibrasyonlarında ise, spektrofotometrenin farklı gerilim şartlarında ürettiği sonuçların gözlemlenmesi için farklı gerilimler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. LED Roithner Lasertechnik 'den temin edilmiştir (<http://www.roithner-laser.at/>). Çizelge 3.1.'de GNFH01TS ile ilgili teknik detaylar sunulmuştur.

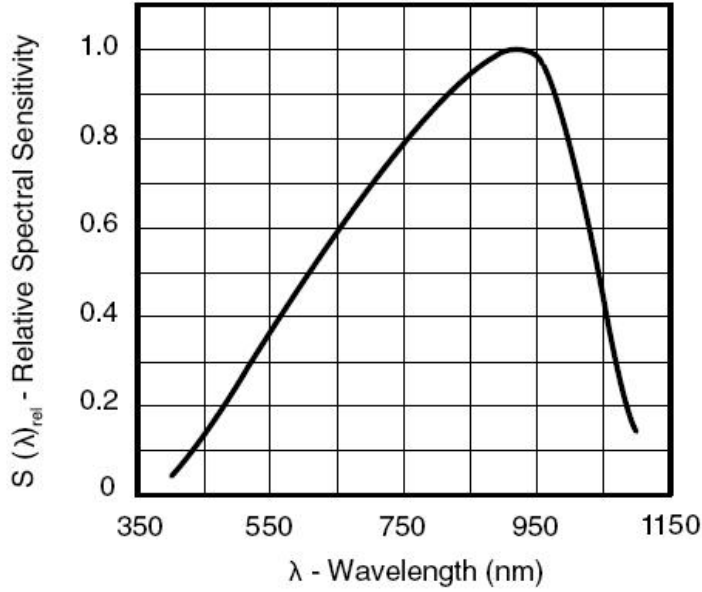
Çizelge 3.1. GNFH01TS-LED teknik detaylar (GNFH01TS, <http://www.led-supply.com/RF-GNFH01TS.pdf>).

Parametre	Sembol	Değer			Birim
		En Düşük	Normal	En Yüksek	
Baskın Dalgaboyu	λ_{dom}	-	523	530	nm
Voltaj	V_f	-	3.2	3.5	V
Parlaklık Değeri	I_v	-	1335	1500	mcd
Görüş Açısı	$2\theta_{1/2}$	-	120	-	Der.
Akım	I_r	-	-	10	μA
Sıcaklık	T	-20	-	+80	$^{\circ}C$

Bu tez çalışması süresince yapılan çalışmalarda PO_4^{-3} analizleri, geliştirilen sistemde 890 nm dalgaboyunda yapılmıştır. Diğer laboratuvar çalışmalarında BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılmış ve oluşan renk konsantrasyonları 880 ve 890 nm dalgaboylarında analiz edilmiştir.

Geliştirilen spektrofotometrede, inorganik fosfat analizi için, LED890-03AU, 890nm 15mW, 50mA, 30°, 5mm epoxy özelliklere sahip, 890 nm 'de kızıl ötesi ışık üreten LED kullanılmıştır. Geliştirilen spektrofotometrenin kalibrasyonlarında ise, spektrofotometrenin farklı gerilim şartlarında ürettiği sonuçların gözlemlenmesi için farklı gerilimler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. LED Roithner Lasertechnik 'den temin edilmiştir (<http://www.roithner-laser.at/>).

Geliştirilen spektrofotometrede, hem GNFH01TS tarafından üretilen 523 nm dalgaboylu ışık miktarını, hem de LED890-03AU tarafından üretilen 890 nm dalgaboylu ışıkların ölçümleri için BPW-34 kodlu geniş spektral aralığa sahip olan (Bkz. Şekil 3.5.) 2 adet fotodiyot kullanılmıştır. Çizelge 3.2.'de BPW-34 ile ilgili teknik detaylar sunulmuştur.



Şekil 3.5. BPW-34 Spektral hassasiyet – dalgaboyu eğrisi. (Vishay, 2006)

Analizleri sağlayan LED ve fotodiyotlar hücre dışına eklenen dekota parçalara tutturulmuştur. Bunun nedeni oluşabilecek herhangi bir sorunda LED ve fotodiyotların kolayca değiştirilmesini sağlamaktır.

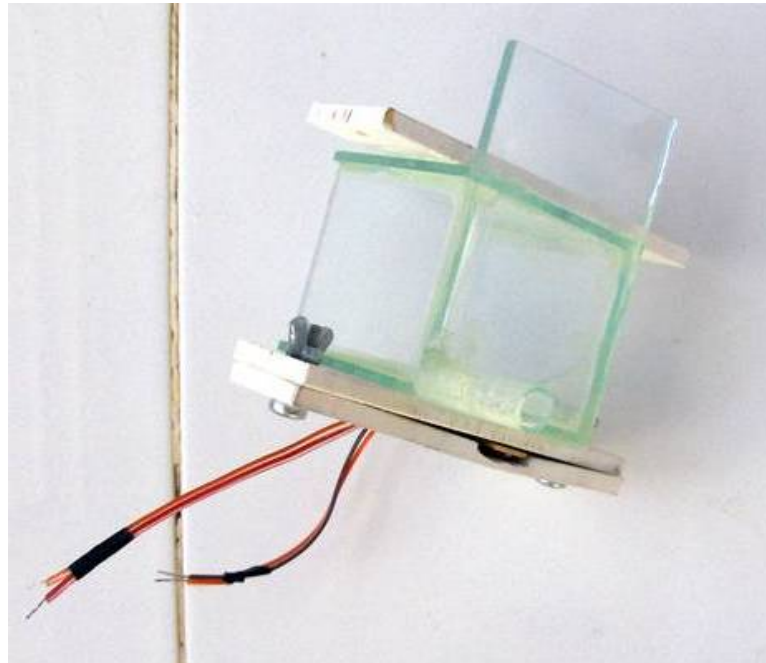
Çizelge 3.2. BPW-34-Fotodiyot teknik detaylar (BPW-34, <http://www.ucm.es/info/electron/laboratorio/componentes/81521.pdf>).

Parametre	Sembol	Değer			Birim
		En Düşük	Normal	En Yüksek	
Aktif Yüzet	A	-	7.5	-	mm ²
Pik Hassasiyeti	λ_{Smax}	600	900	1050	nm
Spektral Genişlik (@ %50)	$\lambda_{0.5}$	600	-	1050	nm
Algılama Süresi	t_r, t_f	-	100	-	ns
Akım	I_r	-	70	-	nA
Görüş Açısı	-	-	65	-	Derece

Geliştirilen spektrofotometre yapısal olarak 2 ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; hücre, sökülebilir LED ve fotodiyot (FD) hazneleridir.

Spektrofotometre hücresi, 3 mm kalınlığında şeffaf pencere camlarının birbirlerine, adhesif bir materyal kullanılarak yapıştırılması ile elde edilmiştir. Hücre sızdırmazdır, yapılan denemeler sonucunda herhangi bir nitrit ve inorganik fosfat kontaminasyonuna neden olmadığı belirlenmiştir. Hücre analizler sırasında kullanılan asitlerden etkilenmemektedir. Şekil 3.6. 'da spektrofotometre hücresinin fotoğrafı sunulmuştur.

Hücre tabanından 1 cm yukarıya, karşılıklı iki hücre duvarına açılan yuvalar sayesinde LED890-03AU (LED) ve BPW34 (FD) aynı doğrultu üzerinde konumlandırılmıştır ve hücre içerisinde 890 nm dalgaboyunda ışık yolu oluşturulmuştur. Bu oluşturulan ışık yolu inorganik fosfat analizini sağlamaktadır. LED890-03AU (LED) ve BPW34 (FD)'ün oluşturduğu ışık yolunun 1 cm yukarısında ise GNFH01TS- BPW34 LED-Fotodiyot ikilisinin oluşturduğu ışık yolu bulunmaktadır, GNFH01TS- EPD-BPW34'ün oluşturduğu bu ışık yolunda 523 nm dalgaboyunda nitrit analizinin yapılmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.6. Spektrofotometre hücresi.

3.3.5. Otomatik analiz sisteminin donanımı

Otomatik analiz sisteminde kontrol ve veri okuma işlemlerinin yürütülmesi amacıyla tasarlanan elektronik kartta Microchip firmasının ürettiği PIC (Peripheral Interpace Controller) ailesinden 16F877 mikrodenetleyicileri kullanılmıştır. Otomatik analiz sisteminin elektronik kartının devresinin şematik gösterimi Şekil 3.7.'de verilmiştir.

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

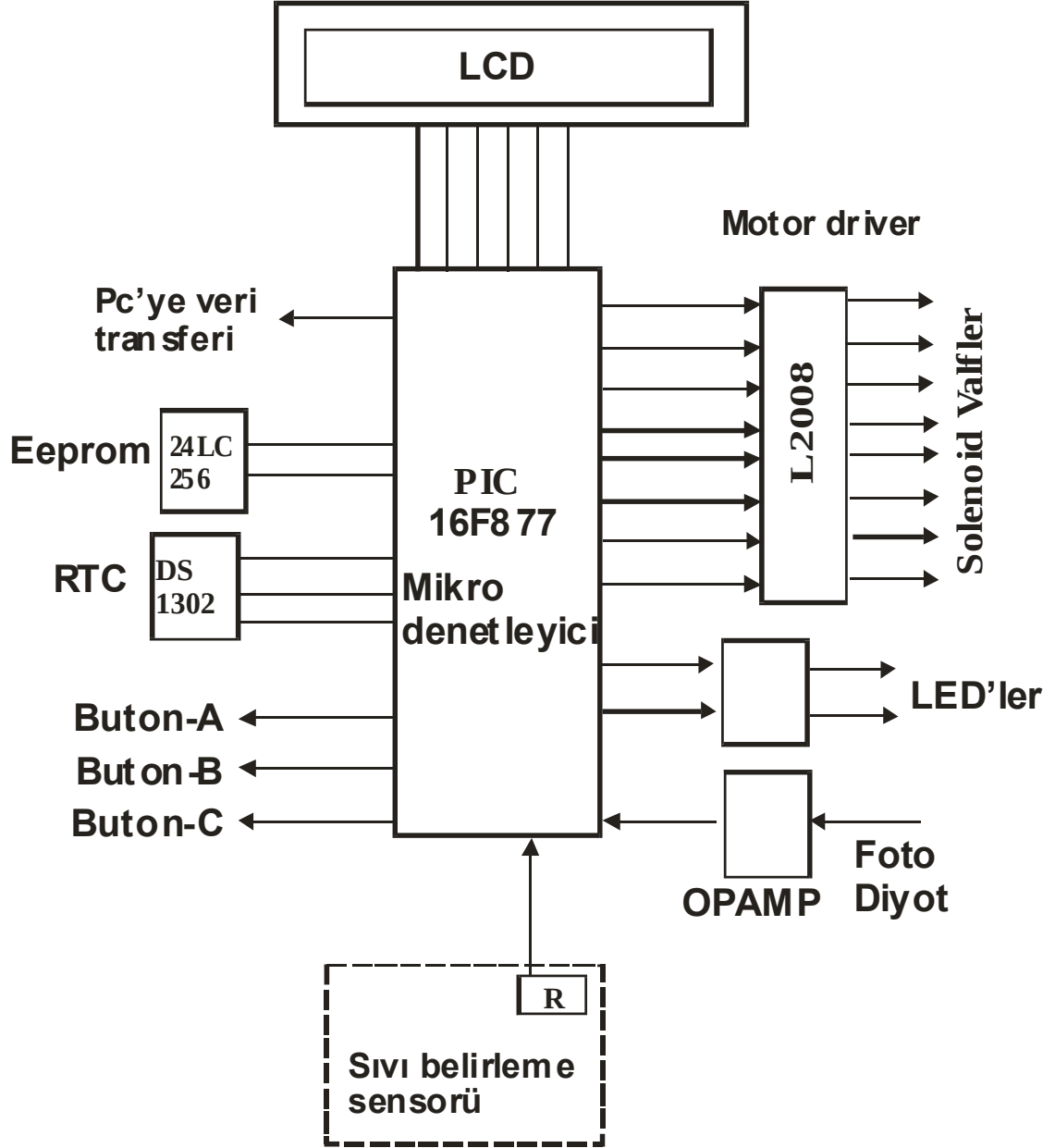
Gerek solenoid valfleri harekete geçirmek, gerekse filtre sistemindeki adım motorları kontrol etmek amacıyla 1 adet Allegro firmasının ürettiği UDN2983 kaynak sürücü kullanılmıştır.

Fotodiyottan gelen okuma sinyali yükseltmek amacıyla LM358 opamp'ından yararlanılmıştır. Fotodiyotta oluşan yaklaşık 200 mV'luk gerilim LM358 sayesinde 3 V düzeylerine çıkarılarak dijital veriye çevrilmek üzere PIC 16F877'e gönderilmektedir.

Otomatik analiz sisteminin ana mantığını oluşturan sıvı belirleme devresi <http://www.uoguelph.ca/~antton/circ/sensor3.htm> adresinden alınmıştır. Devre Tony Van Roon tarafından tasarlanmıştır. Bu seviye sensör devresinin tercih edilmesinin temel nedeni elektrodlar üzerinde korozyona neden olmaması, ayrıca su içinde çok az çözünmüş iyon bulunması halinde bile mükemmel çalışabilmesidir. Otomatik analiz sisteminde elektrod olarak saf nikel tel kullanılmıştır. Sıvı belirleme devresi atık kabı içinde bulunmaktadır. Gerek örnek alımı sırasında gerekse reagentların alımında taşan sıvı atık kabına geldiğinde ve elektrodların seviyesine ulaştığında bu devre sayesinde mikrodenetleyiciye sinyal gönderilmekte ve sıvının istenilen seviyeye ulaştığı belirlenerek besleme valfleri kapatılıp her defasında aynı miktarda numune ve reagent alımı sağlanmaktadır.

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

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



Şekil 3.7. Otomatik analiz sistemi elektronik kontrol kartının şematik gösterimi.

3.3.6. Otomatik analiz sisteminin mikrodenetleyici programı

Otomatik analiz sisteminin bütün kontrol, veri okuma ve verilerin elde edilmesini sağlamak amacıyla kullanılan mikrodenetleyicisini (PIC 16F877) programlamak

amacıyla Micro Engineering Labs firması tarafından PICMicro denetleyicileri için geliştirilen PicBasic Pro derleyicisinden yararlanılmıştır.

Mikrodenetleyici için yazılan programın iş akış şeması Şekil 3.10.'da, program kodu ise EK-1 'de verilmiştir.

Sisteme enerji verilmesi ile çalışmasına başlamakta ve değişkenlerin tanımları ile saat entegresi, harici eeprom, analog/dijital çevirici ve seri çıkış için gerekli tanımlamalar yapılmaktadır.

Bu aşamadan sonra mikrodenetleyici ana döngüye girer. Ana döngüde otomatik olarak analiz yapılmak isteniyorsa analiz zamanının gelip-gelmediğinin belirlenmesi için saat entegresinden gelen bilgiler kontrol edilerek (Zaman) analiz zamanı tespit edilir ve analiz süreci başlatılır. Ana döngüdeki diğer bir seçenek ise istenilen herhangi bir zamanda analiz yapılmasına olanak sağlayacak manuel sorgulamadır. Bu sorgulamada butondan gelecek sinyal kontrol edilmekte, sinyal gelişi ile yine analiz süreci başlatılmaktadır.

Otomatik veya manuel sinyallerin alınması ile ana döngüden çıkılarak analiz süreci başlatılır. Bu süreçte ilk önce nitrit analizi gerçekleştirilir. Bunun için örnek ve reagentların alımından sonra karıştırma gerçekleştirilir ve 10 dakikalık bekleme süresine geçilir. Bekleme süresinin sonunda ölçüm yapılarak eeproma kayıt yapılır, analiz işlemi bitirilir. Fosfat analizine başlanılmadan önce sistemde hazırlanan örnek kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirilir. Aynı süreç ile fosfat için hazırlanan reagentlar kullanılarak fosfat analizi de gerçekleştirilerek analiz süreci tamamlanır.

Ana döngüde ayrıca mikrodenetleyici bize elde edilen verilerin nasıl alınmak isteği konusunda iki seçenek sunar. Bunlardan birincisi iki butondan LCD butonuna basıldığında verilerin LCD'de tarih bilgileri ile beraber sırayla her button basılışında görüntülenmesi, diğeri ise ikinci button (PC) kullanılarak bir diz üstü bilgisayar yardımıyla eeprom üzerindeki tüm verilerin sabit diske alınmasıdır. Buttonlara basıldığında program ana döngüden ilgili alt programa saparak istenilen işlemi gerçekleştirir.

3.3.7. Otomatik analiz sistemi analiz süreçleri

Bu kısımda tanımlanan analiz süreçleri; geliştirilen sistemin, kalibrasyonları yapılırken kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında yapılacak örnek analizleri için de geçerlidir.

Nitrit analiz süreci aşağıda sunulmuştur;

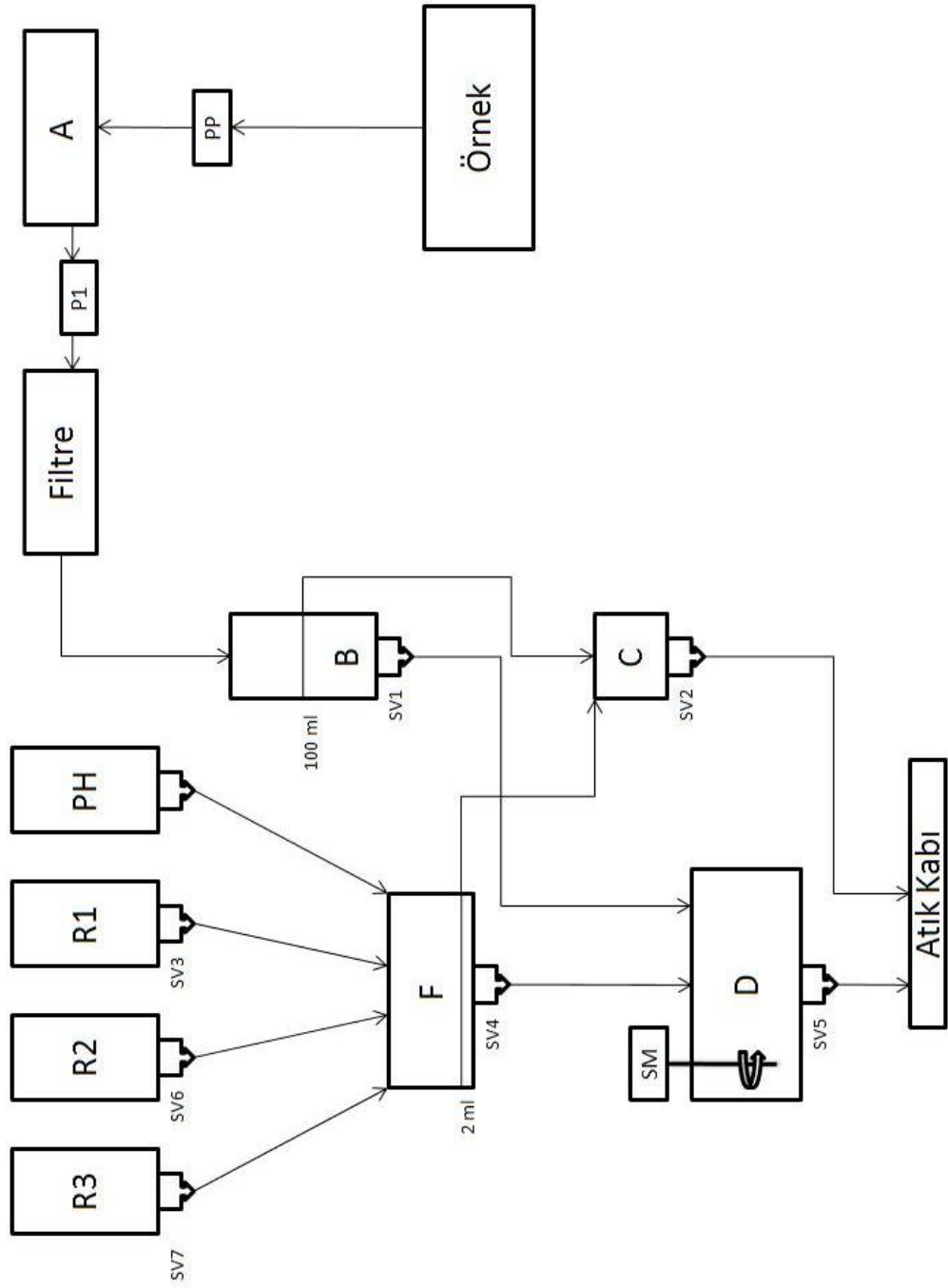
Filtrelenmiş örnek veya standart nitrit konsantrasyonuna sahip 100 ml çözelti (B) kabına bir huni yardımı ile boşaltılır. Nitrit analizi için gerekli olan iki çözeltinin karışımını bulunduran (R1) çözelti kabının altında bulunan (SV3) selenoid valfi açılır ve kimyasal akışa başlar. Miktar kontrollü çözelti alım kabı (F) (Bkz. Şekil 3.3.), her seferinde aynı miktarda (2ml) kimyasal çözelti alımını sağlamak üzere tasarlanmış bir kaptır. (SV3)'ün açılması ile (R1) kabında bulunan çözelti akışa başlar ve (F) kimyasal alım kabına ulaşır, kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından, (C) seviye sensörlü atık kabına (Bkz. Şekil 3.4.) akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal göndermekte ve eş zamanlı olarak (SV3) kapatılmaktadır. Böylece (R1) kabından (F) kabına akış sonlanır, (C) taşıma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltılır ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınmış olan, 100 ml örnek bulunan (D) ölçüm hücresine boşaltılır. Bu işlemin iki kere tekrarlanması ile (D) ölçüm hücresi içerisinde bulunan 100 ml filtrelenmiş örnek veya standart konsantrasyona sahip çözelti üzerine (R1) kabından gelen 4 ml çözelti alınmış olmaktadır. Bir süre sonra (D) ölçüm hücresi içerisindeki örnek ve kimyasalın karışmasını sağlayan step motor (SM) devreye girer ve karışım sağlanır ve (SM) devreden çıkar. 10 dakikalık reaksiyon süresi ardından 523 nm dalga boyunda monokromatik ışık üreten LED ve fotodiyot devreye girer ve ölçüm sonuçlanır. Spektrofotometrik ölçüm hücresinin (D) altında bulunan (SV5) valfi açılır ve hücre boşaltılır. Her bir nitrit analizi için yukarıdaki prosedür tekrar edilir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin akım şeması şekil 3. 8.'de sunulmuştur.

