

3. ATMOSFERDE GAZ VE PARTİKÜL MADDE TAYİNİ

DENEY NO: 3

Genel Bilgiler

Genel olarak ülkemizde ölçümü yaygın olarak yapılan hava kirleticilerinden en önemli iki tanesi kükürt dioksit gazı ve partikül maddedir. Şehir atmosferinde kükürt dioksit (SO₂) in en önemli kaynağı kükürt içeren fosil yakıtların enerji eldesi amacıyla yakılmasıdır ($S + O_2 \rightarrow SO_2$). Kükürt dioksitin en önemli etkileri asit yağış oluşturarak çevreye verdiği zarar ve insanların solunum sisteminde yaptığı tahribatlardır.

Partikül maddeler (PM) çeşitli büyüklüklerde (0,1 µm den 100 µm ye kadar) atmosferde askıda duran katı ve sıvı parçacıklar olup şehir atmosferlerinde çoğunlukla yanma prosesleri sonucunda (evsel ve endüstriyel yanma, trafik vb.) gözlenirler. PM çok çeşitli bir kirletici gurubu olduğundan (hem kaynak açısından hem büyüklük dağılımı açısından) etkileri de fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak çok geniş kapsamlıdır. En önemli etkileri solunum sisteminde yaptığı çok önemli hasarlar ve atmosferde görüş mesafesi kısılmasıdır.

PM ve SO₂ Ölçüm Yöntemleri

Hava kirleticiler atmosferden farklı şekillerde örneklenip analiz edilebilmektedir. Bu kirleticiler atmosferde kısa sürelerle örneklenerek anında analizlenebildiği gibi, daha uzun sürelerde örneklenip laboratuarda da analizlenebilmektedir. Hava kirleticilerinin örnekleme ve analiz yöntemlerinin yanında örnekleme yerlerinin seçimi de oldukça önemlidir. Sağlıklı ölçümün ilk şartı örnekleme yerinin doğru seçimidir.

Diğer taraftan hava kalitesi çalışmalarında kullanılan ekipman (örnekleme cihazları) ve sarf malzemeler (analiz çalışmasına göre kullanılması düşünülen filtreler) oldukça pahalı olup çalışma yapılacak bölgeyi en iyi temsil edecek bir noktada yapılması uygun olmaktadır.

- Yerinde Örnekleme ve Analiz

Bu yöntemde hava kirletici parametreler, ölçüm yapılacak noktadan örneklenen (çekilen) havanın birkaç dakika içinde (online olarak) çeşitli yöntemlerle analizlenerek sonuçların gösterilmesine dayanır. Bu tip ölçüm sistemlerinde partikül maddeler (PM) kütleleriyle orantılı olarak artan β ışın absorpsiyonu yöntemiyle tayin edilirler. Diğer taraftan yerinde örneklemede

atmosferden çekilen hava örneğinde SO₂, genellikle UV floresans yöntemi ile otomatik olarak sürekli ölçülebilmektedir. Bu yöntemler bir şehirde rutin hava kalitesi çalışmalarında kullanılsa da, akademik çalışmalarda (özellikle PM örnekleme ve analizinde) daha fazla hava debisinin geçirildiği ekstraktif örnekleme tercih edilmektedir. Ayrıca yerinde örnekleme-analiz yöntemlerinde kullanılan cihazların yatırım ve işletme maliyetleri de oldukça yüksektir

Ekstraktif Örnekleme ve Analiz

Bu örneklemede hava kirleticiler değişik yöntemlerle tutulmakta ve analizleri laboratuvarlarda yapılmaktadır. PM örnekleri, farklı boyutlara ayrılarak örnekleyici ortam üzerine veya bir filtre üzerine toplanmakta ve konsantrasyonları gravimetrik, reflektometrik veya skalalar yöntemine göre belirlenmektedir. SO₂ ise havadan absorpsiyon yöntemiyle bir sıvı içerisinde tutularak ayrılmakta ve oluşan kompleks titrimetrik, kondüktimetrik veya spektrofotometrik yöntemlerden biriyle analiz edilmektedir.

- SO₂ Örnekleme ve Analiz Yöntemleri

Bir sıvı içerisinde tutularak (absorpsiyon) örneklenen SO₂, farklı yöntemlerle analiz edilebilmektedir.

