

TOPLAM KJELDAHL AZOTU DENEYİ (TKN)

DENEYİN AMACI: Su örneklerinde azot miktarının belirlenmesi

TEORİ:

Azot ve azotlu bileşikler çevre kirlenmesi açısından oldukça önemlidir. İçme ve kullanma suları ile yüzeysel suların ve kirlenmiş su kütlelerinin içerdiği çeşitli organik ve inorganik azotlu bileşikler tayin edilerek, suyun kalitesi hakkında karar verilebilmektedir. Örneğin; sudaki amonyak kısa süre önce meydana gelmiş bir fekal kirlenmeyi işaret eder. Sularda ve atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre, Nitrat azotu (NO₃⁻-N), Nitrit Azotu (NO₂⁻-N), Amonyak azotu (NH₃-N) ve organik azot (org-N) şeklinde sıralanabilir. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı (N₂-N) da azot çevriminde yer almaktadır. Azot çevriminde bulunan türler, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirlerine dönüşebilmektedir.

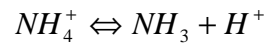
Organik azot, -3 değerlikli oksidasyon kademesinde olan ve organik olarak bağlı azot türüdür. Organik azot protein, peptid, nükleik asit ve üre gibi doğal maddelerin dışında çok sayıda sentetik organik maddeyi de içermektedir. Organik azot derişimi göl sularında birkaç yüz µg/L'den, kanalizasyon sularında ise 20 mg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Amonyak azotu ise, büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucunda meydana gelebilmektedir. Amonyak azotu derişimi, yüzey ve yer altı sularında 10 µg/L'ye, atıksularda ise 30 mg/L'ye çıkabilmektedir. Organik azot ve amonyak azotunun birlikte tespit edilebilme ve Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) olarak ifade edilmektedir.

Kjeldahl azot tayinin esası, suyun içindeki organik maddeleri kuvvetli oksitleyici koşullarda parçalama işlemi ile amonyak azotuna dönüştürmek ve amonyak tayininde kullanılan titrasyon yöntemi ile tayin edilir. Sonuçta hem amonyağa dönüştürülen organik azot, hem de suyun içindeki amonyak birlikte ölçülmüş olur.

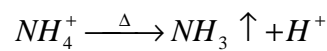
Parçalanma işlemi; kjeldahl parçalanması olarak bilinen reaksiyon; derişik asitli ortamda kaynama balonundaki suyun buharlaşması, sülfürik asitin kaynamaya başladığı beyaz renkli duman çıkarması ile başlar. Organik kısım önce kararır, sonra karbonun kabarcıklar halinde CO₂ olarak ortamdan uzaklaşması gerçekleşir. Su örneği tekrar berraklaştıktan 20 dk sonra reaksiyon sona erer. Böylece tüm organik azotun amonyak azotuna dönüştüğü kabul edilir. Sülfürik asitin fazlası fenoltalein indikatörü kullanılarak nötrale edilir. Daha sonra pH 7 civarında suda kalan NH₃-N azotu normal amonyak azotu tayin yöntemlerinden biri ile ölçülür.

Distilasyon ile Amonyak Tayin Yöntemi;

Distilasyon yöntemi amonyağı girişim yapan maddelerden ayırmaya yarar. Amonyum iyonları amonyak ve hidrojen iyonu ile denge halindedir.

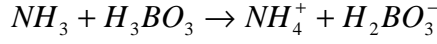


pH>8 değerleri için denge sağa doğru kayar ve numune kaynatıldığında amonyak gaz formunda ortamdan ayrılır.

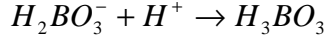


amonyağın ortamdan ayrılması ile kalan hidrojen iyonları pH'ın düşmesine neden olur. bu yüzden NaOH ile dengelenir ve borat tamponu ilave edilir. Ayrılan amonyak distilasyon ile içinde borik

asit bulunan kaplarda toplanır. Mükemmel bir tamponlayıcı olan borik asit amonyak ile aşağıdaki tepkimeyi verir.



Daha sonra Amonyak kuvvetli bir asitle geri titrasyon yardımıyla ölçülebilir. Bu titrasyonda aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir;



Bu reaksiyon çözeltideki borat iyonlarını bulmaya yarar. Borik asit çözeltisi normal pH'sına düştüğünde, amonyağa denk miktarda kuvvetli asit ilave edilmiş demektir.