İnorganik fosfat analiz süreci;

İnorganik fosfat analizi için cihaz içerisinde iki adet çözelti kabı bulunur. Bunlardan ilki (R2) asidik askorbik asit kabı, diğeri ise amonyum molibdat çözeltisi içeren (R3) kabıdır.

100 ml Filtrelenmiş örnek veya standart fosfat konsantrasyonuna sahip çözeltinin (B) örnek kabından, (D) ölçüm hücresine akışının ardından inorganik fosfat analiz prosedürü başlamaktadır. (R2) kabı altında bulunan (SV6) valfi açılmakta ve (R2)'den (F) yerçekimsel kimyasal alım kabına akış başlamaktadır. Kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından (C) taşma kabına akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal gönderilmekte ve eş zamanlı olarak (SV6) kapatılmaktadır. Daha sonrasında (R2) kabından (F) kabına akış sonlanmaktadır. (C) taşma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltmakta ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınmış olan, 100 ml örnek bulunan (D) ölçüm hücresine boşaltılmaktadır. (R3) kabı altında bulunan (SV7) valfi açılmakta ve (R3)'den (F) yerçekimsel kimyasal alım kabına akış başlamaktadır.

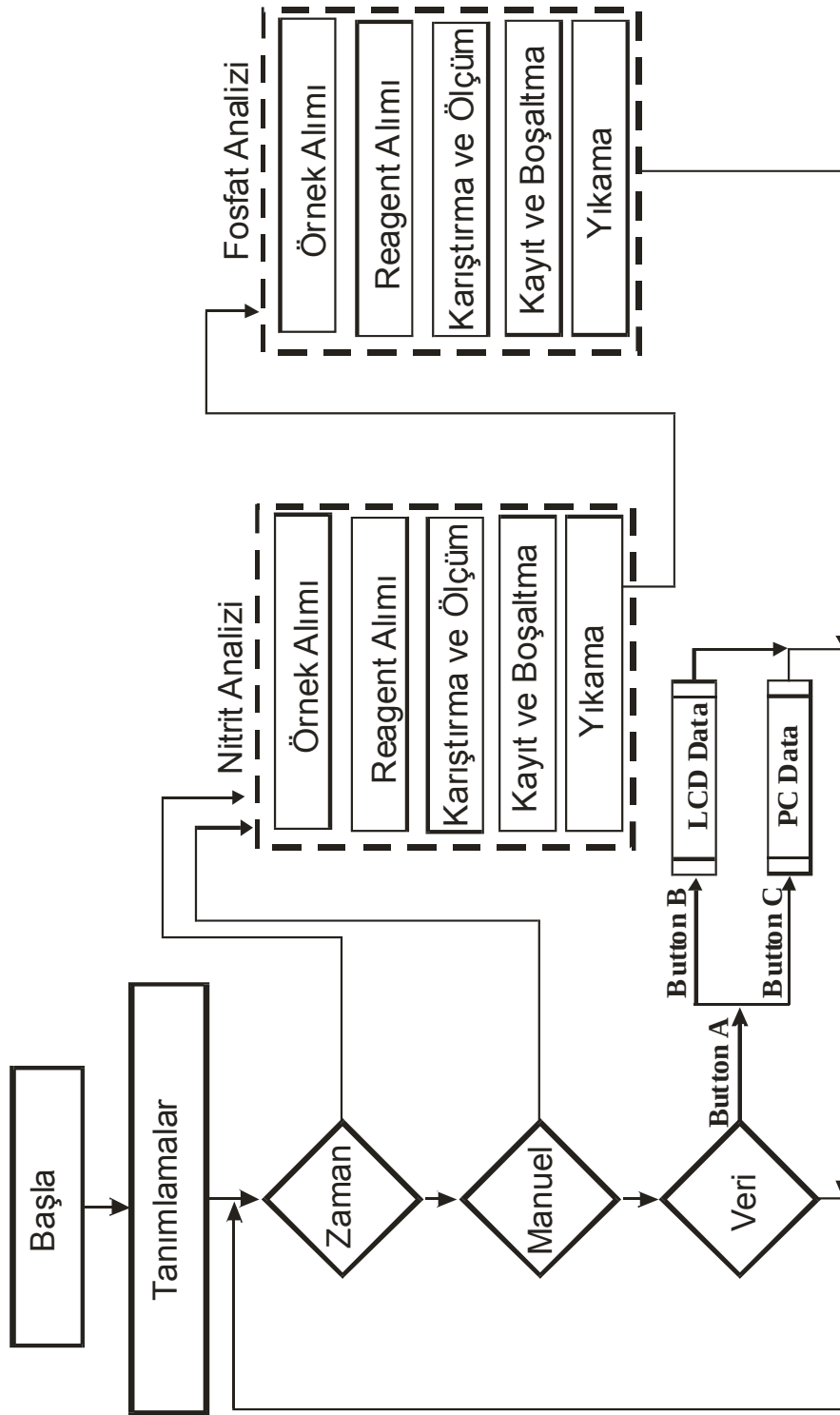
Kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından (C) taşma kabına akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal göndermekte ve eş zamanlı olarak (SV6) kapatılmaktadır. (R3) kabından (F) kabına akış sonlanmaktadır. (C) taşma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltılmakta ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınan 100 ml ve (R2) kabından alınan 2 ml askorbik asit çözeltisi bulunan (D) ölçüm hücresine eklenmektedir. Bir süre sonra (D) ölçüm hücresi içerisindeki örnek ve kimyasal çözeltilerin karışmasını sağlayan step motor (SM) devreye girmekte ve böylece karışım sağlanarak (SM) devreden çıkmaktadır. 10 dakika reaksiyon süresi sonrasında 890 nm dalgaboyunda monokromatik ışık üreten LED ve fotodiyot devreye girmekte ve böylece ölçüm gerçekleştirilmiş olmaktadır. Spektrofotometrik ölçüm hücresinin (D) altında bulunan (SV4) valfi açılır ve hücre boşaltılır. Her bir inorganik fosfat analizi için yukarıdaki prosedür tekrar edilir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin görünümü Şekil 3.9.'da sunulmuştur.



Şekil 3. 8. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin akım şeması.



Şekil 3.9. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin görünümü.



Şekil 3.10. Otomatik analiz sistemi mikrodnetleyici programı iş akış şeması.

3.3.8. Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen verilerin absorbands değerlerine dönüştürülmeleri

Üretilen sistemde analizlerin yapıldığı birim spektrofotometredir. Spektrofotometre tarafından analizlerde üretilen verilerin işlenmeleri ve veri üretim süreci aşağıda açıklanmıştır.

Geliştirilen sistem NO_2^- ve PO_4^{3-} analizlerini yapmak üzere tasarlanmıştır. Analizleri yapılacak parametrelerden bir tanesini içeren bir çözelti, sistem içerisindeki spektrofotometre hücresine doldurulur. Daha sonra çözelti içerisindeki ilgili parametre ile reaksiyona girerek renkli kompleks oluşumunu sağlayan reaktif çözelti(ler) belirli miktarlarda örneğe eklenir ve reaksiyon başlar. (Reaksiyon oluşum süresi her iki parametre için de 10 dakikadır).

Spektrofotometre de diğer sistem bileşenleri gibi PIC 16F877 mikroişlemci kullanan elektronik kontrol devresi tarafından yönetilmektedir. 10 dakika reaksiyon süresinin ardından ilgili parametrenin analizi için kullanılan monokromatik ışık üreten LED kontrol ünitesi tarafından çalıştırılır. LED'in ürettiği ışık; hücre içerisinde LED ile aynı doğrultu üzerinde konumlandırılan fotodiyot tarafından algılanır. LED, 5 saniye çalıştırılır ve bu süre içerisinde fotodiyot tarafından eşit zaman aralıklarıyla 100 adet ışık miktarı ölçümü yapılır. Üretilen ışık miktarı ve algılanan ışık miktarının oranı sadece ışık yolu uzunluğuna ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Fotodiyotların sistem içerisinde kullanım amaçları LED'ler tarafından üretilen ışığın, ışık çözelti içerisinde geçtikten sonra şiddetinin belirlenmesidir. Fotodiyotlar tarafından üretilen veriler milivolt (mV) cinsindendir. Fotodiyot tarafından 5 saniye içerisinde yapılan bu ölçümler eş zamanlı olarak, bir aracı devre elemanı (OPUMP) tarafından yükseltgenir. Fotodiyot tarafından üretilen ham mV değerleri, analog değerlerdir. Bu değerler devre bileşeninde yükseltgendikten sonra mikroişlemciye iletilir. Bu ham, analog veriler; mikroişlemci tarafından dijital verilere dönüştürülür. Mikroişlemci kendisine iletilen ham verileri dijital verilere çevirdikten sonra, bu 100 verinin aritmetik ortalaması alınır ve sonuç tek bir veriye indirgenir.

Bu veri elektronik devreye dahil edilen bir EEPROM ile kaydedilmektedir. Aynı zamanda devrede bulunan bir LCD ekran ile de izlenebilmektedir.

PIC 16F877 10-Bit işlem kapasitesine sahip bir mikroişlemcidir. Bunun anlamı geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilebilecek en büyük dijital veri değeri; $2^{10}=1024$ olmaktadır. Üretilen 0 – 1024 aralığındaki dijital veriler 0 – 5 Volt gerilim aralığında lineer olarak değişmektedir. Bu durum Şekil 3.11. 'de sunulmuştur.



Şekil 3.11. Mikroişlemci tarafından üretilen veriler – ham Voltaj değerleri karşılaştırması.

Beer – Lambert yasasına göre; bir ışın demeti bir çözelti içerisinde geçerken sahip olduğu enerjinin bir kısmını kaybederek çözelti içerisinde çıkar. Bir çözeltiye giren ve çıkan ışık miktarının birbirine bölümünün logaritması, absorptans değerini ifade etmektedir;

$$A = \log (I_0/I) \quad (3.1)$$

Burada I_0 , çözeltiye giren ışık miktarını, I ise çözeltiden çıkan ışık miktarını belirtmektedir.

Bu tez çalışması sırasında geliştirilen spektrofotometre sisteminde, LED'ler tarafından üretilen ışık miktarını, ışık üretilirken LED içerisinde belirleyebilecek bir teknoloji bulunmamaktadır. Bu çalışmada, LED 'ler tarafından üretilen ışık miktarı,

Üretilen ışık demetlerinin spektrofotometre hücresi içerisinden geçmesinin ardından fotodiyotlar tarafından algılanmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan tüm çalışmalarda, boş değer çözeltisi (blank); içerisinde ilgili parametreyi bulundurmayan sıvı örneğe, söz konusu parametre ile reaksiyona girerek renk oluşumunu sağlayan reaktif çözelti(ler)den uygun miktarda eklenmesi ile elde edilmiştir. Boş değerli rnek (Blank) içerisinde analizi yapılacak parametrenin konsantrasyonunun 0 olması nedeni ile renk değişimi gözlenmemektedir. Bu çalışmada kullanılan blank çözeltileri renksizdir, teorik olarak; ilgili parametrenin analizlerinde kullanılan monokromatik ışık kaynağı tarafından üretilen ışık demetinin, çözelti içerisinden geçerken absorblanmayacağı veya minimum absorbansa maruz kalacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda elde edilen, 0 – 1024 aralığında değişebilen dijital veriler birimsizdir.

Spektrofotometrenin kontrolünü sağlayan mikroişlemci tarafından üretilen verilerin absorbans değerine dönüştürülmesi için; blank değerleri için üretilen dijital veriler I_0 olarak kabul edilmiştir. Konsantre zeltilerin ölçümleri sonucu elde edilen dijital veriler ise I değerleri olarak tanımlanmıştır.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde üretilen dijital, birimsiz verilerin absorbans değerlerine dönüştürülmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;

$$A = \log_{10} (\text{Boş Değer/Konsantre zelti Değeri}) \quad (3.2)$$

4. SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışması sonucunda, su içerisindeki inorganik fosfat ve nitrit parametrelerinin otomatik analizlerini sağlayabilen bir otomatik analiz sistemi üretilmiştir. Sistem, analizlerde spektrofotometrik yöntemleri temel almaktadır (Bkz. 3.1. Askorbik asit yöntemi ile fosfat ölçümü, 3.2. Nitrit analiz metodu).

4.1. Otomatik Analiz Sisteminde Uygulanan Yöntemlerin Kalibrasyonu

4.1.1. Askorbik asit yöntemi kalibrasyonu

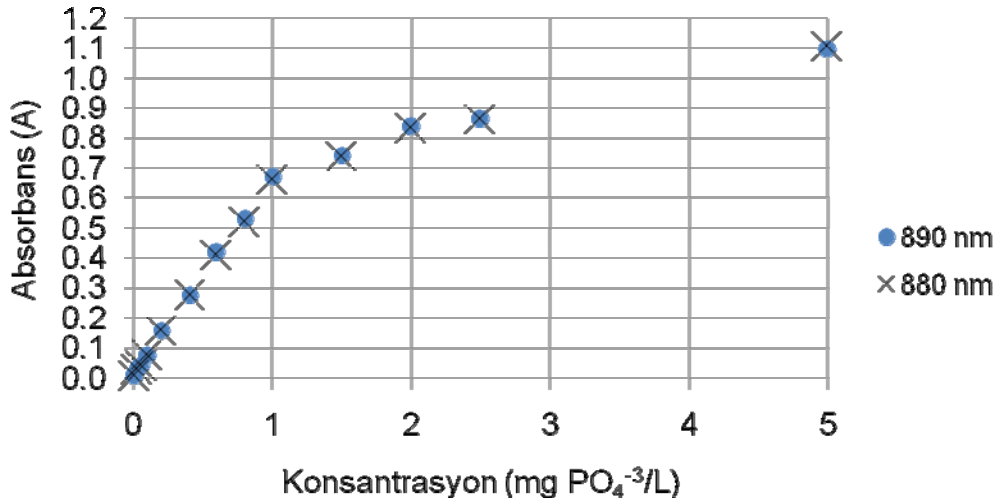
Örnek içerisindeki PO_4^{-3} miktarına bağlı olarak karışım mavi bir renk almaktadır. Örnek içerisindeki PO_4^{-3} konsantrasyonunun artması ile birlikte oluşan renk konsantrasyonu da artmakta bunun sonucunda çözelti içerisinde geçebilen ışık miktarı azalmaktadır. Fosfat standart çözeltisinin seyreltilmesiyle belirli konsantrasyonlarda PO_4^{-3} içeren çözeltiler hazırlanmış ve BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılarak yöntemin kalibrasyonu yapılmıştır. Ayrıca düşük ve yüksek PO_4^{-3} konsantrasyonlarında, konsantrasyon değişimine bağlı olarak absorbansın değişimi belirlenmiştir. Çalışmalar eş zamanlı olarak 880 ve 890 nm dalgaboyunda ışık ile yapılmış ve dalgaboyu seçiminin askorbik asit yönteminde neden olduğu değişimler belirlenmiştir. Laboratuvarda yapılan çalışmalar sonucunda üretilen veriler kullanılarak yöntem için dedeksiyon limiti bulunmuştur.

0,1361 g potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) tartılıp, 100 ml'ye seyreltilerek, 309 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip standart çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan standart çözeltiden 1,25 ml alınarak 1 L 'ye seyreltilmiş ve 0,05 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip ara çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiden 100 'er ml hacimli 0.01, 0.025, 0.05 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyonlarına sahip standartlar hazırlanmıştır. 309 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ ana standarttan 16,18 ml alınarak 0,5 L 'ye seyreltilerek 10 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip başka bir standart çözelti hazırlanmıştır. 10 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip çözelti seyreltilerek 100 'er ml hacimli 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5 ve 5 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyona sahip standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1. Askorbik asit yöntemi, 0.01-5 mg PO₄⁻³/L konsantrasyon aralığında elde edilen absorbans değerleri.

Konsantrasyon (mg PO ₄ ⁻³ /L)	Absorbans (Set1)		Absorbans (Set2)		Absorbans (Set3)	
	880 nm	890 nm	880 nm	890 nm	880 nm	890 nm
0.01	0.010	0.009	0.007	0.007	0.012	0.012
0.025	0.030	0.030	0.030	0.029	0.028	0.028
0.05	0.044	0.044	0.042	0.042	0.048	0.048
0.1	0.080	0.080	0.079	0.079	0.080	0.081
0.2	0.156	0.157	0.156	0.157	0.163	0.164
0.4	0.284	0.287	0.277	0.280	0.269	0.273
0.6	0.415	0.421	0.409	0.414	0.413	0.418
0.8	0.516	0.523	0.528	0.535	0.521	0.529
1	0.660	0.669	0.673	0.680	0.656	0.662
1.5	0.724	0.730	0.729	0.736	0.761	0.768
2	0.830	0.834	0.840	0.845	0.829	0.834
2.5	0.850	0.852	0.884	0.886	0.853	0.853
5	1.089	1.080	1.141	1.136	1.091	1.084

Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan bu standart çözeltilere, 2 'şer ml askorbik asit ve karışık reagent eklenmiş, 10 dk 'lık reaksiyon süresi ardından analizler 880 ve 890 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.



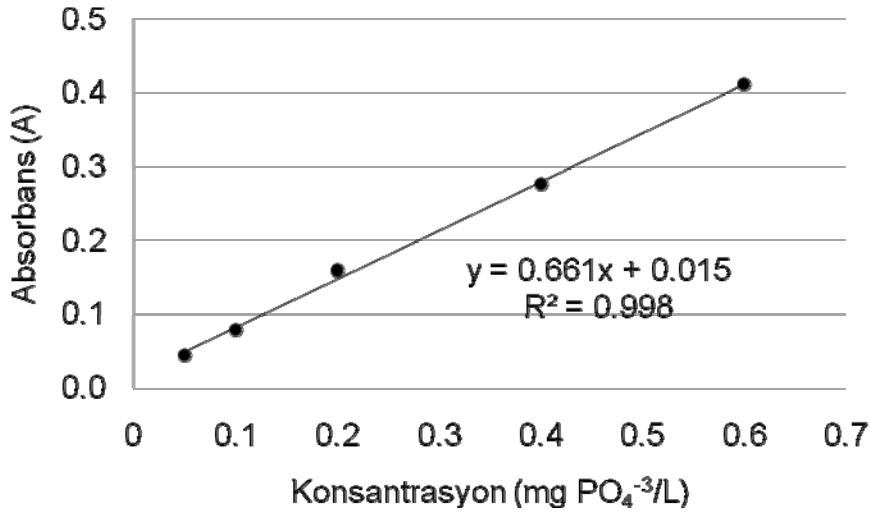
Şekil 4.1. Askorbik asit yöntemi, 0.01 – 5 mg PO₄⁻³/L konsantrasyon aralığında yapılan ölçümler.

Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri, 1 cm ışık yoluna sahip kuvvet kullanılarak belirlenmiştir, bu değerler Çizelge 4.1. 'de sunulmuştur.

Bu çalışma 3 set olarak tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması kullanılarak Şekil 4.1. 'de sunulan eğriye ulaşılmıştır.

Şekil 4.1. 'de görüldüğü gibi askorbik asit analiz yöntemi konsantrasyon – absorbans değerlerinin arasındaki doğrusal ilişki, yaklaşık 1 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ konsantrasyonda yitirilmektedir.