Deneyin Yapılışı

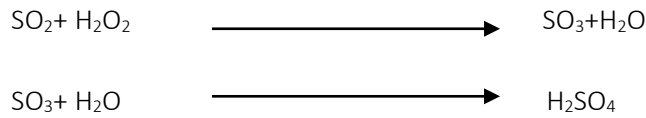
Ekstraktif Yöntemle SO₂ Örnekleme ve Titrimetrik Yöntemle Tayini

Atmosferdeki SO_x'lerin toplanması ve analizi için çok sık kullanılan ve hızlı olan bu metod, SO_x gazlarının, H₂O₂ tarafından H₂SO₄'e yükseltgenmesi esasına dayanır. Bu metodun temeli, pH'sı 4,5-5,0 olan, %1'lik H₂O₂ çözeltisinden belirli bir süre kabarcıklar halinde geçirilen gaz örneğindeki SO₂ ve SO₃'ün H₂SO₄'e yükseltgenmesini takiben oluşan bu asidin, uygun bir indikatör (BDH, metil kırmızısı/bromkrezol yeşili) eşliğinde, standart ayarlı bir alkali (kostik soda (NaOH) veya Na₂CO₃) ile titre edilmesi esasına dayanır. Yöntemde, H₂O₂ çözeltisinde absorplanan SO₂, sülfirik aside yükseltgenir. Sonra koyu renkli şişelere veya polietilen kablara alınan çözelti, 1-2 damla indikatör eşliğinde, alkali çözeltilerle renk dönüşümüne kadar titre edilerek SO₂ derişimi hesaplanır. Sürekli işleme adapte edilebilirliği, basitliği, hızlılığı ve ucuzluğu tercih nedeni olan bu metodda kullanılan BDH indikatörü pH>4,5 için mavi, pH<4,5 için sarı renk alırken, pH>5 için yeşil, pH<5 koşullarında ise kırmızı renklidir. Sıklıkla duman

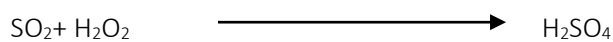
filtresi ile birlikte basit aparatlar kullanılır. Örnek alma periyodu olarak 24 saat uygundur. Bazı hallerde daha kısa aralıklarla da kullanılabilir.

- *Gerekli Çözeltiler:*
- %1'lik H₂O₂ Çözeltisi: %30'luk H₂O₂ çözeltisinden 33,33 ml alınarak 1 L'lik çözelti hazırlanır ve pH'sı 4,5'a ayarlanır. Bu çözelti buzdolabında on gün süreyle saklanabilir.
- 1 N Stok Sodyum Karbonat (Na₂CO₃) Çözeltisi: Bir saat süreyle 105 oC'de etüvde kurutulmuş Na₂CO₃'dan 5,3 g alınır ve saf suda çözülerek hacim 100ml'ye tamamlanır.
- 0,01 N Na₂CO₃ Çözeltisi: Stok sodyum karbonat çözeltisinden faydalanılarak hazırlanır. Bundan 10 ml alınarak, saf su ile 1 L'ye tamamlanır.
- BDH İndikatörü(Metil red+Bromkrezol Karma İndikatörü): 0,06 g bromkrezol yeşili ve 0,04 g metil kırmızısının 100 ml metanolde çözünmesiyle hazırlanır. Bu indikatör, pH 4,5-5,5 aralığında kırmızıdan yeşile döner.
- *Deneyin Yapılışı ve Sonuçların Hesabı:*

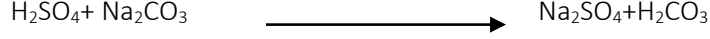
Birbirine seri bağlanan iki gaz yıkama şişesinin her birine 50 ml %1'lik H₂O₂ çözeltisi konur ve 24 saat süre ile debisi yaklaşık 1500L/gün'e ayarlı bir hava pompası yardımıyla sistemden hava geçirilir. Bu arada SO_x, H₂O₂ tarafından aside yükseltgenir. 1. gaz yıkama şişesinden kaçabilen SO_x'ler 2. gaz yıkama şişesinde tutulurlar. 24 saatin sonunda bu şişedeki çözeltiler alınıp birleştirilir ve ayarlı bir alkali ile (0,01 N Na₂CO₃) titre edilerek, havadaki eşdeğer SO₂ miktarı bulunur. Ortamdaki reaksiyonlar şu şekilde olmaktadır;



Toplam reaksiyon;



şeklinde olmaktadır. Bu asitin titrasyonunda ise;



reaksiyonu oluşmaktadır.