Kullanılan araç gereçler

- Buchi (K-435) marka parçalama sistemi
- Buchi (B-414) marka scrubber
- Buchi (K-350) marka distilasyon sistemi
- Distilat toplamak için uygun erlenler
- Titrasyon düzeneği

Kullanılan reaktifler

- *%4'lük borik asit çözeltisi*; 40 g borik asit 800 mL distile su içinde çözülür. pH'sı %10'luk NaOH ile 4,65'e ayarlanır. Çözelti 1 L'ye tamamlanır.
- *1 M HCl çözeltisi*
- *0,02 M HCl çözeltisi*; 1 M HCl çözeltisinden 100 mL alınır ve 500 mL'ye seyreltilir.
- *Katalizör*; 10 g K₂SO₄ ve 0,3 g CuSO₄ iyice karıştırılır. Her örneğe bu karışımdan 5 g eklenir.
- *Karışık indikatör çözeltisi*: 200 mg metil kırmızısı indikatörü 100 mL %95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. 100 mg metilen mavisi 50 mL %95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. İki çözelti birleştirilir.
- *%15 ve %32'lik NaOH çözeltisi*;
- *Derişik sülfürik asit*

DENEYİN YAPILIŞI:

Tahmin edilen azot miktarına bağlı olarak, aşağıdaki tablodan örnek miktarı seçilerek parçalama cihazının tüplerine alınır.

Tahmin edilen azot miktarı	Örnek hacmi
< 5 mg N /L	200 mL
5-10 mg N /L	100 mL
20-50 mg N /L	50 mL
50-100 mg N /L	25 mL
>100 mg N /L	10 mL

Tüpün içine 4-5 adet kaynatma taşı, 5 g katalist ve 10 mL sülfürik asit konur. Bu arada, K-435 parçalama ünitesi 10. kademedede 30 dk ısıtılır. Bütün parçalama işlemleri 10. ısıtma kademesinde yapılır. Parçalama işlemi sırasında beyaz duman görünür. Bu beyaz duman gözden kaybolduktan sonra parçalama işlemine 30 dk daha devam edilir. Bu süre sonunda tüpler ısıtma tablasından yukarı alınır ve oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenilir. Alınan örnek hacimlerine göre parçalama işleminin süresi tabloda verilmiştir. Parçalama işlemi sırasında gaz temizleme ünitesi çalıştırılmalıdır.

Örnek hacmi (mL)	Kaynama zamanı (dk)	Buharlaştırma (dk)	Beyaz duman (dk)	Toplam (dk)
25	4-5	8-10	10	55
50	5	16	10	60
100	7-10	35	10	85
200	10-15	70	10	125

Parçalama ünitesinden alınan tüp distilasyon ünitesine bağlanır içine 20 mL su ilave edilerek seyreltilir ve REAGENT düğmesi ile 30 mL NaOH ilave edilir. Oluşan çözeltinin rengi temiz bir kahve veya mavi olmalıdır. Distilatın toplanacağı erlene %4'lük borik asit çözeltisinden 50 mL ve karışık indikatörden 2-3 damla konur. Distilat hacmi ayarlanır ve distilata başlanır.

Distilat alınarak 0,02 M HCl ile açık leylak rengi elde edilene kadar titre edilir ve harcanan asit hacmi belirlenir.

Hesaplamalar

$$TKN(mg / L) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 14,01 \cdot 1000}{V_0}$$

TKN= Toplam Kjeldahl Azotu, mg N/L

V_1 = örneğin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asitin hacmi, mL

V_2 = Şahitin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asitin hacmi

V_0 = örneğin hacmi, mL

M = Hidroklorik asitin molaritesi

14,01= azotun atomik kütlesi

Deneyde kullanılan cihazların çalıştırılması

Kjeldahl Digestion Process (K-435)

- Cihazın düğmesine basılarak 10. kademedede 30dk ön ısıtma yapılır
- Parçalama tüplerinin içerisine örnekler ve reaktifler konulur.
- Parçalama tüplerini askıya yerleştirilir.
- Boş olan tüplerin üzerine uygun kapaklar kapatılmalıdır. Eğer uygun kapaklar yoksa içlerine saf sudan hazırlanmış örnekler konur.
- Tüplerin tamamı emme ünitesini bağlanır.
- Parçalama sıcaklığına ulaşıldığında (ekranda READY yazısı görüldüğünde) emme ünitesi bağlanmış örnek tüpleri ısıtma bloğunun içine yerleştirilir ve START tuşuna basılır. Alete bağlı olan scrubber otomatik olarak çalışmaya başlar.
- Gaz oluşumundan önce gaz sıyırıcı çalıştırılır
- Parçalama işlemi bittikten sonra örnek tüpleri emme ünitesi takılmış soğuma ünitesine yerleştiriniz soğumaya bırakılır.
- Soğuma işlemi bittiğinde STOP tuşuna basınız . Gaz sıyırıcı ünitesi duracaktır.
- Ekranda HEATING ibaresinin görülmesi cihazın hala sıcak olduğunu ve vantilatör tarafından soğutulduğunu göstermektedir.
- Parçalama işlemi bittikten sonra cihazın fişi hemen çekilmemeli, soğuması için 30 dk kadar cihaza elektrik verilmelidir.