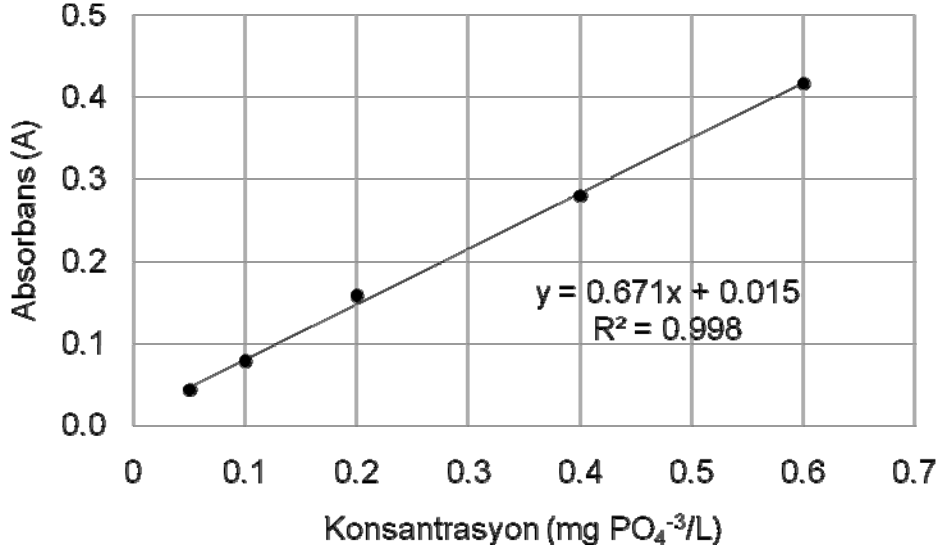
Çizelge 4.1. 'de sunulan verilerden; 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.6 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ konsantrasyon değerleri kullanılarak, 880 nm ve 890 nm dalgalı boylarında yöntemin kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.2. 'de, 880 nm dalgalı boyunda ışık kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi sunulmuştur, bu kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,998 'dir.



Şekil 4.2. Askorbik asit yöntemi kalibrasyon eğrisi, 880 nm dalgalı boyunda ışık kullanılmıştır.

Şekil 4.3. 'de 890 nm dalgalı boyunda ışık kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi sunulmuştur. Bu kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,998 'dir.

Geliştirilen spektrofotometrede inorganik fosfat analizleri 890 nm dalgalı boyunda monokromatik ışık üreten LED-890-03AU kullanılarak yapılmaktadır. Şekil 4.2. ve Şekil 4.3 'de sunulan kalibrasyon eğrilerinin karşılaştırılması yapıldığında, 880 ve 890 nm 'de yapılan ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir, böylelikle askorbik asit yöntemi kullanılarak yapılan inorganik fosfat analizlerinde 890 nm dalgalı boyunda ışık kullanımının uygun olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.3. Askorbik asit yöntemi kalibrasyon eğrisi, 890 nm dalgaboyunda ışık kullanılmıştır.

BECKMAN DU-530 spektrofotometre ve 1 cm ışık yollu küvet kullanılarak yapılan laboratuvar çalışmalarında, ölçümü yapılan en düşük inorganik fosfat konsantrasyonu 0,01 mg PO₄⁻³/L 'dir.

Askorbik asit yönteminin dedeksiyon limitinin belirlenmesi için, ölçülen en düşük konsantrasyon değeri olan 0,01 mg PO₄⁻³/L konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak 880 ve 890 nm dalgaboylarında 7'şer analiz yapılmıştır. Bu analizlere ek olarak Çizelge 4.1. 'de sunulan 3 'er değer kullanılarak örnekleme sayısı 10 'a tamamlanmıştır. Elde edilen absorbans değerleri Çizelge 4.2. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. 0,01 mg PO₄⁻³/L konsantrasyona sahip 10 çözelti ile yapılan ölçümler.

Ölçüm sırası	Absorbans	
	880 nm	890 nm
1	0.010	0.009
2	0.007	0.007
3	0.012	0.012
4	0.010	0.010
5	0.014	0.013
6	0.007	0.007
7	0.009	0.009
8	0.011	0.010
9	0.008	0.007
10	0.014	0.014

Dedeksiyon limitinin hesaplanması için, ilk olarak bu Çizelge 4.2. 'de sunulan 10 değerin standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapma Eş. 4.1. 'deki gibi hesaplanmaktadır (McBean and Rovers, 1998).

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

Burada:

σ : Standart sapmayı,

X_i : i sırasındaki değeri,

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

N : Örnek sayısını ifade etmektedir.

Eş 4.1 kullanılarak, 880 nm dalgaboyunda analizleri gerçekleştirilen çözeltilerin absorban değerleri için, standart sapma (σ) 0,003 olarak bulunur. 10 tane ölçüm olduğu için sistemin serbestlik derecesi ($N - 1$) 9 olarak elde edilir. Dedeksiyon limitinin hesaplanması için Eş. 4.2. kullanılmıştır. %99 güvenilirlikle hesaplanan dedeksiyon limiti için $t_{0,01}$ değeri 2,821 'dir (Arıcı, 2001).

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

Burada;

MDL: Dedeksiyon limitini,

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

σ : Standart sapmayı göstermektedir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda MDL değeri 0,008 olarak bulunmuştur. Bu değer, Çizelge 4.2. 'de sunulan 880 nm dalgaboyunda yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyon değerine çevirildiğinde 0,011 mg PO_4^{-3} /L olarak elde edilmektedir.

890 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmaları, Eş 4.1 kullanılarak, 0,0025 olarak elde edilmektedir. 890 nm dalgaboyunda ışık kullanılarak yapılan ölçümlerde %99 güvenilirlikle elde edilebilecek en düşük inorganik fosfat miktarı da 0,011 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Nitrit analiz yöntemi kalibrasyonu

Bu çalışmada, hazırlanan sülfanilamid ve NED çözeltileri (1:1) oranda karıştırılarak kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde her 50 ml örnek hacmine 2 ml karışık (sülfanilamid+NED) çözelti eklenmiştir. Karışık çözelti ve örnek içerisinde bulunan nitrit iyonlarının reaksiyonu sonucunda menekşe rengin oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan analizlerde reaktif çözeltiler örnek içerisine ekledikten 10 dakika sonra ölçümler yapılmıştır.

Örnek içerisindeki NO_2^- miktarına bağlı olarak karışım menekşe rengini almaktadır. Örnek içerisindeki NO_2^- konsantrasyonunun artması ile birlikte oluşan renk konsantrasyonu da artmakta bunun sonucunda çözelti içerisinde geçebilen ışık miktarı azalmaktadır. Nitrit standart çözeltisinin seyreltilmesiyle belirli konsantrasyonlarda NO_2^- içeren çözeltiler hazırlanmış ve BECKMAN DU-530 spektrofotometre kullanılarak yöntemin kalibrasyonu yapılmıştır. Ayrıca yüksek ve düşük nitrit konsantrasyonlarında, konsantrasyon değişimine bağlı olarak absorbansın değişimi belirlenmiştir. Çalışmalar eş zamanlı olarak 523, 540 ve 543 nm dalgaboyunda ışık ile yapılmış ve dalgaboyu seçiminin analizlerdeki etkisi gözlemlenmiştir.

0,1232 g Sodyum Nitrit (NaNO_2) tartılıp, distile su kullanılarak 100 ml 'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan standart çözelti 821 mg NO_2^-/L nitrit içermektedir. Hazırlanan standart çözeltilerden 3,05 ml alınıp 250 ml 'ye seyreltilerek, 10 mg NO_2^-/L konsantrasyona sahip ara çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltilerden 100 'er ml hacimli 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 5 ve 10 mg NO_2^-/L konsantrasyonlarına sahip standartlar hazırlanmıştır. 10 mg NO_2^-/L konsantrasyona sahip standart çözeltilerden, 1,25 ml alınarak 250 ml 'ye seyreltilerek 0.05 mg NO_2^-/L konsantrasyona sahip başka bir standart çözelti hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerden ise, 100 'er ml hacimli, 0.05 ve 0.001 mg NO_2^-/L konsantrasyonlarına sahip standartlar hazırlanmıştır.

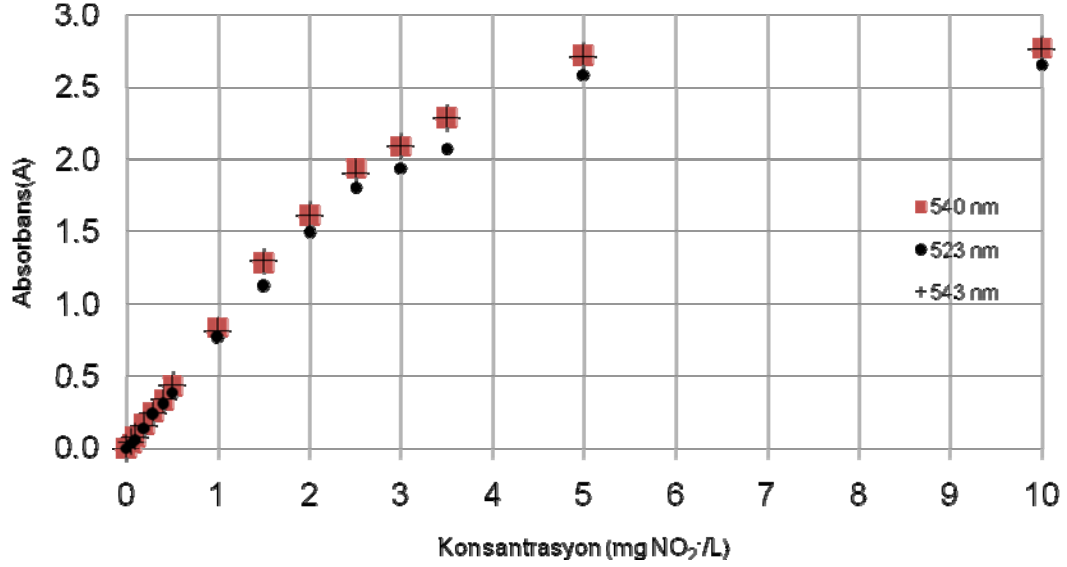
Çizelge 4.3. Nitrit analiz yöntemi 0,001 – 10 mg NO₂⁻/L aralığında elde edilen absorbans değerleri.

Konsantrasyon (mg NO ₂ ⁻ /L)	Absorbans (Set1)			Absorbans (Set2)			Absorbans (Set3)		
	523 nm	540 nm	543 nm	523 nm	540 nm	543 nm	523 nm	540 nm	543 nm
0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
0.05	0.035	0.040	0.043	0.039	0.040	0.044	0.037	0.039	0.040
0.1	0.070	0.079	0.081	0.071	0.081	0.081	0.067	0.072	0.080
0.2	0.135	0.165	0.162	0.144	0.166	0.161	0.138	0.163	0.164
0.3	0.238	0.263	0.248	0.235	0.254	0.246	0.227	0.264	0.264
0.4	0.299	0.326	0.356	0.303	0.319	0.324	0.310	0.357	0.361
0.5	0.392	0.437	0.437	0.388	0.440	0.448	0.388	0.420	0.439
1	0.786	0.861	0.798	0.755	0.821	0.844	0.748	0.849	0.812
1.5	1.256	1.359	1.373	1.107	1.264	1.316	1.024	1.228	1.276
2	1.482	1.511	1.546	1.554	1.694	1.690	1.388	1.626	1.599
2.5	1.886	2.025	1.886	1.705	1.847	2.005	1.842	1.957	1.812
3	1.883	2.194	2.054	1.903	2.052	2.035	2.047	2.032	2.193
3.5	2.036	2.205	2.368	2.134	2.377	2.202	2.061	2.275	2.274
5	2.652	2.774	2.765	2.507	2.642	2.639	2.610	2.735	2.733
10	2.621	2.741	2.735	2.684	2.799	2.790	2.670	2.782	2.778

Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan bu standart çözeltilere, 4 'er ml sülfanilamid ve NED içeren karışık çözelti eklenmiş, 10 dk 'lık reaksiyon süresi ardından analizler 523, 540 ve 543 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.

Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri, 1 cm ışık yoluna sahip küvet kullanılarak belirlenmiştir, bu değerler Çizelge 4.3. 'de sunulmuştur. Bu çalışma 3 set olarak tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması kullanılarak Şekil 4.4. 'de sunulan eğriye ulaşılmıştır.

Şekil 4.4. 'de görüldüğü gibi nitrit analizleri sırasında oluşan menekşe rengin analizleri çalışılan her üç dalgaboyundaki ışık kullanılarak yapılabilmektedir. 540 ve 543 nm dalgaboylarının çözelti içerisinde absorblanmaları 523 nm dalgaboyundaki ışığa göre daha yüksek seviyelerde olmaktadır. Nitrit analizlerinde, çözelti içerisindeki nitrit konsantrasyonundaki artış, yaklaşık 3 mg/L konsantrasyon üstü değerler için konsantrasyon – absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin kaybedilmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.4. Nitrit analiz yöntemi, 0.001 – 10 mg NO₂⁻/L konsantrasyon aralığında yapılan ölçümler.

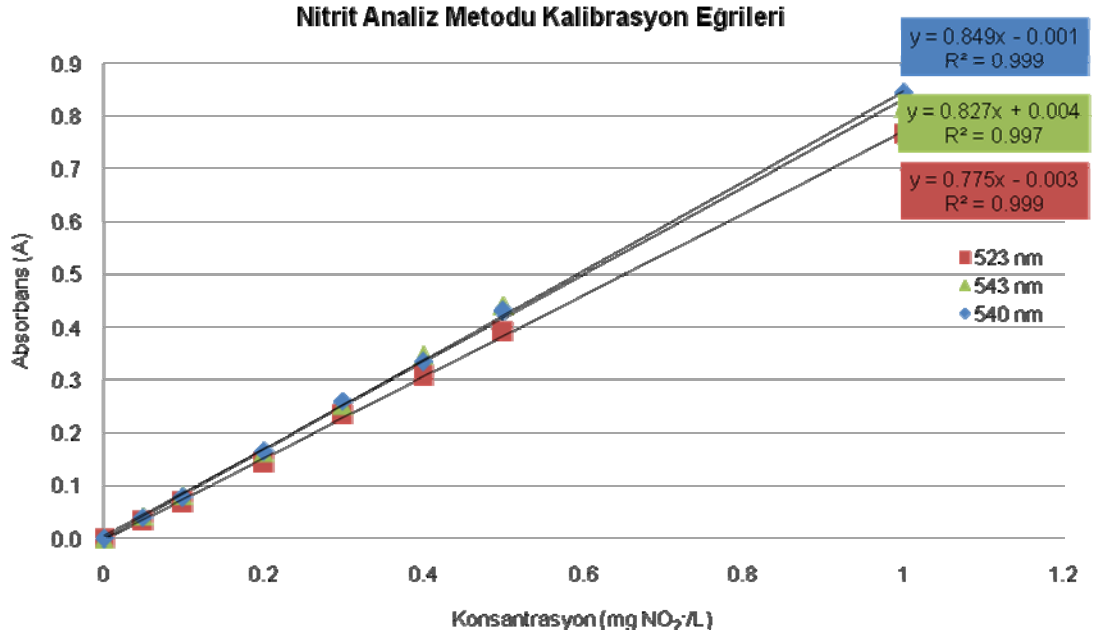
Konsantrasyon – absorbans ilişkisinin doğrusal olduğu konsantrasyon aralığının belirlenmesinden sonra Çizelge 4.3. 'de sunulan verilerden 0.001, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 1 mg NO₂⁻/L konsantrasyon değerleri ve bu değerlere karşılık gelen 523, 540 ve 543 nm dalgaboylarında ölçülen absorbans değerlerinden yararlanılarak yöntemin her üç dalgaboyunda da kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. 523, 540 ve 543 nm dalgaboylarındaki kalibrasyon eğrilerinin üçü bir araya getirilerek Şekil 4.5. 'te sunulmuştur.

Nitrit analiz yönteminde kalibrasyonunda kullanılan üç farklı dalgaboyundan, 540 ve 543 nm dalgaboylarının çözelti tarafından absorplanması yakın miktarlarda olmaktadır. 523 nm dalgaboyundaki absorplanma ise diğer iki dalgaboyuna göre düşük seviyelerde kalmaktadır, buna rağmen 523 nm dalgaboyu da nitrit analiz yönteminde uygulanabilir (Bkz. Şekil 4.5.).

BECKMAN DU-530 spektrofotometre ve 1 cm ışık yollu küvet kullanılarak yapılan laboratuvar çalışmalarında, ölçümü yapılan en düşük nitrit konsantrasyonunu 0,001 mg NO₂⁻/L 'dir.

Nitrit analiz yönteminin dedeksiyon limitinin belirlenmesi için, ölçülen en düşük konsantrasyon değeri olan 0,001 mg NO₂⁻/L konsantrasyonuna sahip 7 çözeltinin 523 nm dalgaboyunda analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ek olarak Çizelge 4.3. 'de sunulan 523 nm dalgaboyunda analizleri yapılan 0.001 mg/L konsantrasyona

sahip 3 değ er kullanılarak örnekleme sayısı 10 'a tamamlanmıştır. Elde edilen absorbens değ erleri  izelge 4.4. 'de sunulmuştur.



şekil 4.5. Nitrit analiz yöntemi kalibrasyon eğrileri (523, 540, 543 nm).

523 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen absorbens değ erlerinin standart sapmaları, Eş 4.1 kullanılarak, 0,001 olarak elde edilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda MDL değ eri 0,004 olarak bulunmuştur. Bu değ er, şekil 4.5. 'de sunulan 523 nm dalgaboyunda yapılan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyon değ erine çevirildiğinde 0,009 mg NO₂⁻/L olarak elde edilmektedir.

Çizelge 4.4. 0,001 mg NO₂⁻/L konsantrasyona sahip 10 çözelti ile yapılan ölçümler.

�l��m Sırası	Absorbans (523 nm)
1	0.000
2	0.001
3	0.001
4	0.002
5	0.004
6	0.001
7	0.002
8	0.000
9	0.001
10	0.003

4.2. Otomatik Analiz Sisteminin Kalibrasyonu

Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen verilerin absorbans değerine çevirilmesi, bu tez metninde “3.3.8. Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen verilerin absorbans değerlerine dönüştürülmeleri” başlığı altında ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde inorganik fosfat ve nitrit analizlerini sağlayan bileşen spektrofotometre hücresidir. Otomatik analiz sisteminin kalibrasyonu hem sistemin tamamı bir bütün halinde çalıştırılarak, hem de sadece spektrofotometre hücresi çalıştırılarak tamamlanmıştır.

Otomatik analiz sisteminin tamamının çalıştırılması sırasında, spektrofotometre hücresi içerisindeki karıştırıcı step motorun çalışmadığı belirlenmiş ve yeni bir motor kullanılarak sorun giderilmiştir. Karıştırma ünitesinde kullanılan step motorun nitrit analizlerinde kısa süreli (30 sn – 1 dk) çalışmasının yeterli olduğu fakat inorganik fosfat analizlerinde bu sürenin daha uzun tutulması gerektiği belirlenmiştir (yaklaşık 5 dakika). Bunun nedeni olarak ise inorganik fosfat analizlerinde oluşan mavi rengin çözelti içerisine homojen olarak dağılmamasıdır. Nitrit analizlerinde kullanılan reaktif çözeltinin, inorganik fosfat analizlerinde kullanılan çözeltilere oranla daha difüzyif olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum nitrit analizleri sırasında daha kısa süreli karıştırma işleminin yapılabileceği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Karşılaşılan bu sorunların giderilmesinden sonra, sistem bileşenlerinin sorunsuz olarak çalıştıkları tespit edilmiş ve sistemin kalibrasyonu yapılmıştır. Otomatik analiz sistemi bir bütün halinde çalıştırılarak nitrit ve inorganik fosfat parametrelerinin kalibrasyonları üçer kere tekrarlanarak yapılmıştır.

Otomatik analiz sisteminin tamamının çalıştırılması ile elde edilen verilerin üretimi sırasında sisteme müdahale edilmemiştir. Elektronik kontrol devresi açılmasının ardından, 30 saniye içerisinde, hazırlanan standart konsantrasyonlardaki çözeltiler bir huni yardımı ile filtrelenmiş örnek alım kabına boşaltılmıştır. Sistem çözeltiler içerisindeki parametre miktarını, konsantre çözeltinin filtrelenmiş örnek alım kabına eklenmesinden 12 dakika sonra analizi tamamlamış ve elde ettiği verileri elektronik kontrol devresinde bulunan dahili EEPROM kullanılarak kayıt altına alınmıştır.

Sadece spektrofotometre kullanılarak yapılan kalibrasyonlarda, spektrofotometrenin kullanılan yöntemlere verdiği tepkiler gözlemlenmiştir. Sistemin ilgili parametrenin analizlerini güvenilir olarak yapabileceği en büyük ve en küçük konsantrasyon değerleri bu şekilde belirlenmiştir. Ayrıca sistemde kullanılan ışık kaynaklarının farklı gerilimler altında çalışmaları gözlemlenmiştir.

Bu kısımda yapılan çalışmaların tamamında, hazırlana standart çözeltiler hem BECKMAN DU-530 spektrofotometre ile, hem de geliştirilen otomatik analiz sistemi ile ölçülmüştür.