Havada bulunan asidik gazlar (CO₂, HCl, NO₂, HNO₃, CH₃COOH gibi) veya alkali gazlar (NH₃) ölçüm esnasında hatalı sonuçlara yol açabilir. Asidik gazlar daha yüksek SO₂ değerlerinin elde edilmesine sebep olurken, alkali gazlar daha düşük SO₂ değerlerinin elde edilmesine sebep olurlar. Aynı şekilde asidik veya bazik olan partiküller de çözelti ortamına çekildiğinde, ortamın pH'sını değiştireceğinden, gaz yıkama şişelerinin önüne bir filtre yatağı eklenmektedir. Böylece bir taraftan örneklenecek gazlar filtre edilirken, bir taraftan da havada partikül ölçümünün yapılabilmesi için numune elde edilmektedir. Yukarıdaki stokiyometrik denklemden faydalanılarak gaz kütlesi içerisindeki SO₂'nin derişimi için aşağıdaki formül kullanılır;

$$\text{SO}_2(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (32 \cdot N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot S_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \cdot 10^3 / \text{geçirilen hava hacmi}(\text{m}^3)$$

N=Bazın normalitesi

S=Baz sarfiyatı (ml)

Ekstraktif Yöntemle Partikül Madde Örneklenmesi ve Gravimetrik Yöntemle Analizi

Kütle konsantrasyonu, m³ hava hacminde µg olarak PM miktarını ifade etmektedir. Kütle konsantrasyonunun belirlenmesinde belirli hacimdeki hava, tutucu bir ortamdan geçirilmekte ve bu ortamda tutulan kirletici miktarları hassas terazi ile gravimetrik olarak ölçülmektedir. Tutucu ortam olarak filtreler ve impaktör yüzeyleri kullanılmakta kütle konsantrasyonu ilk ve son ağırlık tespitiyle yapılmaktadır.

Son yıllarda kullanılan PM örnekleyicileri dijital olarak ekrandan girilen debiyi herhangi bir sıcaklık ve basınç farkında otomatik olarak düzelterek sabit debide çalışmasına imkan

vermektedir. Bu sebeple 24 saatlik örnekleme sonucunda filtreden geçen hava miktarı otomatik olarak hesaplanmakta ve cihaz hafızasına 24 saat sonucunda geçen hava hacmi kaydedilmektedir. Bu hava hacmi PM konsantrasyonuna geçişte kullanılmaktadır. Her bir örnekleme başlangıcında örneklemede kullanılacak filtreler, 24 saat desikatörde bekletildikten sonra çoğunlukla 0,00001 g hassasiyetli terazide tartılması gerekmektedir. Zira bulunacak kütleli PM konsantrasyonları bazen ng çoğunluklarda µg mertebesinde olacağından bu kadar hassas tartımların yapılması önemli olmaktadır.

Örnekleme başlangıcında ilk ağırlık tartımı belirlenmiş uygun filtreler örnekleme sistemlerine yerleştirilerek örnekleme başlatılmalıdır. 24 saatlik örnekleme periyodu bitiminde cihazlar otomatik olarak örnekleme bitirmekte ve cihaz kapanmaktadır. Örnekleme bitmiş filtreler örnekleme noktasından alınmalı ve son ağırlık belirlenmesi ve kütleli konsantrasyonun tayini için filtreler tekrar 24 saat desikatörde bekletildikten sonra tartılmalıdır. Bundan sonra örnekleme yapılan PM lerin kütleli analizinde aşağıda verilen eşitlik kullanılmaktadır.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ partikül madde=(Son filtre Ağırlığı-İlk filtre Ağırlığı) /geçirilen hava hacmi (m³)

KAYNAKLAR

-Erzurum Atatürk Üniversitesi, ÇMK Lab. Föyü