Gaz Temizleyici (Scrubber B-414)

- Adsorbsiyon hücresi yavaşça yukarı doğru çekilerek kaldırılır
- Nötralizasyon hücresindeki GL-14 tüp bağlantısı gevşetilir ve hortum çekilerek çıkarılır
- Koruyucu kalkan ile koruyucu kapak kaldırılır.
- Nötralizasyon hücresinden yıkama aparatlı koruyucu disk kaldırılır.
- Nötralizasyon hücresi içine yıkama çözeltilisi (Kjeldahl için % 15'lik NaOH) dikkatlice maksimum işaretine kadar boşaltılır.
- Açma kapama tuşundan cihazı çalıştırılır
- Soğutma suyu akış hızının 60 lt/saat'i geçmemelidir
- Emme performansı işlem sırasında vidalı kısımda (GL-14) 0,1-0,3 mm genişliğinde bir delik açılarak ayarlanabilir (örneğin, örnekler kururken)
- Üst basınç vanasının doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için dağıtma başlığındaki sol tüp bağlantısını çıkarın ve açıklığa parmağınızı koyun. Üst basınç vanası açıldıktan sonra bir ses değişimi görülebilir. Cihaz çalıştırıldığında nötralizasyon tankındaki yıkama çözeltilisinde kabarcıklar görünüyorsa sistem sıkıdır.
- Parçalama ünitesinde işlem tamamlanana kadar scrubber çalıştırılır.

Distilasyonun (K-350)

- Alet açılır ve jeneratör hazır olana kadar beklenir
- Su ile seyreltilmiş örneği içeren tüp yerleştirilir. Su ile seyreltme NaOH eklendiğinde oluşabilecek çok şiddetli reaksiyonu önler. Seyreltme oranı asit/su, 1/2 olacak şekilde yapılmalıdır.
- 250 mL'lik bir erlen hazırlanır. %4'lük borik asit çözeltilisi konur ve 2-3 damla karışık indikatör damlatılır.
- "REAGENT" Düğmesine basılarak NaOH çözeltilisi eklenir. Tavsiye edilen **NaOH derişimi %32'liktir**. 1 asit miktarına karşılık 3 NaOH gelecek şekilde alkali eklenir.
- Distile edilecek tüp sayısına göre depolara yeterli hacimde su ve **%32'lik** NaOH hazırlanmalıdır
- Eklenen NaOH hacmi örnek tüpünün arkasındaki ölçekten belirlenebilir. Eklenen hacim rengi temiz bir kahve veya maviye dönüştürmelidir.
- Gereken distilasyon zamanı ayarlanır.
- "START" basılarak distilasyona başlanır.

NOT 1. parçalama tüplerinde cam boncuk kullanılmamalıdır, çünkü cam tüpler zarar görebilir. Eğer bir örnekte köpük oluşumu eğilimi var ise, köpüğü önlemek için küçük bir miktar stearik asit ilave edilir.

NOT 2. Daha büyük örnek hacimleri kullanıldığında parçalama boyunca scrubber'ın 1 L'si boşaltılarak yenilenir. Örneğin eğer 200 mL'lik 12 örnek kullanılıyorsa her yarım saatte scrubber yenilenmelidir. Scrubber boşaltılırken kapatılmalıdır. İçindeki çözelti yoğun asit içereceğinden lavaboya dökmeden önce nötrleştirilmesi gerekir.

NOT 3 . Distilasyondan sonra veya stopdan sonra, son distilasyon zamanı starta basılması ile hatırlatılabilir veya örnek tüpü değiştirildiğinde otomatik olarak devreye girecektir.

Kaynaklar: 1. Standard Methods for the examination of water and wastewater

1. Çevre Mühendisliği Kimyası, Prof. Dr. Ahmet SAMSUNLU
2. BUCHI Kjeldahl analiz ekipmanı el kitabı