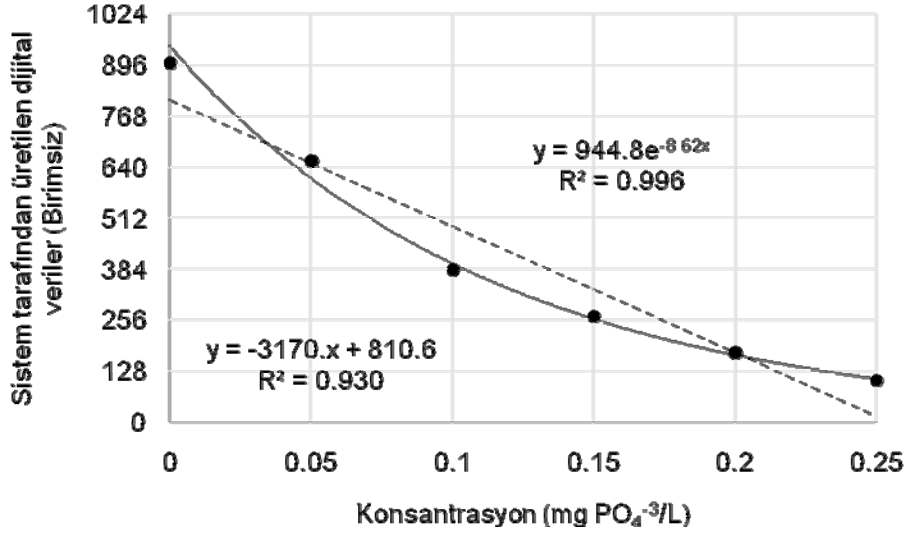
4.2.1. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak yapılan inorganik fosfat kalibrasyonu

İnorganik fosfat kalibrasyonları için 100 'er ml 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.25 mg PO₄³⁻/L konsantrasyonlara sahip standart çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca blank değerinin belirlenmesi için sisteme, filtrelenmiş örnek kabı yoluyla 100 ml distile su verilmiştir. Hazırlanan standart çözeltiler de filtrelenmiş örnek kabından sisteme alınmıştır. Çözeltilerin analizlerine blank değerinin ölçümü ile başlanmıştır, daha sonra en düşük konsantrasyona sahip olan çözeltiden başlayarak sırasıyla en büyük konsantrasyona sahip çözeltiye kadar ölçümler yapılmıştır. Gerçekleştirilen sistem için, ilk kalibrasyon setinde üretilen veriler ve laboratuvar tipi spektrofotometrede üretilen veriler Çizelge 4.5. 'de sunulmuştur. Kalibrasyonun tekrarı 2 kez daha yapılmıştır. Tekrarlanan analizler ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak üretilen ilk veri seti.

Konsantrasyon (mg PO ₄ -3/L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri		Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (890 nm)	
	880 nm	890 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	902	0
0.05	0.031	0.031	656	0.138
0.1	0.083	0.083	383	0.372
0.15	0.117	0.118	266	0.530
0.2	0.148	0.149	174	0.715
0.25	0.192	0.194	105	0.934

Çizelge 4.5. 'de sunulan standart konsantrasyonlara karşılık çizilen dijital veri değerleri kullanılarak üretilen grafik Şekil 4.6. 'da sunulmuştur.

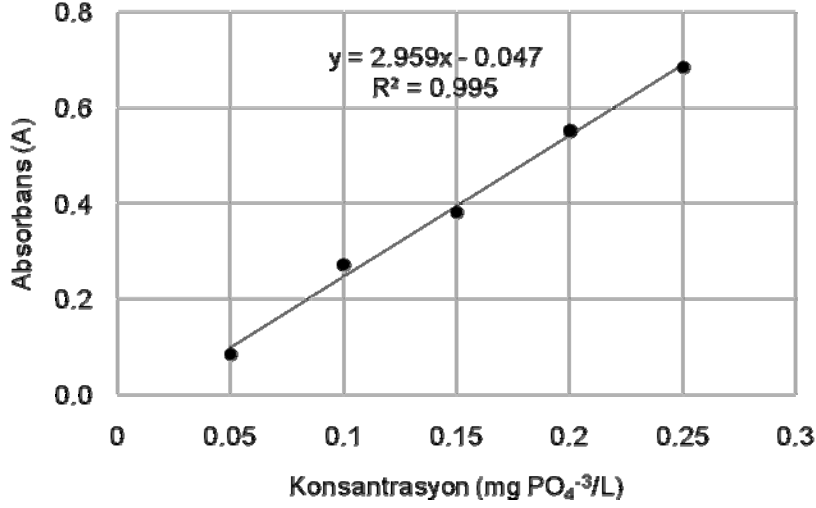


Şekil 4.6. Geliştirilen sistem tarafından üretilen dijital verilerin standart konsantrasyonlara göre değişim grafiği.

Şekil 4.6. olarak sunulan grafikte; geliştirilen otomatik analiz sistemi tarafından üretilen dijital verilerin standart konsantrasyonlara göre değişimi gösterilmektedir. Grafikte bulunan noktaların izlediği trendin belirlenmesi için, grafiğe 2 farklı standart eğri eklenmiştir. Bu standart eğrilerden biri doğrusal olarak değişmektedir. Doğrusal olarak değişen standart eğrinin korelasyon katsayısı 0,930 'dur, grafikte kesikli çizgi kullanılarak sunulmuştur. Doğrusal standart eğrinin denklemi sol alt köşede sunulmuştur. Diğer standart eğri ise üstel olarak değişmektedir, standart eğrinin denklemi grafiğin sağ üst köşesinde sunulmuştur. Üstel standart eğrisinin korelasyon katsayısı 0,996 'dır. Korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı gibi üstel olarak değişim gösteren standart eğri bu veri setini daha iyi tanımlamaktadır. Doğrusal standart eğrinin r^2 değerinin 0,930 olması bu doğrusal değişimin geliştirilen analiz sisteminde ölçülecek herhangi bir nitrit konsantrasyonu için güvenilir bir sonuç sağlayacağı anlamına gelmemektedir. Bunun nedeni seçilen konsantrasyon aralığının, geliştirilen otomatik analiz sisteminde ölçülebilecek aralığın tamamını temsil etmemesidir. (Bkz. Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.)

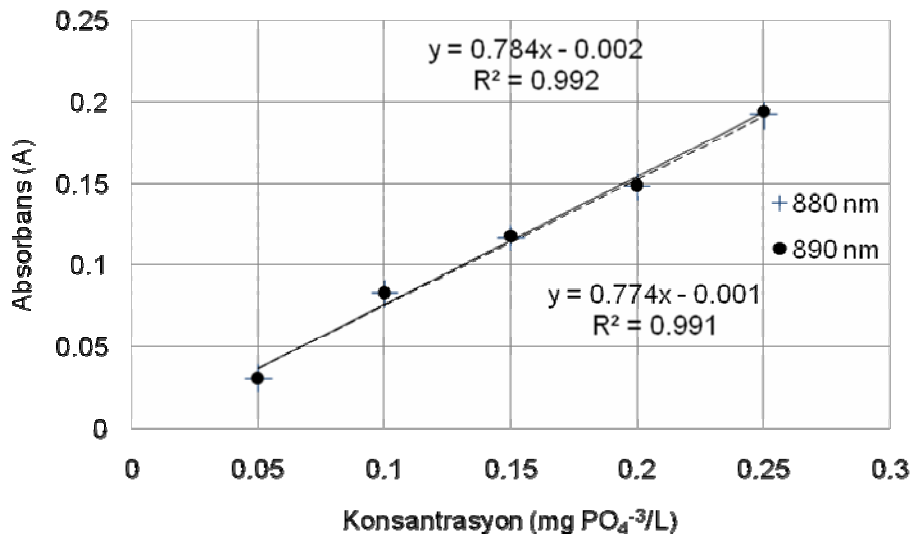
Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen dijital verilerin Eş. 3.2 'de sunulan eşitlik kullanılarak absorbans değerine dönüştürülmesi sonucu elde edilen

veriler de Çizelge 4.5. 'de sunulmuştur. Standart çözelti konsantrasyonlarına karşılık otomatik analiz sisteminin ürettiği dijital verilerin dönüştürülmesi ile elde edilen absorbans değerlerini gösteren grafik Şekil 4.7. 'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen birinci inorganik fosfat kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon).

Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen birinci kalibrasyon eğrisi Şekil 4.7. 'de sunulmuştur, standart eğrinin korelasyon katsayısı 0,995 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak elde edilen 880 ve 890 nm absorbans – konsantrasyon değişim grafiği.

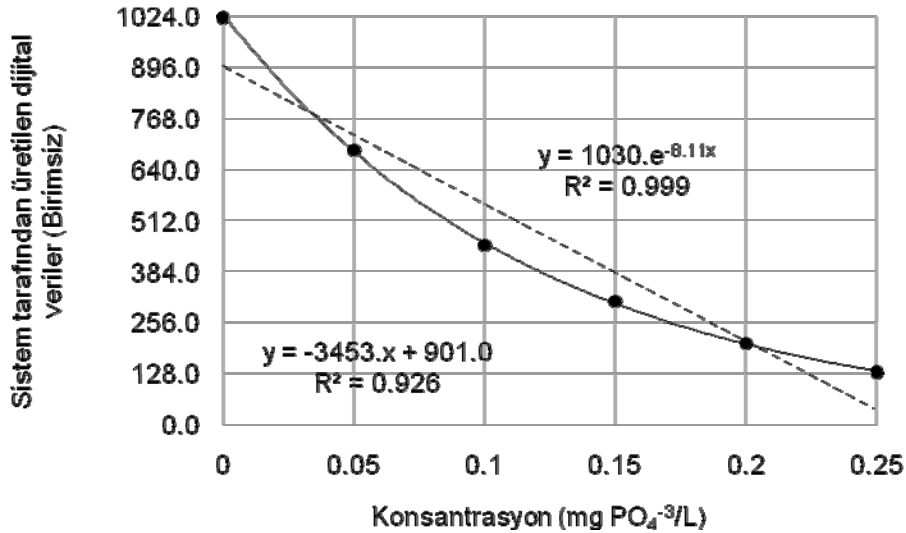
Çizelge 4.5. 'de sunulan Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak elde edilen 880 ve 890 nm absorbans verileri Şekil 4.8. de sunulmuştur. Diğer 2 veri

seti için laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak elde edilen 880 ve 890 nm dalgaboylarında yapılan ölçüm değerleri için absorbans – konsantrasyon grafiği çizimine gerek duyulmamış, fakat ölçümler sonucu elde edilen absorbans değerleri Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen ikinci veri seti.

Konsantrasyon (mg PO ₄ -3/L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri		Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (890 nm)	
	880 nm	890 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	1023	0
0.05	0.033	0.033	690	0.171
0.1	0.060	0.060	453	0.354
0.15	0.098	0.098	311	0.517
0.2	0.140	0.141	206	0.696
0.25	0.185	0.186	133	0.886

Şekil 4.8. 'de sunulan grafikte 880 nm dalgaboyu için korelasyon katsayısı 0.991, 890 nm değerleri için ise 0.992 olarak elde edilmiştir.

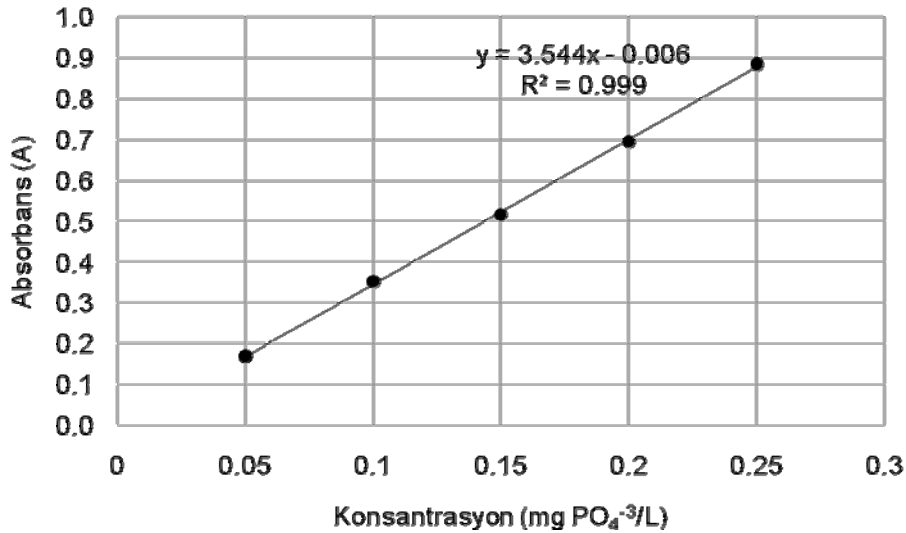


Şekil 4.9. Geliştirilen sistem tarafından üretilen ikinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart inorganik fosfat konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen ikinci veri seti ise Çizelge 4.6. olarak, üçüncü veri seti ise Çizelge 4.7. olarak sunulmuştur.

Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen ikinci kalibrasyon verileri Çizelge 4.6. 'da sunulmuştur. Sistem tarafından üretilen dijital verilerin konsantrasyona göre değişim grafiği Şekil 4.9. 'de sunulmuştur. Bu grafik de Şekil 4.6. ile aynı özellikleri taşımaktadır; üstel standart eğrinin korelasyon katsayısı 0.999, kesikli çizgiler ile gösterilen doğrusal standart eğrinin korelasyon katsayısı ise 0.926 'dır.

Standart çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak otomatik analiz sisteminin ürettiği dijital verilerin absorbans değerlerine dönüştürülmesi ile elde edilen veriler arasındaki ilişki Şekil 4.10. 'de sunulmuştur. Sunulan ikinci kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0.999 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen ikinci inorganik fosfat kalibrasyon grafiği.

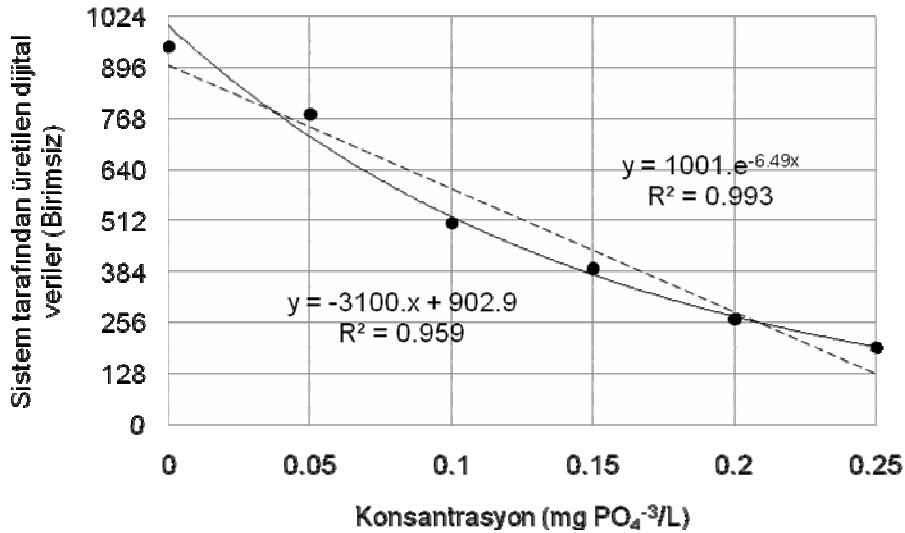
Otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen üçüncü inorganik fosfat kalibrasyon verileri Çizelge 4.7. 'de sunulmuştur.

Sistem tarafından üretilen dijital verilerin konsantrasyona göre değişim grafiği Şekil 4.11. 'da sunulmuştur. Şekil 4.11. 'de sunulan bu grafik de Şekil 4.6. ve 4.8 ile benzer özellikleri taşımaktadır; üstel standart eğrinin korelasyon katsayısı 0.993, kesikli çizgiler ile gösterilen doğrusal standart eğrinin korelasyon katsayısı ise 0.959 'dur.

Çizelge 4.7. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen üçüncü inorganik fosfat veri seti.

Konsantrasyon (mg PO ₄ -3/L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri		Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (890 nm)	
	880 nm	890 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	950	0
0.05	0.024	0.024	780	0.086
0.1	0.075	0.076	507	0.273
0.15	0.109	0.110	393	0.383
0.2	0.156	0.156	266	0.553
0.25	0.190	0.191	196	0.685

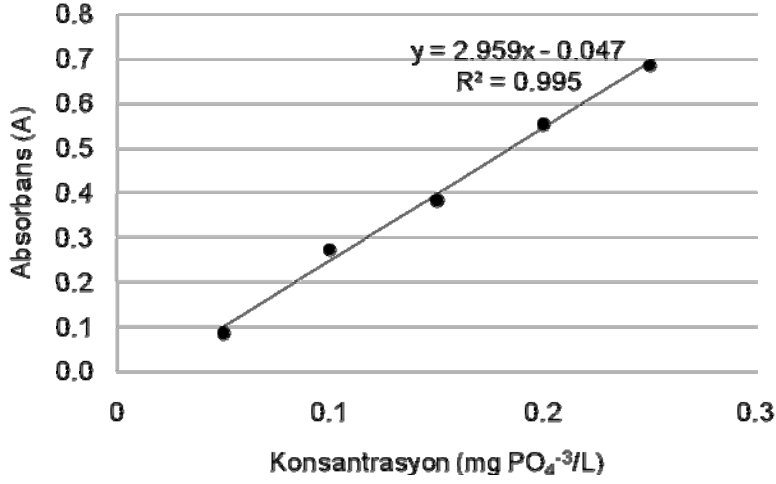
Otomatik inorganik fosfat analizlerinde üretilen üçüncü kalibrasyon grafiği Şekil 4.12. 'de sunulmuştur. Bu grafik de Şekil 4.7. ve Şekil 4.10. 'da sunulan kalibrasyon grafikleri gibi otomatik analiz sisteminin tüm bileşenleri kullanılarak, sisteme müdahale edilmeden yapılmıştır. Her üç analizde de sistem tarafından üretilen veriler elektronik kontrol devresinde bulunan dahili EEPROM kullanılarak kayda alınmıştır. Şekil 4.12. 'de sunulan üçüncü otomatik analiz sistemi kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,995 'dir



Şekil 4.11. Geliştirilen sistem tarafından üretilen üçüncü veri setinde sunulan dijital verilerin standart inorganik fosfat konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.

Otomatik analiz sisteminde kullanılan spektrofotometre, sistem kontrolünü sağlayan yazılımın değiştirilmesi ile, otomatik analiz sisteminin diğer

bileşenlerinden bağımsız olarak kullanılabilir. Spektrofotometre, diğer sistem bileşenlerinden bağımsız olarak çalıştırılarak, spektrofotometrenin düşük ve yüksek inorganik fosfat kalibrasyonlarında ürettiği sonuçlar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen üçüncü inorganik fosfat kalibrasyon grafiği.

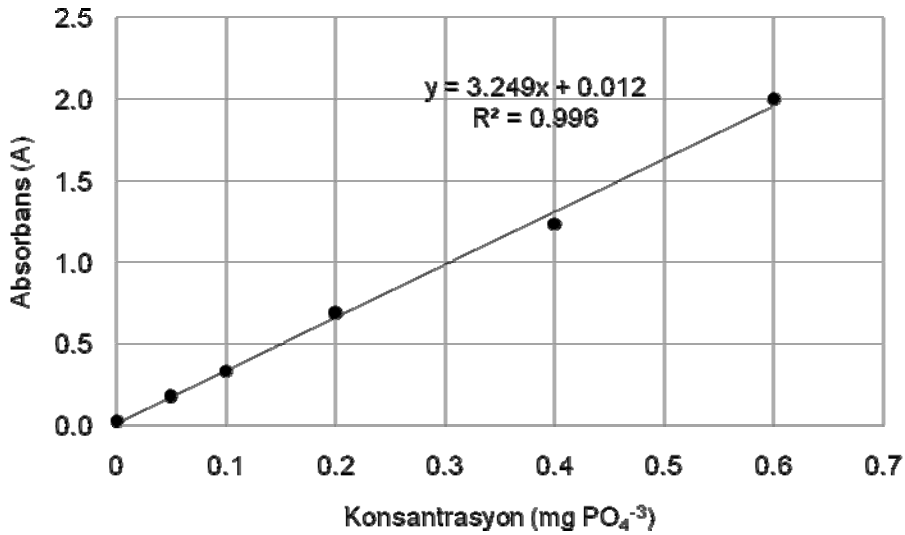
Bu çalışmalar için 100 'er ml 'lik 0.001, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.6 mg PO₄³⁻ /L konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ile reaktif askorbik asit ve karışık çözeltiler sistem dışarısında, bir reaksiyon kabı içerisinde karıştırılarak reaksiyon oluşumu sağlanmış, reaksiyon başlangıcından 10 dakika sonra spektrofotometre hücresi kullanılarak analiz sağlanmıştır. Yapılan analizlerde laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılmamıştır.

Çizelge 4.8. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak 0.001 – 0.6 mg PO₄³⁻ /L konsantrasyon aralığında yapılan ölçüm sonuçları.

Konsantrasyon (mg PO ₄ ³⁻ /L)	Set 1		Set 2		Set 3	
	Dijital veriler	Absorbans	Dijital veriler	Absorbans	Dijital veriler	Absorbans
Blank	923	0	917	0	928	0
0.001	859	0.031	874	0.021	873	0.027
0.05	615	0.176	629	0.164	597	0.192
0.1	446	0.316	433	0.326	409	0.356
0.2	201	0.662	177	0.714	188	0.693
0.4	48	1.284	53	1.238	61	1.182
0.6	9	2.011	7	2.117	12	1.888

Belirtilen konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler kullanılarak 3 set analiz yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen dijital veriler Eş 3.2 kullanılarak absorbans değerlerine dönüştürülmüştür. Gerçekleştirilen 3 set ölçüm sonuçlarında elde edilen veriler Çizelge 4.8. 'de sunulmuştur.

Geliştirilen spektrofotometre ile yapılan ölçümlerde en yüksek 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyonunda ölçüm yapılmıştır. Mikrodenetleyici tarafından 0 – 1024 aralığında üretilen dijital verilerin 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyonunda 9, 7, 12 gibi değerlere kadar düştüğü gözlemlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.8.). Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak sonuç alınabilecek en büyük konsantrasyon değeri yaklaşık 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ 'dir (Bkz. Çizelge 4.8.).

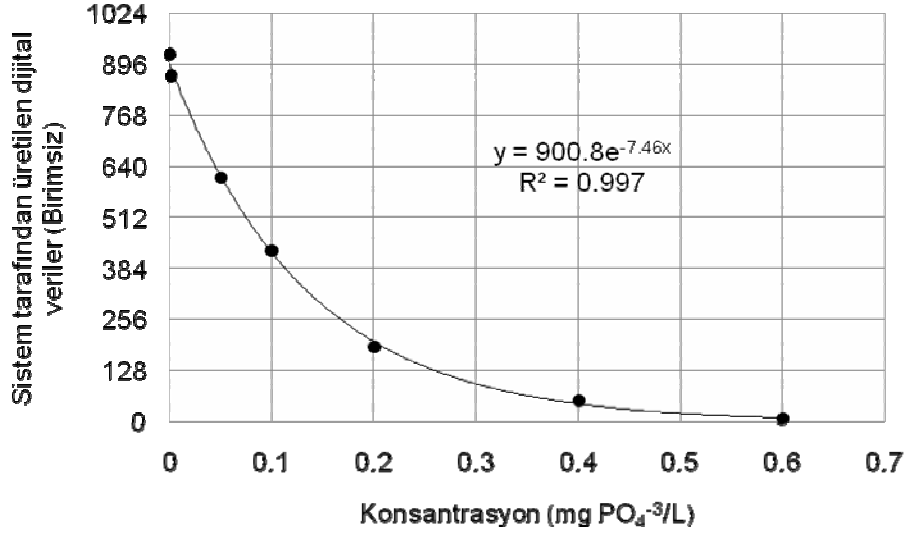


Şekil 4.13. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak elde edilen 0.001 – 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ konsantrasyon aralığı absorbans – konsantrasyon grafiği.

Çizelge 4.8. 'de sunulan, 3 absorbans setinin aritmetik ortalamaları alınarak tek bir absorbans değerine ulaşılmıştır. Bu absorbans değerleri ile konsantrasyon miktarlarının grafiği çizilmiştir, Şekil 4.13.'de bu konsantrasyon değişiminin ve Eş 3.2 kullanılarak dijital veri – absorbans dönüşümü yapılarak elde edilen verilerin, dorusal olarak değişim gösterdiği görülmüştür. Konsantrasyon – Absorbans eşleştirilmesi yapılan noktaların doğrusal olarak değiştiğini ifade eden r^2 değeri, 0,996'dır. Yapılan çalışmalar sırasında ölçülen en yüksek konsantrasyon değeri 0.6 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ 'dir. Yapılan çalışmalar süresince geliştirilen spektrofotometre kullanarak ölçülen en düşük inorganik fosfat konsantrasyonu 0.001 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{L}$ 'dir.

Şekil 4.13. 'de sunulan grafikte absorbans – konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusallığını yitirmediği görülmektedir.

Şekil 4.14. 'de geliştirilen spektrofotometre kullanılarak üretilen ve 3 kez tekrarlanan dijital verilerin konsantrasyon değerlerine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Geliştirilen analiz sisteminin, fotodiyot tarafından üretilen analog verileri kullanarak ürettiği dijital verilerin farklı inorganik fosfat konsantrasyonlarına sahip çözeltilere göre değişimi.

Şekil 4.14., Çizelge 4.8. 'de sunulan, 3 dijital veri setinin aritmetik ortalamaları alınarak tek dijital veri trendine ulaşılarak hazırlanmıştır.

Şekil 4.14. 'de; fotodiyot tarafından üretilen milivolt değerlerinin bir devre bileşeni (opamp) tarafından yükseltgenerek, geliştirilen sistemin kontrolünü sağlayan mikrodenetleyiciye iletilmesi ile mikrodenetleyici tarafından üretilen, dijital verilerin konsantrasyon değişimine bağlı olarak üstel bir fonksiyona uyum gösterdiği görülmektedir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin inorganik fosfat ölçümlerindeki dedeksiyon limitinin belirlenmesi için, ölçülen en düşük konsantrasyon değeri olan 0,001 mg PO₄⁻³/L konsantrasyonuna sahip 10 çözeltinin geliştirilen spektrofotometre ile analizleri yapılmıştır. Elde edilen dijital veriler ve absorbans değerleri Çizelge 4.9. 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9. 0,001 mg PO₄⁻³/L konsantrasyona sahip 10 çözelti kullanılarak geliştirilen spektrofotometre ile yapılan ölçümleri.

Ölçüm Sırası	Blank değerleri	Dijital veriler	Absorbans
1	923	859	0.031
2	917	874	0.021
3	928	883	0.022
4	789	745	0.025
5	884	839	0.023
6	976	911	0.030
7	821	769	0.028
8	899	841	0.029
9	1001	939	0.028
10	839	790	0.026

Çizelge 4.9. 'da sunulan absorbans değerleri; geliştirilen spektrofotometre ile elde edilmiş dijital blank ve ölçüm değerlerinin Eş 3.2 kullanılarak absorbansa dönüştürülmesi ile elde edilmiştir. Çizelgede sunulan absorbans değerlerinin standart sapmaları, Eş 4.1 kullanılarak, 0,004 olarak elde edilmektedir. Eş 4.2 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda MDL değeri 0,010 olarak bulunmuştur. Bu değer, Şekil 4.9. "Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen ikinci inorganik fosfat kalibrasyon grafiği" kullanılarak konsantrasyon değerine çevirildiğinde 0,005 mg PO₄⁻³/L olarak elde edilmektedir. Şekil 4.9. 'da sunulan kalibrasyon eğrisinin kullanılmasının nedeni bu eğrinin, otomatik analiz sisteminin kalibrasyon sürecinde elde edilen üç eğri içerisinde en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan eğri olmasıdır.

Şekil 4.13. 'de sunulan eğriye göre analizlerde absorbans değerinin 1 'e ulaşacağı konsantrasyon değeri yaklaşık 0,31 mg PO₄⁻³/L 'dir. Otomatik analiz sistemi çalıştırılarak üretilen veriler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin içerisinde en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan eğri Şekil 4.10.'da sunulmuştur (r²: 0.999). Şekil 4.9. 'da sunulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak absorbans değerinin 1 'e ulaştığı konsantrasyon miktarı; 0.28 mg PO₄⁻³/L olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak yapılan nitrit kalibrasyonu

Nitrit kalibrasyonları için 100 'er ml hacimli 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 ve 0.125 mg NO₂⁻/L konsantrasyonlara sahip standart çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca blank değerinin belirlenmesi için sisteme, filtrelenmiş örnek kabı yoluyla 100 ml distile su verilmiştir. Hazırlanan standart çözeltiler de filtrelenmiş örnek kabına boşaltılarak sisteme alınmaları sağlanmıştır.

Çözeltilerin analizlerine blank değerinin ölçümü ile başlanmıştır, daha sonra en düşük konsantrasyona sahip olan çözeltiden başlayarak sırasıyla en büyük konsantrasyona sahip çözeltiye kadar ölçümler yapılmıştır.

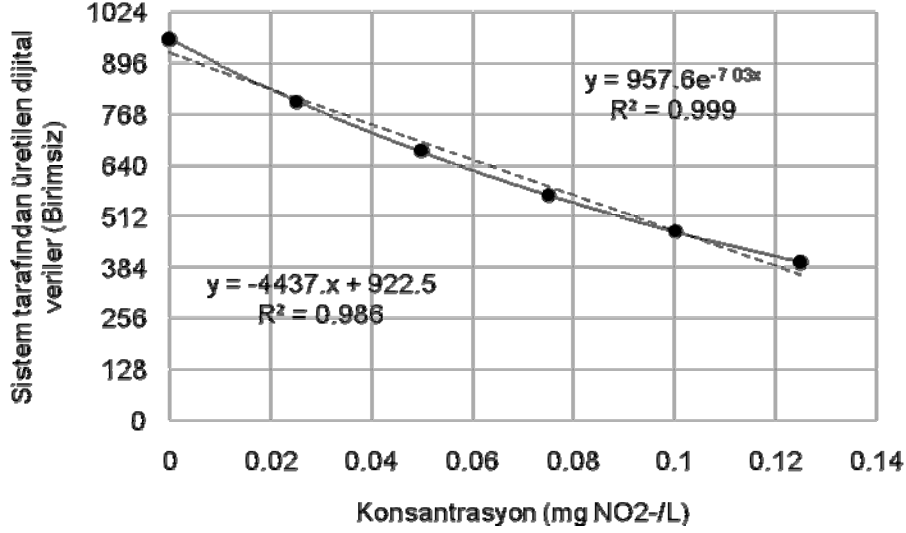
Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen, ilk kalibrasyon setinde üretilen veriler ve laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak elde edilen 523, 540 ve 543 nm dalgaboylarında ışık kullanılarak elde edilen veriler; Çizelge 4.10. 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak üretilen ilk veri seti.

Konsantrasyon (mgNO ₂ ⁻ /L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri			Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (523 nm)	
	523 nm	540 nm	543 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	0	954	0
0.025	0.020	0.023	0.022	801	0.076
0.05	0.031	0.036	0.035	679	0.148
0.075	0.047	0.054	0.054	566	0.227
0.1	0.065	0.074	0.074	476	0.302
0.125	0.084	0.096	0.095	395	0.383

Kalibrasyonun tekrarı 2 kez daha yapılmıştır. Tekrarlanan analizler ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12. 'de sunulmuştur. Çizelge 4.10., Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12. 'de geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen dijital veriler, kontrol devresindeki dahili EEPROM kullanılarak kayıt altına alınmıştır.

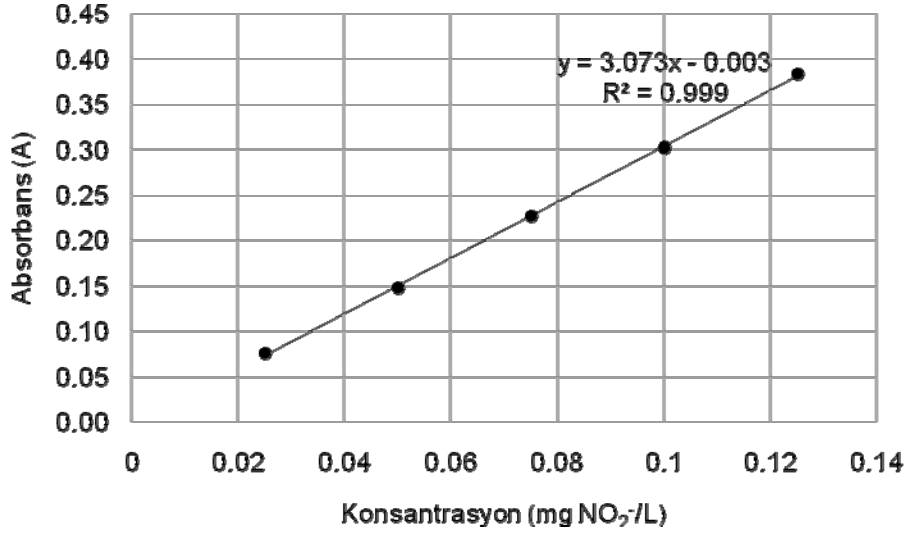
Çizelge 4.10. 'da sunulan standart konsantrasyonlara bağlı olarak değişen, otomatik analiz sistemi tarafından elde edilen dijital veri değerleri kullanılarak üretilen grafik Şekil 4.15. 'de sunulmuştur.



Şekil 4.15. Geliştirilen sistem tarafından üretilen birinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.

Şekil 4.15. olarak sunulan grafikte; geliştirilen otomatik analiz sistemi tarafından üretilen dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişimi gösterilmektedir. Grafikte bulunan noktaların izlediği trendin belirlenmesi için, grafiğe 2 farklı standart eğri eklenmiştir. Bu standart eğrilerden biri doğrusal olarak değişmektedir. Doğrusal olarak değişen standart eğrinin korelasyon katsayısı 0,986 'dır, grafikte kesikli çizgi kullanılarak sunulmuştur. Doğrusal standart eğrinin denklemi sol alt köşede sunulmuştur. Diğer standart eğri ise üstel olarak değişmektedir, standart eğrinin denklemi grafiğin sağ üst köşesinde sunulmuştur. Üstel standart eğrisinin korelasyon katsayısı 0,999 'dır. Korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı gibi üstel olarak değişim gösteren standart eğri bu veri setini daha iyi tanımlamaktadır. Doğrusal standart eğrinin r^2 değerinin 0,986 olması bu doğrusal değişimin geliştirilen analiz sisteminde ölçülecek herhangi bir nitrit konsantrasyonu için güvenilir bir sonuç sağlayacağı anlamına gelmemektedir. Bunun nedeni seçilen konsantrasyon aralığının, geliştirilen otomatik analiz sisteminde ölçülebilecek aralığın tamamını temsil etmemesidir. (Bkz. Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.)

Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen dijital verilerin Eş. 3.2 'de sunulan eşitlik kullanılarak absorbans değerine dönüştürülmesi sonucu elde edilen veriler de Çizelge 4.10. 'da sunulmuştur. Standart çözelti konsantrasyonlarına karşılık otomatik analiz sisteminin ürettiği dijital verilerin dönüştürülmesi ile elde edilen absorbans değerlerini gösteren grafik Şekil 4.16. 'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen birinci nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon).

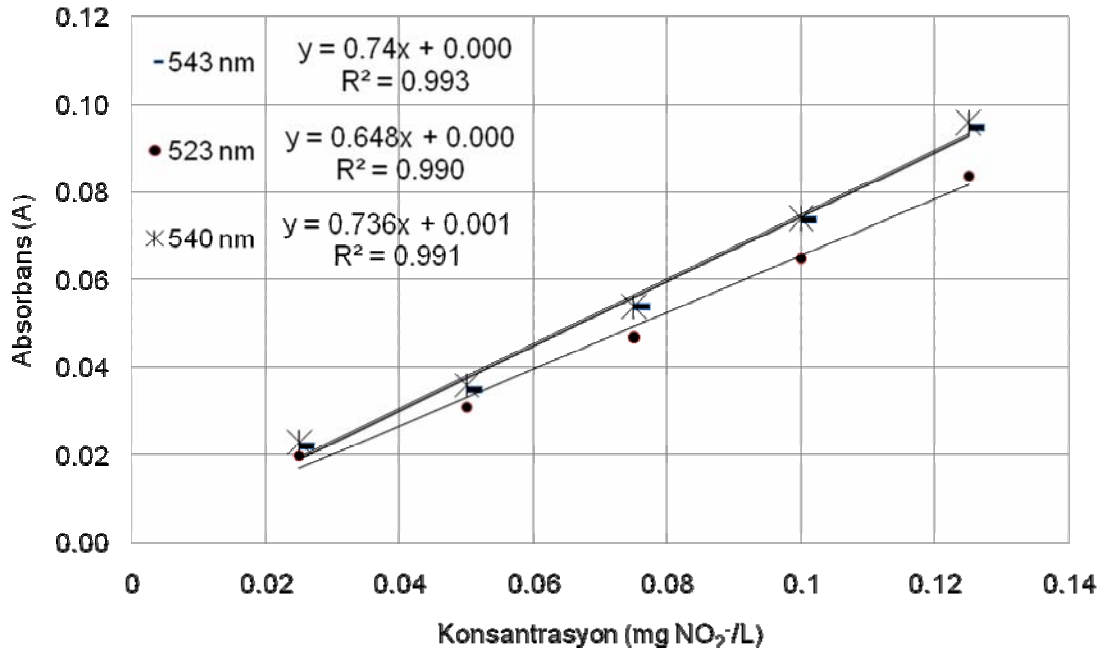
Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak üretilen birinci nitrit kalibrasyon eğrisi Şekil 4.16. 'de sunulmuştur, standart eğrinin korelasyon katsayısı 0,999 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. 'da sunulan Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak elde edilen 523, 540 ve 543 nm absorbans verileri Şekil 4.17. de sunulmuştur.

Çizelge 4.10. 'da sunulan standart konsantrasyonlara bağlı olarak değişen ve geliştirilen otomatik analiz sistemi ile eş zamanlı olarak Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak, yapılan absorbans ölçümleri Şekil 4.17. 'de sunulmuştur.

Absorbans ölçümleri 523, 540 ve 543 nm dalgaboylarında yapılmıştır. 540 ve 543 nm dalgaboylarında yapılan ölçümler sonucu elde edilen değerler birbirlerine yakındır. 543 nm dalgaboyunda yapılan ölçümler için korelasyon katsayısı 0.993, 540 nm için ise 0.991 'dir. 523 nm dalgaboyunda yapılan ölçümlerde elde edilen absorbans değerleri ise diğer iki dalgaboyunda yapılan ölçümlere göre daha

düşüktür. 523 nm dalgaboyunda yapılan ölçümlerin korelasyon katsayısı 0,990 'dır.



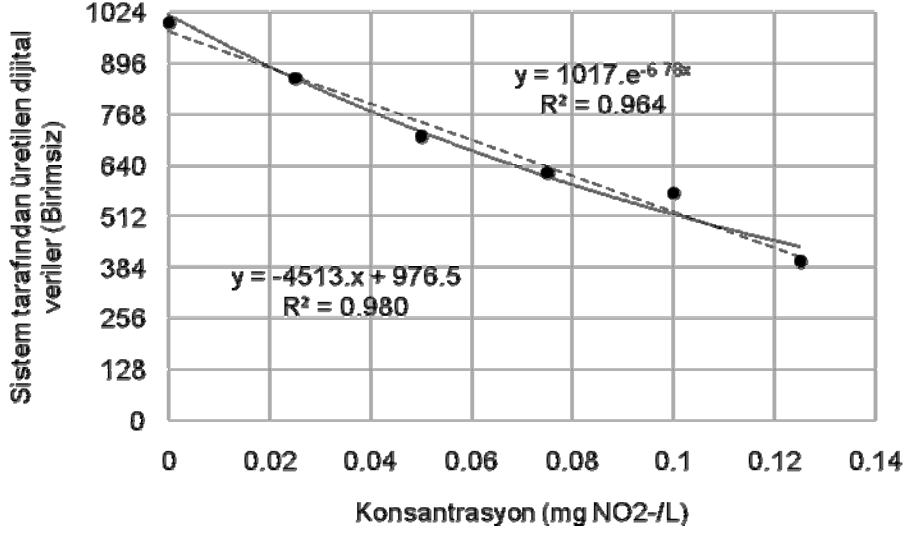
Şekil 4.17. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak standart nitrit konsantrasyonları için elde edilen absorbans değerlerinin değişimi (birinci nitrit veri seti, Beckman DU-530; 523, 540, 543 nm ölçümleri).

Otomatik analiz sistemi ve eş zamanlı olarak laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak elde edilen ikinci nitrit kalibrasyon verileri Çizelge 4.11. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen ikinci nitrit veri seti.

Konsantrasyon (mgNO ₂ ⁻ /L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri			Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (523 nm)	
	523 nm	540 nm	543 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	0	998	0
0.025	0.019	0.021	0.022	861	0.064
0.05	0.033	0.040	0.040	714	0.145
0.075	0.045	0.051	0.051	622	0.205
0.1	0.052	0.059	0.059	572	0.242
0.125	0.083	0.092	0.091	400	0.397

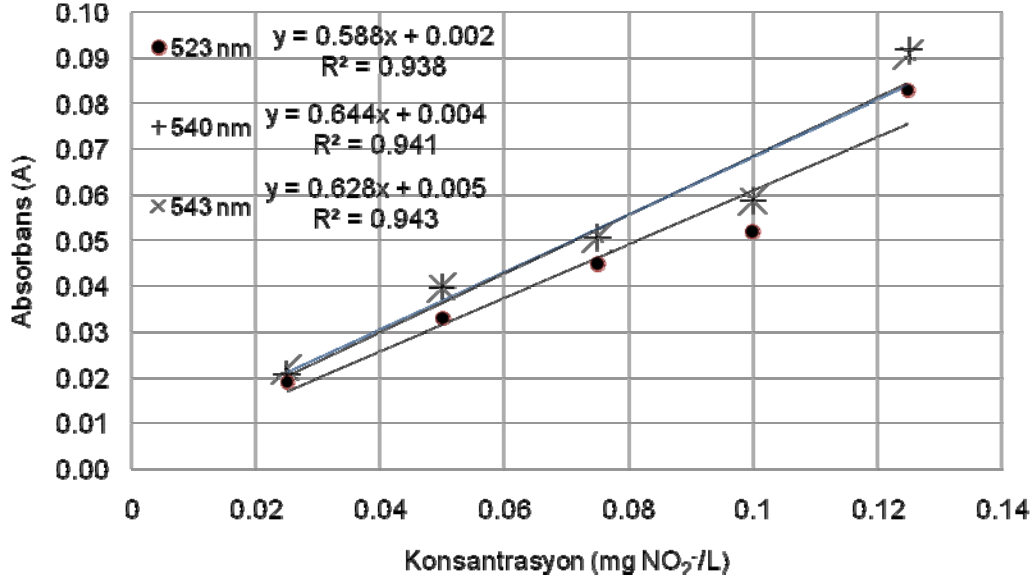
Çizelge 4.11. 'de sunulan standart konsantrasyonlara bağlı olarak değişen, otomatik analiz sistemi tarafından elde edilen, dijital veri değerleri kullanılarak üretilen grafik Şekil 4.18. 'de sunulmuştur.



Şekil 4.18. Geliştirilen sistem tarafından üretilen ikinci veri setinde bulunan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.

Şekil 4.18. 'de sunulan grafik de Şekil 4.14. 'de sunulan grafikten farklı özellikler göstermektedir; üstel standart eğrinin korelasyon katsayısı 0.964, kesikli çizgiler ile gösterilen doğrusal standart eğrinin korelasyon katsayısı ise 0.980 'dır. Üstel standart eğrinin korelasyon katsayısının beklenenin aksine doğrusal standart eğrinin korelasyon katsayısından daha düşük güvenilirliktedir. Bu nedenle Çizelge 4.10. 'da sunulan laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak elde edilmiş 523, 540 ve 543 nm dalgaboyunda yapılmış analiz sonuçlarının standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişimini gösteren Şekil 4.19. sunulmuştur.

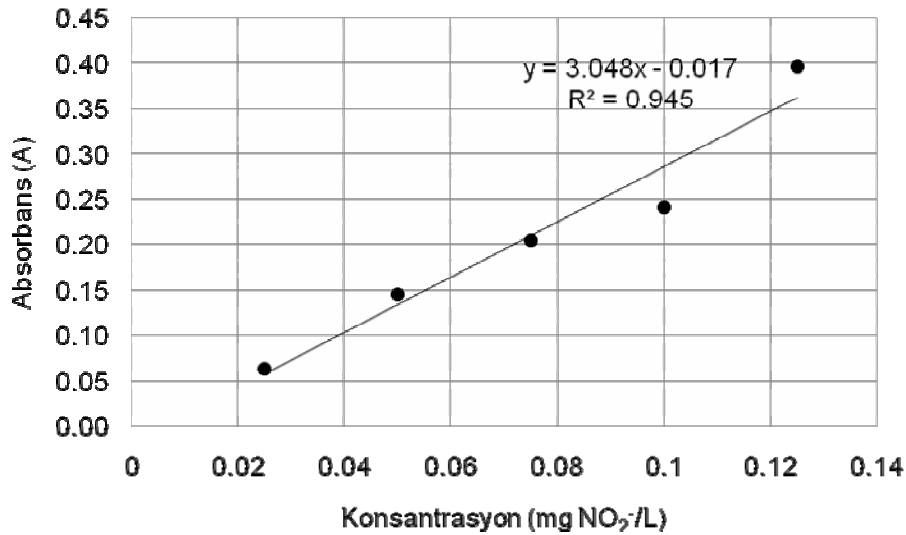
Şekil 4.19. 'de sunulan her üç dalgaboyu analizleri için çizilen doğrusal standart eğrinin de korelasyon katsayısı düşük seviyelerde kalmıştır. 523 nm dalgaboyunda yapılan analizler için r^2 değeri 0.938, 540 nm dalgaboyunda yapılan analizler için r^2 değeri 0.941 ve 543 nm dalgaboyunda yapılan analizler için r^2 değeri 0.943 'dür. Her üç dalgaboyu analizinde de 0.1 mg NO₂⁻/L konsantrasyonuna sahip standart çözelti analizlerinde normalden düşük absorbans değerleri elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni olarak; standart çözeltinin hazırlanması sırasında meydana gelmiş insan hataları gösterilebilir.



Şekil 4.19. Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak standart nitrit konsantrasyonları için elde edilen absorbans değerlerinin değişimi (ikinci nitrit veri seti, Beckman DU-530; 523, 540, 543 nm ölçümleri).

Şekil 4.18. 'da karşılaşılan bu durumun nedeninin, standart çözeltiler hazırlanırken yapılan insan kaynaklı hatalar olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. 'de sunulan, standart çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak, otomatik analiz sisteminin ürettiği dijital verilerin absorbans değerlerine dönüştürülmesi ile elde edilen veriler arasındaki ilişki Şekil 4.20. 'de sunulmuştur.



Şekil 4.20. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen ikinci nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon).

Şekil 4.20. 'de sunulan bu grafik aynı zamanda otomatik analiz sistemi için üretilen ikinci nitrit kalibrasyon eğrisidir. Sunulan ikinci kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0.945 olarak belirlenmiştir. Söz konusu bu düşük r^2 değerinin nedeni Şekil 4.18. altında açıklanmıştır.

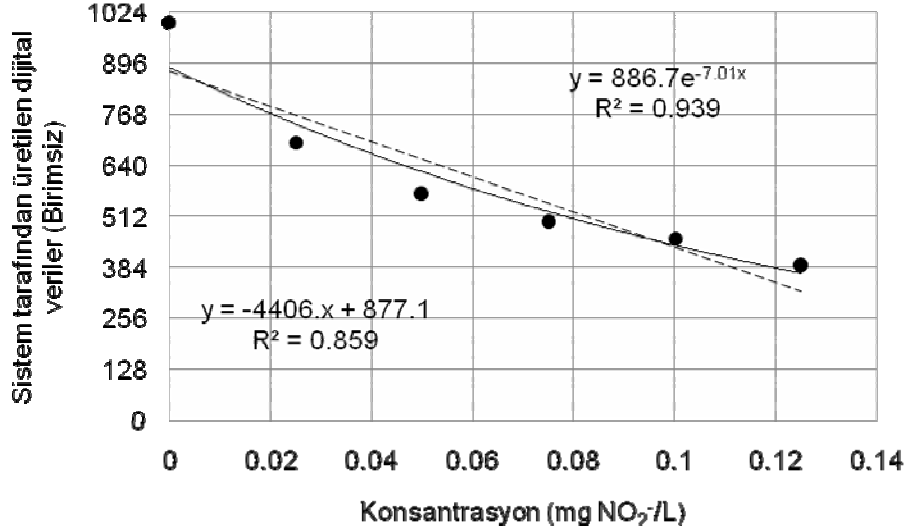
Otomatik analiz sistemi ve eş zamanlı olarak laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılarak elde edilen ikinci nitrit kalibrasyon verileri Çizelge 4.11. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.12. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ve Beckman DU-530 spektrofotometre kullanılarak üretilen üçüncü nitrit veri seti.

Konsantrasyon (mgNO ₂ -/L)	BECKMAN DU-530 Ölçümleri			Geliştirilen Sistem Tarafından Yapılan Ölçümler (523 nm)	
	523 nm	540 nm	543 nm	Sistem tarafından üretilen dijital veri (birimsiz)	Absorbans (A)
Blank	0	0	0	1001	0
0.025	0.032	0.036	0.036	698	0.157
0.05	0.048	0.054	0.054	568	0.246
0.075	0.060	0.065	0.067	569	0.304
0.1	0.066	0.075	0.075	458	0.340
0.125	0.088	0.098	0.098	388	0.412

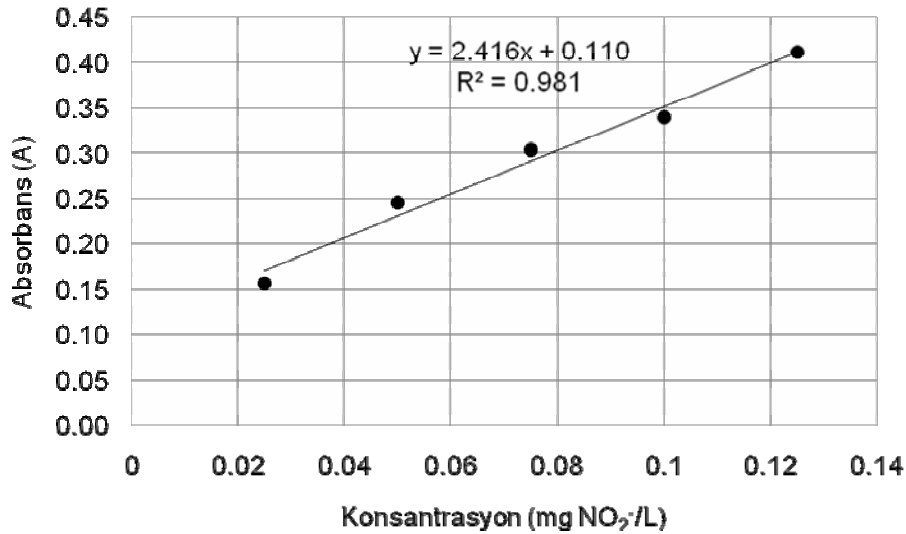
Sistem tarafından üretilen dijital verilerin hazırlanan standart konsantrasyonlara göre değişim grafiği Şekil 4.21. 'da sunulmuştur. Şekil 4.21. 'da sunulan bu grafik de Şekil 4.14. 'de sunulan değerler ile benzerlik göstermektedir; üstel standart eğrinin korelasyon katsayısı 0.939, kesikli çizgiler ile gösterilen doğrusal standart eğrinin korelasyon katsayısı ise 0.859 'dur.

Otomatik nitrit analizlerinde üretilen üçüncü kalibrasyon grafiği Şekil 4.22. 'de sunulmuştur. Bu grafik de Şekil 4.14. ve Şekil 4.18. 'de sunulan nitrit kalibrasyon grafikleri gibi otomatik analiz sisteminin tüm bileşenleri kullanılarak, sisteme müdahale edilmeden yapılmıştır. Her üç analizde de sistem tarafından üretilen veriler elektronik kontrol devresinde bulunan dahili EEPROM kullanılarak kayda alınmıştır. Şekil 4.22. 'de sunulan üçüncü otomatik analiz sistemi nitrit kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,981 'dir.



Şekil 4.21. Geliştirilen sistem tarafından üretilen üçüncü nitrit veri setinde sunulan dijital verilerin standart nitrit konsantrasyonlarına göre değişim grafiği.

Spektrofotometre, diğer sistem bileşenlerinden bağımsız olarak çalıştırılarak, spektrofotometrenin düşük ve yüksek nitrit konsantrasyonlarında ürettiği sonuçlar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen üçüncü nitrit kalibrasyon grafiği (Absorbans – Konsantrasyon).

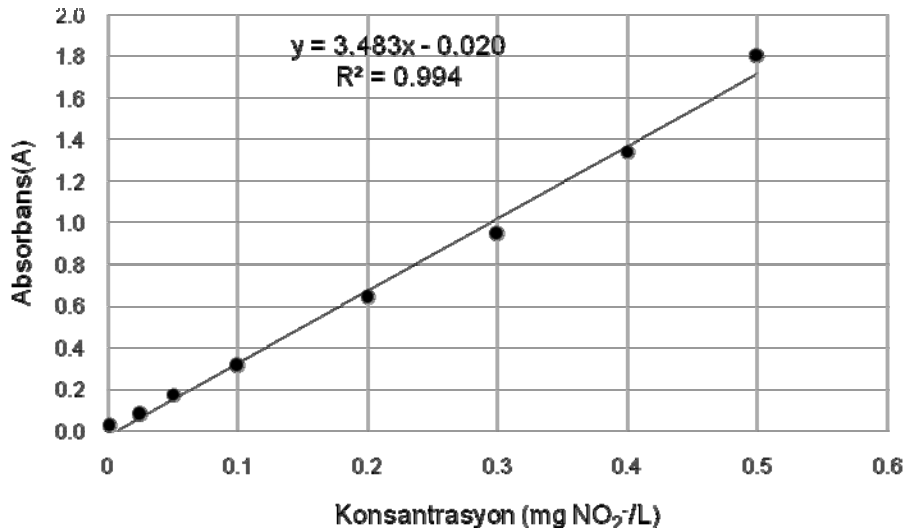
Bu çalışmalar için 100 'er ml 'lik 0.001, 0.025, 0.05 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 mg NO₂⁻ /L konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ile reaktif karışık çözelti sistem dışarısında, bir reaksiyon kabı içerisinde karıştırılarak reaksiyon oluşumu sağlanmış, reaksiyon başlangıcından 10 dakika sonra geliştirilen spektrofotometre hücresi kullanılarak analiz yapılmıştır. Yapılan

analizlerde laboratuvar tipi spektrofotometre kullanılmamıştır. Belirtilen konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltiler kullanılarak 3 set analiz yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen dijital veriler Eş 3.2 kullanılarak absorbans değerlerine dönüştürülmüştür. Gerçekleştirilen 3 set ölçüm sonuçlarında elde edilen veriler Çizelge 4.13. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak 0.001 – 0.5 mg NO₂⁻/L konsantrasyon aralığında yapılan ölçüm sonuçları.

Konsantrasyon (mg NO ₂ ⁻ /L)	Set 1		Set 2		Set 3	
	Dijital veriler	Absorbans	Dijital veriler	Absorbans	Dijital veriler	Absorbans
Blank	739	0	912	0	615	0
0.001	698	0.025	877	0.017	578	0.027
0.025	621	0.076	771	0.073	497	0.093
0.05	541	0.135	595	0.185	389	0.199
0.1	366	0.305	435	0.322	299	0.313
0.2	146	0.704	230	0.598	148	0.619
0.3	72	1.011	108	0.927	76	0.908
0.4	26	1.454	48	1.279	31	1.298
0.5	16	1.665	11	1.919	9	1.835

Çizelge 4.13. 'de sunulan, 3 absorbans setinin aritmetik ortalamaları alınarak tek bir absorbans değerine ulaşılmıştır.

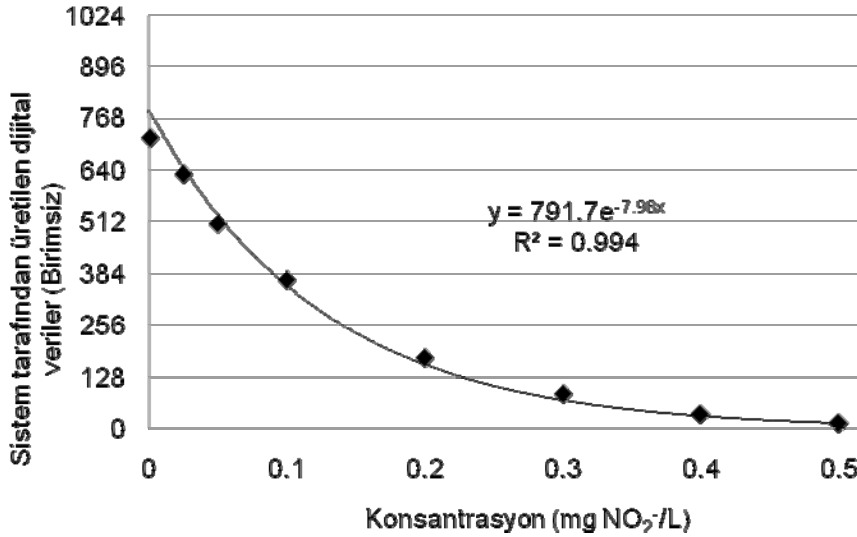


Şekil 4.23. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak elde edilen 0.001 – 0.5 mg NO₂⁻ /L konsantrasyon aralığı, absorbans – konsantrasyon grafiği.

Bu absorbans değerleri ile konsantrasyon miktarlarının grafiği çizilmiştir, şekil 4.23.'de bu konsantrasyon değişiminin ve Eş 3.2 kullanılarak dijital veri – absorbans dđnüşümü yapılarak elde edilen verilerin, 0.001 – 0.5 NO₂⁻/L konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değişim gösterdiği görülmüştür.

şekil 4.23. 'de konsantrasyon – absorbans arasındaki ilişkinin, 0.001 – 0.5 mg NO₂⁻ /L konsantrasyon aralığında doğrusal olarak değişmektedir. Korelasyon katsayısı 0,994 'tür.

şekil 4.24. 'de geliştirilen spektrofotometre kullanılarak üretilen ve 3 kez tekrarlanan dijital verilerin konsantrasyon değerlerine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir.



şekil 4.24. Geliştirilen analiz sisteminin, fotodiyot tarafından üretilen analog verileri kullanarak ürettiği dijital verilerin farklı nitrit konsantrasyonlarına sahip çđzeltilere gđre değişimi.

şekil 4.24. de şekil 4.14. gibi, geliştirilen analiz sisteminin ürettiği, dijital verilerin, konsantrasyon değişimine bağlı olarak, üstel bir fonksiyona uyum gösterdiğini belirtmektedir.

Yapılan çalışmalar süresince geliştirilen spektrofotometre kullanarak ölçülen en düşük nitrit konsantrasyonu 0.001 mg NO₂⁻ /L, en yüksek nitrit konsantrasyonu 0.5 mg NO₂⁻ /L 'dir. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak üretilen verilerin 0.5 mg NO₂⁻ /L konsantrasyon değerinde 16, 11, 9 gibi değerlere kadar azaldığı

görülmektedir. Geliştirilen spektrofotometre kullanılarak sonuç alınabilecek en büyük konsantrasyon değeri yaklaşık 0.5 mgNO₂⁻/L 'dir (Bkz. Çizelge 4.8.).

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin nitrit ölçümlerindeki dedeksiyon limitinin belirlenmesi için, ölçülen en düşük konsantrasyon değeri olan 0,001 mg NO₂⁻/L konsantrasyona sahip 10 çözeltinin analizleri yapılmıştır. Elde edilen dijital veriler ve absorbans değerleri Çizelge 4.14. 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.14. 0,001 mg NO₂⁻/L konsantrasyona sahip 10 çözelti kullanılarak geliştirilen spektrofotometre ile yapılan ölçümler.

Ölçüm Sırası	*Blank değerleri	Dijital veriler	Absorbans
1	783	735	0.027
2	925	877	0.023
3	745	695	0.030
4	787	767	0.011
5	887	842	0.023
6	615	596	0.014
7	625	597	0.020
8	623	595	0.020
9	641	603	0.027
10	621	605	0.011

Çizelge 4.14. 'de sunulan absorbans değerleri; geliştirilen spektrofotometre ile elde edilmiş dijital blank ve ölçüm değerlerinin Eş 3.2 kullanılarak absorbansa dönüştürülmesi ile elde edilmiştir. Çizelgede sunulan absorbans değerlerinin standart sapmaları, Eş 4.1 kullanılarak, 0,007 olarak elde edilmektedir. Eş 4.2 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda MDL değeri 0,019 olarak bulunmuştur. Bu değer, Şekil 4.16. 'da sunulan "Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak elde edilen birinci nitrit kalibrasyon grafiği" kullanılarak konsantrasyon değerine çevirildiğinde 0,007 mg NO₂⁻/L olarak elde edilmektedir. Şekil 4.16. 'da sunulan kalibrasyon eğrisinin kullanılmasının nedeni bu eğrinin, otomatik analiz sisteminin, otomatik kalibrasyon sürecinde elde edilen üç eğri içerisinde en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan eğri olmasıdır (0,999).

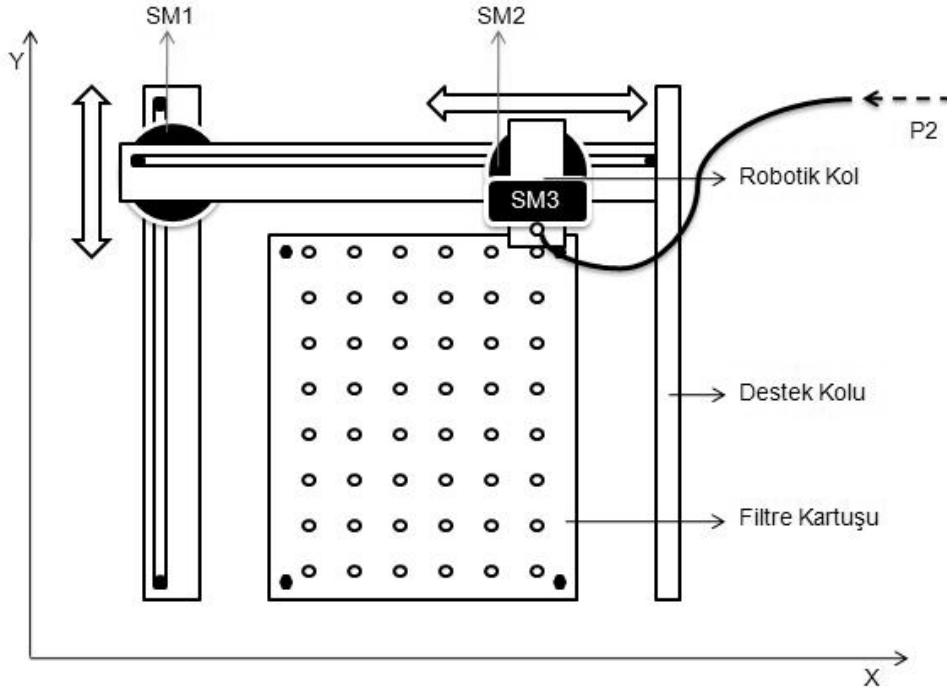
Şekil 4.23. 'de sunulan eğriye göre analizlerde absorbans değerinin 1 'e ulaşacağı konsantrasyon değeri yaklaşık 0,29 mg NO₂⁻/L 'dir. Otomatik analiz sistemi çalıştırılarak üretilen veriler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin

içerisinde en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan eğri Şekil 4.16.'da sunulmuştur (r^2 : 0.999). Şekil 4.16. 'da sunulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak absorbans değerinin 1 'e ulaştığı konsantrasyon miktarı; 0.33 mg NO₂⁻/L olarak belirlenmiştir.

4.3. Otomatik Filtreleme Sistemi

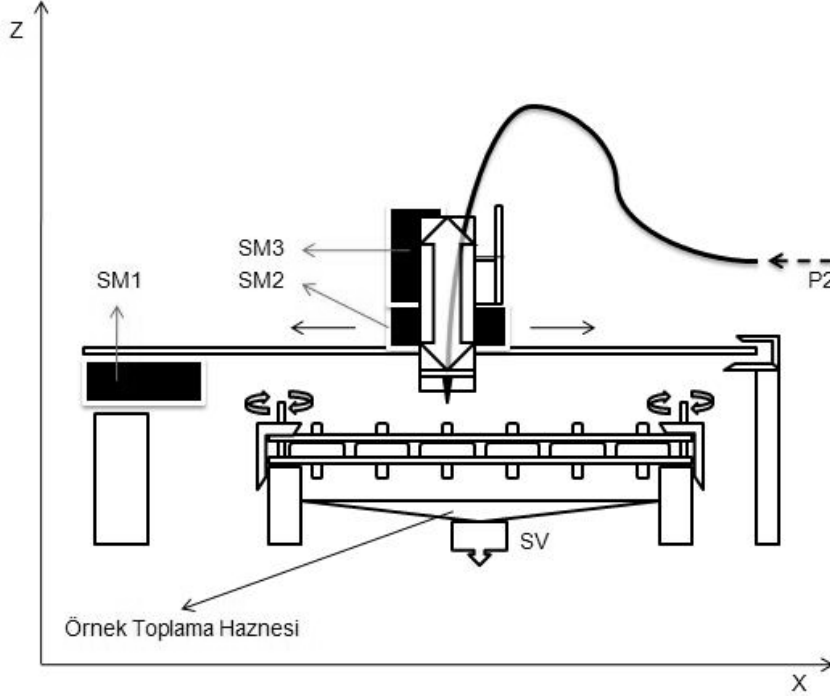
Bu çalışma kapsamında geliştirilen analiz sisteminin, izleme sistemi olarak kullanılması durumunda, analizi yapılacak su örneklerinin, sahada filtrelenmesi gerekecektir. Filtreleme işleminin de otomatik olarak yapılabilmesini sağlamak amacıyla bu tez çalışmasında yeni bir otomatik filtreleme sistemi tasarlanmış ve üretilmiştir.

Geliştirilen filtre sistemi, temel olarak 2 ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; kartezyen koordinat sisteminde (X,Y,Z yönlerinde), ileri ve geri hareket edebilen robotik bir kol ve 48 adet tek kullanımlık 0.45 µm şırınga filtre bulunduran, değiştirilebilir filtre kartuşudur. Filtre sisteminin boyutları; 44 cm, 38 cm, 28cm 'dir. Geliştirilen filtre sisteminin XY eksenli şematik gösterimi Şekil 4.25.'de, XZ eksenli gösterimi ise Şekil 4.26.'de sunulmuştur.



Şekil 4.25. Filtreleme sistemi (Y-Z) koordinatları.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminde, filtreleme için, Millex-HV 0.45 μm aralıklı, hazır filtre kartuşları kullanılmaktadır. Her, Millex-HV 0.45 μm filtre kartuşu bir kere kullanılmaktadır.

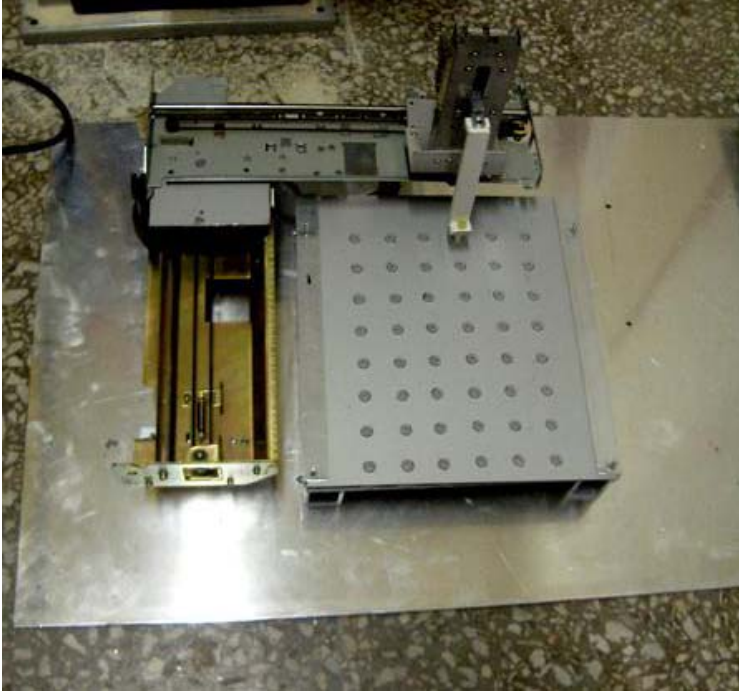


Şekil 4.26. Filtreleme sistemi (X-Z) koordinatları.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin saha şartlarında, otomatik izleme amaçlı kullanımı göz önünde bulundurularak; filtreleme sistemi günde bir analize olanak sağlayacak suyu (maksimum ~250 ml) filtreleyebilecek şekilde tasarlanmıştır. Geliştirilen filtreleme sistemi otomatik analiz amaçlı olarak müdahale gerektirmeden takip eden 48 gün hizmet edebilecektir. Filtreleme sisteminin otomatik analiz sistemi ile birlikte aynı mikroişlemci tarafından kontrolü uygun değildir. Filtreleme sisteminin kontrolü bu çalışmada kullanılan PIC teknolojisi veya herhangi bir mikrodenetleyici teknolojisi kullanılarak otomatik analiz sistemi ile senkronize olarak yapılabilir.

Filtre sisteminde 3 adet step motor (SM) ve bir selenoid valf (SV) kullanılmıştır. 1 Numaralı step motor (SM1) robotik kolun Y ekseninde ileri ve geri hareketini sağlamaktadır. SM2 motoru ise robotik kolun X ekseninde ileri ve geri hareketini sağlamaktadır. SM3 motoru ise robotik kolun en uç kısmında bulunmakta ve sahip olduğu mekanik dişli aksamı sayesinde Z ekseninde yukarı ve aşağı hareket

etmektedir. SM3, filtrelerin içine tam olarak oturabilen plastik bir adaptörün Z ekseninde hareketini sağlamaktadır.



Şekil 4.27. Filtreleme sistemi.

Her bir filtrasyon işlemi sırasında SM3 hareketini tamamladıktan sonra, P2 devreye girerek örneği sıradaki filtreye pompalar. Filtreler bir kez kullanılacağı için herhangi bir temizlik prosedürü tasarlanmamıştır. Filtrelenen örnek, huni şeklindeki toplama haznesine akar ve hunide filtrelenmiş örnek birikmeye başlar. P2 devreden çıkınca toplama hunisinin altındaki selenoid valf (SV) açılır ve analize hazır hale gelen örneğin filtrelenmiş örnek kabına iletimi başlar. Şekil 4.27.'de filtreleme sisteminin fotoğrafı sunulmuştur.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması sonucunda, su ortamlarında çözünmüş olarak bulunan besin tuzlarından; nitrit ve inorganik fosfat analizlerini tamamen otomatik olarak yapabilen, ucuz maliyetli bir otomatik analiz sistemi geliştirilmiştir.

Tez çalışmasının amacı doğrultusunda geliştirilen analiz sisteminin kalibrasyonları tamamlanmıştır. Kalibrasyon sonuçları elektronik kontrol devresinde bulunan EEPROM kullanılarak kayıt altına alınmıştır.

Geliştirilen sistem laboratuvar kullanımlarına hazır durumdadır. Yapılacak laboratuvar çalışmalarında, manuel olarak filtrelenmiş örneklerin inorganik fosfat ve nitrit miktarlarının belirlenmesinde, kullanılabilecektir.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi sahip olduğu, 5.3 cm ışık yolu uzunluğundaki spektrofotometre hücresi sayesinde düşük konsantrasyon değerlerinde, nitrit ve inorganik fosfat içeren sularda hassas analizler yapabilmektedir. Sistemin analizlerini yapabileceği inorganik fosfat konsantrasyon aralığı, 0,005 – 0,2 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ 'dir. Nitrit için ise bu aralık 0,007 – 0,2 mg NO_2^-/L 'dir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin nitrit ve inorganik fosfat parametrelerinin düşük seviyelerde olduğu yüzey suları, yeraltı suları, deniz suları, vb. örneklerin analizlerinde kullanılabilecektir.

Geliştirilen sistem, on-line izleme sistemi olarak da kullanılabilecek şekilde tasarlanmış ve üretilmiştir. Sistemin otomatik izleme sistemi olarak kullanılması için, elektronik kontrol devresi ve mikroişlemcinin kullandığı yazılımlarda değişiklik yapılması gerekmektedir.

Sistemin analizlerde kullandığı reaktif çözeltiler, sistem içerisine yerleştirilmiş cam kaplarda muhafaza edilmektedir. Kullanılan reaktif çözeltiler 4°C 'de ve karanlıkta saklanmaları durumunda en az bir ay raf ömrüne sahiptirler.

Geliştirilen otomatik filtreleme sistemi, arka arkaya 48 su örneğini filtreleyebilecek şekilde tasarlanmıştır. Sistemin otomatik izleme sistemi olarak kullanılması durumunda; tercihi olarak nitrit ve inorganik fosfat analizlerinin günde birer kere

yapılabilir. Bu durumda; geliştirilen filtreleme sistemi 48 gün süresince filtrelenmiş örnek sağlayabilecektir.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi, saha şartlarında, günde birer nitrit ve inorganik fosfat analizi yaparak, bir ay süre ile insan müdahalesi gerektirmeden çalışacak şekilde geliştirilmiştir.

Geliştirilen otomatik analiz sistemi her bir parametrenin analizini yaklaşık 12 dakikada tamamlamaktadır.

Çizelge 5.1. Üretim Maliyeti

Malzeme	Fiyat	Kullanılan (adet)	Toplam Fiyat (YTL)
Selenoid Valf	20 YTL	8	160
Genel Cam malzeme	350 YTL	1	350
Dekota	5 YTL	1	5
BPW-34 Fotodiyot	1.5 YTL	2	3
GNFH01TS LED	1,33 EUR	1	2.3
LED890-03AU LED	1,56 EUR	1	2.7
Elektrik Kutusu	150 YTL	1	150
Alüminyum Malzeme	20 YTL	1	20
Elektronik kontrol devresi, kablolar, vb.	50 YTL	1	50
Adım Motor	15 YTL	1	15
Diğer	-	-	100
Genel Toplam	-	-	858

Geliştirilen sistemin üretim maliyeti bileşenleri Çizelge 5.1. 'de sunulmuştur. Geliştirilen otomatik analiz sistemin üretim maliyeti yaklaşık 858 YTL'dir.

Piyasada çözünmüş besin tuzlarının otomatik analizini yapabilen, çeşitli sistemler vardır. Geliştirilen otomatik analiz sistemi ile benzerlik gösteren sistemlerin fiyatı 15.000 USD civarındadır (EPA, 2005). Geliştirilen sistem, maliyet olarak benzeri sistemlerle karşılaştırıldığında çok daha ucuza mal edildiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Otomatik analiz sistemleri, gelişmiş ülkeler tarafından yapılan çevresel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Geliştirilen sistemde temel alınan teknolojinin; üretim maliyeti düşüktür ve üretimde kullanılan malzemeler ülkemiz

genelinde kolay ulaşılabilir. Bu nedenlerden ötürü yapılan bu tez çalışmasının en önemli sonucunun; ileride ölkemizde yapılacak çalışmalarda yol gösterici olabilme ihtimalinin bulunmasıdır.

6. ÖNERİLER

Tezin amacı doğrultusunda tasarlanan otomatik ölçüm sistemi sorunsuz olarak çalışmaktadır. Sistem laboratuvar ortamında kullanıma hazırdır. Geliştirilen otomatik analiz sistemi kullanılarak ölçülecek örnekler içerisinde bulunabilecek nitrit veya inorganik fosfat konsantrasyonlarının 0.2 mg/L değerini aşması durumunda, örnekler seyretime işleminin uygulanması önerilmektedir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminde, ölçülebilir kirlilik üst limit aşımını belirleyecek bir düzenleme bulunmamaktadır, bu nedenle sistemin izleme amaçlı kullanılacağı su ortamından alınan örneklerin, laboratuvar ortamında ön analizlerinin yapılması gerekmektedir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin izleme amaçlı olarak, yüksek (> 0.2 mg/L) nitrit ve inorganik fosfat konsantrasyonlarına sahip su ortamlarında kullanılması durumunda seyretime işlemi yerine sistemde bulunan 5.3 cm ışık yollu spektrofotometre hücresinin, 0.5 veya 1 cm uzunluktaki yeni bir spektrofotometre hücresi ile değiştirilmesi önerilmektedir. Unutulmamalıdır ki Lambert – Beer yasası gereğince elde edilecek analiz sonuçlarını (absorbans değerleri) sadece ışık yolu uzunluğu ve örnek içerisindeki ölçümü yapılacak parametrenin konsantrasyonu belirlemektedir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin, sistem kontrolünü sağlayan elektronik kontrol devresi üzerinde yapılacak bir dizi düzenlemenin ardından otomatik izleme sistemi olarak kullanılması mümkündür. Piyasada elektronik kontrol devresine eklenebilecek ve çeşitli yollarla veri transferine olanak sağlayan, veri transfer üniteleri bulunmaktadır. Elde edilen verilerin e-posta yolu ile transferi bile ucuz maliyetlerle sağlanabilir.

Otomatik analiz sisteminde 3 farklı reaktif çözelti kullanılmaktadır. Bu reaktif çözeltilerden; askorbik asit ve amonyum molibdat içeren karışık çözeltiler inorganik fosfat analizlerinde kullanılmaktadır. Diğer çözelti ise nitrit analizlerinde kullanılan; karışık NED ve sülfanilamid çözeltisidir. Bu üç çözeltide 4°C 'de ışık almadan muhafaza edilmeleri durumunda en az 1 ay raf ömrüne sahiptirler (Grasshoff et al., 1983). Bu tez çalışması sırasında 15.10.2006 tarihinde hazırlanan karışık NED ve sülfanilamid içeren reaktif çözelti, 14.12.2006 tarihine kadar buz dolabında

saklanmıştır. Çözelti dolaptan çıkarılmış oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiş ve nitrit içeren çözeltiye eklendiğinde beklenen menekşe renginin oluşumuna neden olduğu gözlemlenmiştir. İnorganik fosfat analizlerinde kullanılan askorbik asit ve karışık çözeltiler 26.06.2007 tarihinde hazırlanmış, buzdolabında, ışık almadan 21.07.2007 tarihine kadar muhafaza edilmiştir. Çözeltiler dolaptan çıkartılmış, oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiş ve inorganik fosfat içeren bir çözeltiye eklendiklerinde beklendiği gibi reaksiyonunun gerçekleştiği; reaksiyon sonucu mavi rengin olduğu gözlemlenmiştir.

Geliştirilen otomatik analiz sisteminin, otomatik izleme sistemi olarak kullanılması durumunda, örnek alımı için peristaltik bir pompa kullanılabilir. Bu pompanın bir ucu su yüzeyine bir ucuda otomatik filtreleme sistemine bağlanarak, alınan örneğin filtre sistemine iletilmesi sağlanabilir.

6.1. Otomatik Analiz Sistemi İle İlgili Öneriler

Otomatik analiz sisteminde, nitrit analizleri için 523 nm dalgaboyunda ışık üreten bir LED kullanılmaktadır. Piyasadan temin edilecek 540 veya 543 nm dalgaboyunda ışık üreten monokromatik bir LED kullanılması ile çözeltiler içerisindeki absorblanmanın daha yüksek seviyede olacağı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 4.4.).

Geliştirilen otomatik analiz/izleme sisteminin saha koşullarında kullanımı durumunda, reaktif çözeltilerin raf ömürlerinin sağlıklı olarak bir aya kadar uzatılabilmesi için, sisteme bir soğutma ünitesinin eklenmesi ve sistem içerisindeki sıcaklığın 4°C'de sabit tutulması gerekmektedir (Grasshoff et al., 1983).

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmaların tamamı oda sıcaklığında (18°C) yapılmıştır. Soğutma ünitesinin sisteme eklenmesi durumunda, çözeltilerin örneklerle reaksiyonlarının sağlıklı olarak elde edilmesi için çözeltilerin oda sıcaklığında ulaştıktan sonra analizlerde kullanılmasının gerekliliği unutulmamalı ve soğutma sistemi tasarlanırken bu durum göz önünde bulundurulmalıdır.

Geliştirilen analiz sisteminin izleme amaçlı kullanılması durumunda önerilen analiz süreçleri aşağıda tanımlanmıştır.

Analizi yapılacak su örneği 100 ml su örneği, bu filtrelenmiş örneğin ise 100 ml'si analiz amaçlı kullanılmaktadır. Geri kalan 100 ml filtrelenmiş örnek ise her bir analiz öncesi temizlik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Temizlik prosedürü, peristaltik pompa (PP) ile sisteme örnekleme suyunun alınmasından başlayarak, (D) kabına iletilmesine kadar olan ve yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan prosedürün her bir analiz öncesi tekrarlanması ile yapılmaktadır. Bu prosedüre ek olarak filtrelenmiş örnek suyunun (D) kabına ulaşmasının ardından karıştırıcı step motorun (SM) çalışması ile hücre içi temizlik sağlanmaktadır.

Önerilen nitrit analiz süreci aşağıda sunulmuştur;

Nitrit analizi için gerekli olan iki çözeltinin karışımını bulunduran (R1) çözelti kabının altında bulunan (SV3) selenoid valfi açılır ve kimyasal akışa başlar. Yerçekimsel kimyasal alım kabı (F), her seferinde aynı miktarda (2ml) kimyasal çözelti alımını sağlamak üzere tasarlanmış bir kaptır. (SV3)'ün açılması ile (R1) kabında bulunan çözelti akışa başlar ve (F) kimyasal alım kabına ulaşır, kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından (C) taşma kabına akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal göndermekte ve eş zamanlı olarak (SV3) kapatılmaktadır. Böylece (R1) kabından (F) kabına akış sonlanır, (C) taşma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltılır ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınmış olan, 100 ml örnek bulunan (D) ölçüm hücresine boşaltılır. Bu işlemin iki kere tekrarlanması ile (D) ölçüm hücresi içerisinde bulunan 100 ml filtrelenmiş örnek üzerine (R1) kabından gelen 4 ml çözelti alınmış olmaktadır. Bir süre sonra (D) ölçüm hücresi içerisindeki örnek ve kimyasalın karışmasını sağlayan step motor (SM) devreye girer ve karışım sağlanır ve (SM) devreden çıkar. 10 dakikalık reaksiyon süresi ardından 540 nm dalga boyunda monokromatik ışık üreten LED ve fotodiyot devreye girer ve ölçüm sonuçlanır. Spektrofotometrik ölçüm hücresinin (D) altında bulunan (SV5) valfi açılır ve hücre boşaltılır. Her bir nitrit analizi için yukarıdaki prosedür tekrar edilir. Geliştirilen otomatik analiz sisteminin akım şeması Şekil 3. 8.'de sunulmuştur.

Önerilen inorganik fosfat analiz süreci;

İnorganik fosfat analizi için cihaz içerisinde iki adet çözelti kabı bulunur. Bunlardan ilki (R2) asidik askorbik asit kabı, diğeri ise amonyum molibdat çözeltisi içeren (R3) kabıdır.

100 ml Filtrelenmiş örneğin (B) örnek kabından, (D) ölçüm hücreğine akışının ardından inorganik fosfat analiz prosedürü başlamaktadır. (R2) kabı altında bulunan (SV6) valfi açılmakta ve (R2)'den (F) yerçekimsel kimyasal alım kabına akış başlamaktadır. Kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından (C) taşma kabına akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal gönderilmekte ve eş zamanlı olarak (SV6) kapatılmaktadır. Daha sonrasında (R2) kabından (F) kabına akış sonlanmaktadır. (C) taşma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltmakta ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınmış olan, 100 ml örnek bulunan (D) ölçüm hücreğine boşaltılmaktadır. (R3) kabı altında bulunan (SV7) valfi açılmakta ve (R3)'den (F) yerçekimsel kimyasal alım kabına akış başlamaktadır.

Kaba gelen kimyasalın miktarı 2 ml'yi geçtiği anda (F) kabından (C) taşma kabına akış olmakta ve yeterli miktarda kimyasal (C) kabına ulaştığında buradaki sensörü uyararak mikrokontrolöre sinyal göndermekte ve eş zamanlı olarak (SV6) kapatılmaktadır. (R3) kabından (F) kabına akış sonlanmaktadır. (C) taşma kabındaki kimyasal (SV2) açılarak boşaltılmakta ve (F) kabının altında yer alan (SV4) açılarak bu kaptaki 2 ml çözelti, içinde daha önce (B) örnek kabından alınan 100 ml ve (R2) kabından alınan 2 ml asidik askorbik asit çözeltisi bulunan (D) ölçüm hücreğine eklenmektedir. Bir süre sonra (D) ölçüm hücresi içerisindeki örnek ve kimyasal çözeltilerin karışmasını sağlayan step motor (SM) devreye girmekte ve böylece karışım sağlanarak (SM) devreden çıkmaktadır. 10 dakika reaksiyon süresi sonrasında 880 nm dalgaboyunda monokromatik ışık üreten LED ve fotodiyot devreye girmekte ve böylece ölçüm gerçekleştirilmiş olmaktadır. Spektrofotometrik ölçüm hücresinin (D) altında bulunan (SV4) valfi açılır ve hücre boşaltılır. Her bir inorganik fosfat analizi için yukarıdaki süreç tekrar edilir.

6.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile İlgili Öneriler

Su ortamlarında kirliliğe neden olan bir diğer azotlu bileşik de; nitrattır. Bu tez çalışması sırasında geliştirilen analiz sisteminin, nitrat analizlerini de yapabilmesi

için çalışmalar yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmaların, ileride yapılabilir çalışmalarda yol gösterici olabilecek nitelikte olduğu düşünülmektedir.

Standart metodlar komitesi (SMC) tarafından nitrat analiz yöntemlerinden; 4500-NO₃⁻ E: kadmiyum indirgeme metodu ve 4500-NO₃⁻ B: ultraviyole nitrat analiz metodları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (SM 4500-NO₃⁻, 2000).

6.2.1. Kadmiyum indirgeme metodu

Yapılan çalışmalarda kadmiyum indirgeme metodunun geliştirilen otomatik analiz yönteminde kullanıma uygun olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedenleri;

- Yöntemin düşük seviyelerde nitrat içeren suların kullanılması halinde; indirgeme kolonunun kullanım ömrünün 1 hafta olması,
- Kullanım mr dolan indirgeme kolonunda; reaktivasyon işlemi uygulanması veya kolon dolgusunun değiştirilmesi gerekmektedir,
- Yöntemde kullanılan çok sayıdaki çözeltinin, mevcut teknoloji ile kontrollerinin zorluğudur.

6.2.2. Ultraviyole nitrat analiz yöntemi

Yapılan alışmalar sonucunda; ultraviyole nitrat analiz yönteminin geliştirilen otomatik analiz sistemi veya benzeri herhangi bir teknoloji kullanılarak yapılacak yeni bir çalışmada kullanılması önerilmektedir. Bunun nedenleri;

- Yöntem nitrat konsantrasyonlarını spektrofotometrik olarak belirlenmesini sağlar,
- Analiz sırasında reaktif olarak sadece HCl kullanılmaktadır,
- Mevcut teknolojiye adaptasyonu çok kolaydır.

Yöntemin uygulama süreci kısaca aşağıda sunulmuştur;

Çözünmüş organik maddeler, nitrit, altı değerli krom ve yüzey aktif maddeler bu metotla yapılan analizler sırasında girişim yaparak analiz sonuçlarını etkilemektedirler. Girişimin derecesi organik maddenin yapısına ve konsantrasyonuna bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Çözünmüş organik

maddeler 275 nm'de de absorbands gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Nitrat ise 275 nm'de absorbands göstermemektedir. Numunenin filtrelenmesi ile askıda katı maddelerden kaynaklanan hatalar önlenabilir. Numunenin 1 N HCl ile asidifikasyonu hidroksit ve 1000 mg CaCO₃/L'ye kadar karbonat girişimini engellemektedir.

Kullanılan kimyasal maddeler;

Nitrat içermeyen distile su.

Stok nitrat çözeltisi; KNO₃ 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulur. 0,7218 g susuz potasyum nitrat distile suda çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. 1 ml = 100 µg NO₃⁻ N. 2 ml CHCl₃ eklenerek saklanabilir. Bu çözelti en az 6 ay kararlılığını muhafaza eder.

Orta nitrat çözeltisi; 100 ml stok nitrat çözeltisi distile su ile 1000 ml'ye seyreltilir. 1,0 ml = 10,0 µg NO₃⁻ N. 2 ml CHCl₃ eklenerek saklanabilir. Bu çözelti en az 6 ay kararlılığını muhafaza eder.

Hidroklorik asit çözeltisi; HCl, 1N.

Analiz yöntemi;

1. *Numunenin Hazırlanması*: 50 ml berrak numuneye (eğer gerekli ise filtre edilmeli) 1 ml HCl çözeltisi eklenir ve iyice karıştırılır.

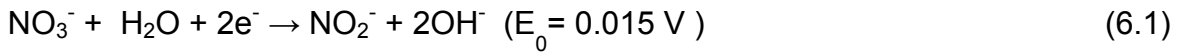
2. *Standart Eğrinin Hazırlanması*: Orta nitrat çözeltisinden 0-7 mg NO₃⁻ -N içeren kalibrasyon standartları hazırlanır. Orta nitrat çözeltisinden 0; 1.0 ; 2.0; 4.0; 7.0 ;.... 35.0 ml hacimlerinde alınıp 50 ml'ye seyreltilerek kalibrasyon için standartlar hazırlanmış olur. Numuneye uygulanan işlemlerin aynısı standartlara da uygulanır.

3. *Spektrofotometrik Ölçüm*: Distile su şahit numunesine göre UV spektrofotometre 0 absorbandsa veya %100 geçirgenliğe ayarlanır. 220 nm dalga boyunda nitrat standartları okunur, kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Kalibrasyon eğrisi yardımı ile örneğin nitrat konsantrasyonu bulunur.

6.2.3. Hidroliz ile nitrat indirgenmesi

Bu çalışmaların dışında nitratın nitrite indirgemisini sağlamak için, literatürde bulunmayan yeni bir çalışma yapılmıştır. Nitratın nitrite indirgenmesini sağlamak hidrolizden faydalanılmıştır. Yapılan bu çalışmanın başlı başına bir araştırma konusu olduğu düşünülmektedir. Sadece bu konuyu içeren yeni bir çalışma yapılması önerilmektedir. Yapılan çalışmalarda aşağıda kısaca söz edilmiştir.

En sık uygulanan ve en hassas nitrat tayin yöntemi, nitratı nitrite indirgeyerek daha sonra azo (menekşe) rengin oluşumunun sağlanması ve oluşan rengin spektrofotometrik analizi esasına dayanır (Grasshoff et al., 1983).



Nitratın nitrite indirgenmesi temel olarak Eş. 6.1.'de görüldüğü gibi, bir nitrat (NO_3^-) molekülünden, 1 oksijen atomunun kopmasıyla, nitratın bir oksijenini kaybederek bir (NO_2^-) nitrit molekülüne dönüşmesidir.

Deneysel düzeneğinin hazırlanması ve çalışma prensibi;

Deney düzeneği olarak, farklı akım ve voltajlarda akım üretebilen bir güç kaynağı, cam beher, elektrot olarak ise; bakır, nikel, alüminyum ve demir metal çubuklar kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan kimyasal çözeltiler; *sulphanilamide* ve *N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride* içeren karışık çözelti, nitrit standart çözeltisi, nitrat standart çözeltisi, amonyum klorid tampon çözeltisi ve sülfürik asit.

İlk olarak cam beherin içerisine bir miktar nitrat standart çözeltisi konulup, elektrot olarak bakır ve nikel teller kullanılmıştır. Bakır anot (+), nikel katot (-) kutuplara bağlanmış ve bir cam beher içerisine konulan çözelti içerisine daldırılmıştır. 30 V değerinde gerilim uygulanmış ve yaklaşık 0.2 A'lık bir akım oluştuğu görülmüştür. İşleme başladıktan bir süre sonra çözelti içerisinden geçen akım durdurulmuş ve bir miktar *sulphanilamide* ve *N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride* içeren karışık çözelti eklenmiştir. Düşük seviyede bir renk oluşumu gözlenmiş, bir süre sonra nikel elektrot civarında renk konsantrasyonun arttığı görülmüştür.

Bakır ve nikel teller kullanılarak çok sayıda deneme yapılmıştır. En iyi sonuçlar demir ve alüminyum çubuklar kullanılarak yapılan denemeler neticesinde elde edilmiştir. Alüminyum çubuk anot (+), demir çubuk katot (-) kutuplara bağlanmıştır. Hidroliz sonrası kimyasalların çözeltiye eklenmesi ile elde edilen renk konsantrasyonunun daha önceki demelere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Renk konsantrasyonundaki artışın sebebi indirgeme işleminin daha iyi bir verimle gerçekleşerek, çözelti içerisindeki nitrat moleküllerinin büyük bir çoğunluğunun nitrite dönüşmesidir.

Yöntemin geliştirilerek otomatik analiz sistemine adapte edilmesi durumunda; anota bağlı bulunacak metal analizler süresince tükenecek ve yenilenmesi gerekecektir. Ayrıca analizlerde kullanılan çözeltilerin de yenilenmesi gerekmektedir. Kadmiyum indirgeme yönteminin uygulanması durumunda; sadece analizlerde kullanılması gereken kadmiyum dolgu maddesinin yenilenmesi için bile daha yüksek bir bütçeye gereksinim vardır, hidroliz indirgeme yönteminin geliştirildikten sonra, işleteme maliyetinin daha düşük olacağı açıktır. Bu durum, yöntemin otomatik analiz ile ilgili çalışmalar için üzerinde durulabilecek bir çalışma konusu oluşturduğu sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akın, B., 2002, Ardışık Kesikli Reaktör Süsteminde Aşırı Biyolojik Fosfor Gideriminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü
- Akkurt F., Alıcılar A., Şendil O., 2002, Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 17, No 4, 83-91.
- Altınışik, M., Yayınlarım, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/yayinlistem.htm>
- Arıcı, H., 2001, İstatistik, Yöntemler ve Uygulamalar, Gözden geçirilmiş 13. Baskı, Meteksan A.Ş., Ankara
- Bağla, D., 2004, Sızıntı Sularının Ardışık Kesikli Bir Reaktörle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü.
- Barnard, J.L., 1973, Biological Denitrification, Journ. Wat. Pol. Con. Fed., 72, 705 – 709
- Bayar, B., 1987, Deterjanlardan kaynaklanan çevre sağlığı problemleri, Çevre ve İnsan, Ankara, Sayı 3.
- Bhargava, D.S., Sheldarkar, S.B., 1993, Use Of TNSAC in phosphate adsorption studies and relationship, literature, experimental methodology, justification and effects of process variables, Water Research, 27, 2, 303-312.
- BPW34, Fotodiyot, <http://www.ucm.es/info/electron/laboratorio/componentes/81521.pdf>
- Curi, K., Kocasoy, G., 1987, Alıcı ortamda mücade edilen deterjan konsantrasyonuna genel bir bakış, Çevre ve İnsan, Ankara, 2, Sayı 3.
- Dahab, F.M., (1992), Nitrate Treatment Methods An Overview, NATO ASI Series, G, 30, 289-405
- Dekota, Ertar Reklam, http://www.ertareklam.com.tr/pvc_levha.html
- EPA, 1997, Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual United States Environmental Protection Agency Office of Water 4503F EPA, 841-B-97-003, <http://www.epa.gov/volunteer/stream/vms56.html>
- EPA, 2003, National Primary Drinking Water Regulations, EPA 816-F-03-016, June 2003
- EPA, 2005, Technologies and Techniques for Early Warning Systems to Monitor and Evaluate Drinking Water Quality: A State-of-the-Art Review, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and

Technology, Health and Ecological Criteria Division,
[http://www.mosselmonitor.nl/downloads/reportEWS120105 .pdf](http://www.mosselmonitor.nl/downloads/reportEWS120105.pdf)

Fair, G.M., Geyer, J.C., Okun, D.A., 1971, Elements of Water Supply and Wastewater Disposal, Second Edition, ABD.

GNFH01TS, <http://www.led-supply.com/RF-GNFH01TS.pdf>

Grasshoff, K., Ehnhardt, M., Kremling, K., 1983, Methods of Seawater Analysis, Second, Revised and Extended Edition, Nurneberg, Germany, 419p.

Gündüz, T., 2004, Enstrümental Analiz, Gazi Kitapevi, 74 – 123 s.

Hammer, M.J., 1986 Water and Wastewater Technology, Second Edition, John Wiley&Sons, England.

Horan, H.J., 1990, Biological Wastewater Treatment Systems: theory and operation, John Wiley&Sons, England, 310p

International Fertilizer Industry Association, 2007, Medium-Term Outlook for Global Fertilizer Demand, Supply and Trade 2007 – 2011, Summary Report, 75th IFA Annual Conference, Istanbul, Turkey, 21-23 May 2007

Karagözoğlu, B., Altın, A., Altın, S., 1998, Sularda bulunan nitratın kaynakları, insan sağlığına etkileri ve arıtma yöntemleri, I. Atıksu Sempozyumu, Bildiri Kitabı, Kayseri, s.50-56

Liman, B.C., 1998, Atık Sulardan Kaynaklanan Çevre Sorunları, 1. Atıksu Sempozyumu, Bildiri Kitabı, 1-4, Kayseri.

McBean, E. A., Rovers, F. A., 1998, Statistical Procedures For Analysis Of Environmental Monitoring Data & Risk Assessment, Prentice Hall PTR Environmental Management & Engineering Series, Vol 3, pp. 21 – 25, 222 – 229.

Metcalf and Eddy, 2004, Wastewater Treatment, Disposal and Reuse, Mc Graw Hill Publishing.

Murphy, S., 2000, General Information on Nitrogen, <http://bcn.boulder.co.us/basin/data/COBWQ/info/NH3.html>

Muslu, Y., 1985, Su Temini ve Çevre Sağlığı, İTÜ, sayı 1302, cilt II, İstanbul, 790s.

Onacak, T., 2006, Yerçekimsel Akış, Seviye Sensör Kontrollü Otomatik Spektrofotometre Sistemi, Instrumentation Science & Technology, 2006, vol. 34, no3, pp. 347-357

Onacak, T., Sıvı örnekleme sitemi, Türk Patent Enstitüsü, (Başvuru hazırlık aşamasında)

- Pamukçu, N., 1987, Fosfatlar ve çevreye etkileri, Çevre ve İnsan, 2, 3, Ankara.
- PotashCorp, 2007, PotashCorp Phosphate Overview 2007, http://www.potashcorp.com/media/pdf/investor_relations/industry_overview/2007/POT_Overview07_Phosphate.pdf
- Samsunlu, A., 1987, Kullanılmış Suların Arıtılması, Dokuz Eylül Üni. Müh. Mimarlık Fak. Yayınları, Mm/ÇEV 106, İzmir.
- Sarıoğlu M. 2001, Amonyak giderimi için atıksu arıtma tesislerinin iyileştirilmesi seçeneklerinin karşılaştırılması, Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Bülteni Sayı:6
- SM 4500-NO₂⁻, 2000, Nitrogen (Nitrite), Approved by Standard Methods Committee, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- SM 4500-NO₃⁻, 2000, Nitrogen (Nitrate), Approved by Standard Methods Committee, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- SM 4500-P E, 2000, Ascorbic Acid Method, Approved by Standard Methods Committee, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- SM 4500-P, 2000, Phosphorus, Approved by Standard Methods Committee, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Şengül F., Müezzinoğlu A., Kasım 1997, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:228, İzmir
- Samsunlu, A., 1999, Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, Çevre Mühendisliği Kimyası, 4. Baskı, İstanbul.
- Skoog, D. A., Donald, M. W., Holler, F. J., 1996, Analitik Kimya Temelleri, (çev: Prof. Dr. O. Yavuz Ataman, Prof. Dr. M. Tefik Orbey, Prof. Dr. Esmâ Kılıç, Prof. Dr. A. Osman Solak, Doç. Dr. Ziya Kılıç, Prof. Dr. A. Rehber Türker, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hazma Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 303 – 305 s.
- Snoeyink, L.V., Jenkins, D., 1980, Water Chemistry, ed: Wiley J., United States of America, 463p.
- Tekin, N., 2003, Measurement of the Spectroscopic Properties of Benzoic Acid – Solvent Systems by UV – Spectrophotometry, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5,2, 55 – 64.

- The Council of European Union, 1998, Official Journal of the European Communities, Council Directive 98/83/EC, on the quality of water intended for human consumption, 3 November 1998.
- TS 266, 2005, Türk Standartları Enstitüsü, Sular - İnsani tüketim amaçlı sular, 29.4.2005.
- Tuğrul, S., Dumlu, D., Baştürk, Ö., İlhan, R., Balkaş, T., 1984, Van Gölü Özümleme Kapasitesinin Saptanması ve Evsel Nitelikli Atıksu Arıtımı ve Deşarjı Optimizasyonu, Sonuç Raporu, TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Yayın No: 145, Gebze, Kocaeli.
- Tuner Designs, 2006, S-0075 Rev.1, Absorbance, <http://www.turnerdesigns.com/t2/doc/appnotes/S-0075.pdf>, 08/06.
- Usanmaz, 1991, Quantitative Analytical Chemistry, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1991, 535p.
- Wiesmann, U., 1994, Biological nitrogen removal from wastewater, Adv. In Bioch. Eng./Biotech., Ed. By A. Fiechter, 51, 113-155
- Yavuz, H., Çelebi S.S., 1995, Atıksularda nitrifikasyon-denitrifikasyon, Çevre Bilimleri Dergisi, 2. Sayı, 49-57.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J.N., Perry, R., 1988, The removal of phosphorus during wastewater treatment: A Review, Environment Pollution, 49, 183-233.

EK 1. Mikrodenetleyici Programı

Device 16F877

DelayMS 1000

'LCD Tanımlamaları

LCD_DTPIN PORTA.0

LCD_ENPIN PORTB.3

LCD_RSPIN PORTA.4

'ADC tanımlamaları

ADIN_RES 10

ADIN_TAD FRC

ADIN_STIME 100

'EEPROM Tanımlamaları

SDA_PIN PORTD.3

SCL_PIN PORTC.4

'RTC Tanımlamaları

Symbol CLK	= PORTD.2
Symbol DTA	= PORTC.5
Symbol RST	= PORTC.6

Dim DIZIN	As Byte
Dim GEC	As Byte
Dim ZAMVERI [6]	As Byte
Dim SAN	As ZAMVERI#0
Dim DAK	As ZAMVERI#1
Dim SAAT	As ZAMVERI#2
Dim TAR	As ZAMVERI#3
Dim AY	As ZAMVERI#4
Dim YIL	As ZAMVERI#5

Dim tus **As Byte**
Dim i **As Word**
Dim epad **As Word**
Dim hamson **As Word**
Dim Toplam **As DWord**
Dim Sonuc1 **As Word**
Dim OKU_NUM **As Word**

TRISA.0 = 1

ADCON1 = %10000010

dongu:

DelayMS 250

GoSub Saat_OKU

Print At 1,1, **HEX2** TAR,":",**HEX2** SAAT,":",**HEX2** DAK,":",**HEX2** SAN

Print At 2,1, "A=ANALIZ C=SONUC"

Button PORTE.2, 1, 255, 250, tus, 1, analiz

Button PORTB.4, 1, 255, 250, tus, 1, LCD_OKU

GoTo dongu

analiz:

Cls
Print At 1,1, "Numune Alınıyor"
High PORTD.5
DelayMS 30000
Low PORTD.5

DelayMS 10000

High PORTD.6
DelayMS 20000
Low PORTD.6

Real:

Cls
Print At 1,1, "REAGENT"
Print At 2,1, "ALINIYOR"

High PORTB.2
DelayMS 1200
Low PORTB.2

DelayMS 5000

High PORTD.4
DelayMS 5000
Low PORTD.4

DelayMS 5000

High PORTB.2
DelayMS 1200
Low PORTB.2

DelayMS 5000

High PORTD.4
DelayMS 5000
Low PORTD.4

DelayMS 5000

High PORTD.0
Cls
Print At 1,1, "Motor Karistirma"
DelayMS 30000
Low PORTD.0

Olcum:

Cls
High PORTC.2
Cls
Print At 1,1, "Bekleme"

DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000

DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000
DelayMS 60000

epad=1000
For i=1 To 100
Print At 1,1, "Olcum Aliniyor"
Print At 2,1, DEC3 i, ". Olc= ", DEC4 hamson
hamson = **ADIn 5**
BusOut \$A0,epad,[hamson]
DelayMS 50
epad=epad+2
Next

Low PORTC.2

Cls
epad=1000
Toplam=0

For i=1 To 100
Print At 1,1, "1 top ", DEC6 Toplam
Print At 2,1, DEC3 i, ". Olc= ", DEC4 hamson
BusIn \$A1,epad, [hamson]
DelayMS 10

Toplam = Toplam + hamson
epad=epad+2
Next

Sonuc1=Toplam/100
Cls
Print At 1,1, "Ortalama"
Print At 2,1, Dec Sonuc1

DelayMS 1000
BusIn \$A1,900, [epad]
DelayMS 50
GoSub Saat_OKU
BusOut \$A0,epad,[AY,TAR,SAAT,DAK,Sonuc1]
DelayMS 50
epad=epad+6
BusOut \$A0,900,[epad]
DelayMS 50
Toplam=0
High PORTC.7
Cls
Print At 1,1, "Hucre Bosaliyor"
DelayMS 20000
Low PORTC.7
Cls

GoTo dongu

LCD_OKU:
BusIn \$A1,900, [epad]
DelayMS 500
Cls

LCD_OKU1:

Print At 1,1, "A=CikC=Oku ",**DEC4** Sonuc1

Print At 2,1, **DEC2** OKU_NUM, "=",**HEX2** AY,".",**HEX2** TAR,".",**HEX2** SAAT,".",**HEX2** DAK

Button PORTE.2, 1, 255, 250, tus, 1, ara1

Button PORTB.4, 1, 255, 250, tus, 1, LCD_OKU_ARA

DelayMS 50

GoTo LCD_OKU1

ara1:

Cls

GoTo dongu

LCD_OKU_ARA:

Cls

epad=epad-1

OKU_NUM=epad/6

epad=epad-5

BusIn \$A1,epad, [AY,TAR,SAAT,DAK,Sonuc1]

DelayMS 500

Cls

GoTo LCD_OKU1

EK 2. Geliştirilen İlk Deneysel Analiz Sistemi

