

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BCR ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK
KAYSERİ ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ CADDE TOZLARININ
FARKLI TANECİK BOYUTLARINDA AĞIR METAL TÜRLEMESİ**

**Hazırlayan
Gülşen YILDIRIM**

**Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Şubat 2015
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BCR ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK
KAYSERİ ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ CADDE TOZLARININ
FARKLI TANECİK BOYUTLARINDA AĞIR METAL TÜRLEMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Gülşen YILDIRIM**

**Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2013-4331 kod ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2015
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Gülşen YILDIRIM

İmza: 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Kayseri Organize Sanayi Bölgesi Cadde Tozlarının Farklı Tanecik Boyutlarında Ağır Metal Türlemesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.


Tezi Hazırlayan

Gülşen YILDIRIM


Danışman

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU



Kimya Bölümü ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU danışmanlığında **Gülşen YILDIRIM** tarafından hazırlanan “**BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Kayseri Organize Sanayi Bölgesi Cadde Tozlarının Farklı Tanecik Boyutlarında Ağır Metal Türlemesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

09/02/2015

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 17/02/2015 tarih ve 2015/04-09.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...17.../02.../2015..

Prof. Dr. Kâzım KESLIOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi olan değerli hocam Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Emre YAVUZ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2013-4331) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen sevgili aileme anlayış ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Gülşen YILDIRIM

Kayseri, Şubat 2015

BCR ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANARAK KAYSERİ ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ CADDE TOZLARININ FARKLI TANECİK BOYUTLARINDA AĞIR METAL TÜRLEMESİ

Gülşen YILDIRIM

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2015
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

ÖZET

Toplam 36 cadde tozu örnekleri, Kayseri'deki Organize Sanayi Bölgesi'nin (OSB) caddelerinden toplanmıştır. Bu bölge çeşitli endüstriyel alanlarda toplam 818 iş yeri içermektedir. Modifiye BCR (Avrupa Birliği Referans) ardışık ekstraksiyon işlemi, çalışma alanının cadde tozlarında (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) eser elementlerinin hareketliliğini ve biyoalınabilirliği değerlendirmek için uygulanmıştır. BCR işlemi 3 basamaktan oluşur: su ve asitte çözünebilen basamak, indirgenebilir ve okside edilebilir basamak. Geride kalan kalıntı kral suyu ile çözülmüştür. Cadde tozu örneklerindeki metallerin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. 36 cadde tozu örneğindeki metal hareketliliği üzerine farklı tanecik boyutunun ($<38\ \mu\text{m}$, $38-53\ \mu\text{m}$ ve $53-75\ \mu\text{m}$) etkisi de BCR işlemi kullanılarak araştırılmıştır. İlk 3 fazın toplamı üzerine kurulan hareketlilik sırası ($< 74\ \mu\text{m}$ tanecik boyutu için): Cd (71,3) > Cu (48,9) > Pb (42,8) $\approx$ Cr (42,1) > Ni (41,4) > Zn (40,9) > Co (36,6) $\approx$ Mn (36,3) > Fe (3,1). Üç tanecik boyutu için metal dağılımları arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Modifiye BCR Ardışık Ekstraksiyon, Cadde Tozu, Organize Sanayi Bölgesi, FAAS.

HEAVY METAL SPECIATION IN VARIOUS GRAIN SIZES OF STREET DUST IN KAYSERİ ORGANIZED INDUSTRIAL REGION USING BCR SEQUENTIAL EXTRACTION METHOD

Gülşen YILDIRIM

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, February 2015

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ABSTRACT

A total of 36 street dust samples were collected from the streets of the Organised Industrial District in Kayseri, Turkey. This region includes a total of 818 work places in various industrial areas. The modified BCR (the European Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure was applied to evaluate the mobility and bioavailability of trace elements (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in street dusts of the study area. The BCR was classified into three steps: water/acid soluble fraction, reducible and oxidisable fraction. The remaining residue was dissolved by using aqua regia. The concentrations of the metals in street dust samples were determined by flame atomic absorption spectrometry. Also the effect of the different grain sizes (<38 µm, 38-53 µm and 53-75 µm) of the 36 street dust samples on the mobility of the metals was investigated using the BCR procedure. The mobility sequence based on the sum of the first three phases (for < 74 µm particle size) was: Cd (71.3) > Cu (48.9) > Pb (42.8) ≈ Cr (42.1) > Ni (41.4) > Zn (40.9) > Co (36.6) ≈ Mn (36.3) > Fe (3.1). No significant difference was observed among metal partitioning for the three particle sizes.

Keywords: Modified BCR sequential extraction; Street dust; Multivariate analysis; BCR-701; Organized Industrial District, FAAS.

İÇİNDEKİLER

DEĞİŞİK EKSTRAKSİYON METOTLARI KULLANARAK ESER METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMA VE SİMGELER.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1.Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	3
1.2 Biyoyararlılık ve Biyoerişilebilirlik.....	4
1.3. BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi.....	5
1.3.1 BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Yapılmış Diğer Çalışmalar.....	6
1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	8
1.5.Işın Kaynakları.....	9

1.5.1.Oyuk Katot Lambaları.....	9
1.5.2. Çok Elementli Lambalar.....	11
1.5.3. Yüksek Işımalı Lambalar.....	11
1.5.4. Buhar Boşalım Lambaları.....	11
1.5.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	11
1.6.Atomlaştırmacılar.....	12
1.6.1. Alevli Atomlaştırmacılar.....	13
1.6.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar.....	15
1.6.3. Özel atomlaştırma Teknikleri.....	16
1.6.3.a.Hidrür Yöntemi.....	16
1.6.3.b.Soğuk Buhar Yöntemi.....	17
1.7. Monokromatör.....	17
1.7.1 Prizmalı Monokromatörler.....	17
1.8. Dedektör.....	18
1.9. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	18
1.9.1. Duyarlık.....	18
1.9.2. Doğruluk.....	19
1.9.3. Kesinlik.....	19
1.9.4. Gözlenebilme Sınırı (GS).....	19
1.9.5. Tayin Sınırı.....	19
1.9.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık.....	19
1.10. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	20
1.10.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	20
1.10.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	20
1.11. AAS'de Hat Genişlikleri.....	21
1.12. AAS'de Sıcaklık Etkisi.....	21
1.13. AAS'de Girişimler.....	22
1.13.1. Kimyasal Girişimler.....	22

1.13.2. Fiziksel Girişimler.....	23
1.13.3. İyonlaşma Girişimi.....	23
1.13.4. Spektral Girişimler.....	24
1.13.5. Zemin Girişimi.....	24
1.14. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	24
1.14.1. Çift Hat Yöntemi.....	25
1.14.2. Sürekli Isın Kaynağı Yöntemi.....	25
1.14.3. Zeeman Yöntemi.....	25
1.14.4. Smith-Hieftje Yöntemi.....	26

2.BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Cadde Tozu Örneklerinin Alınması.....	29
2.2. Cadde Tozu Örneklerinin Kurutulması.....	32
2.3. Cadde Tozu Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	32
2.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması.....	32
2.5. Kullanılan Aletler.....	33
2.5.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	33
2.5.2. Santrifüj.....	34
2.5.3. pH metre.....	34
2.5.4. Çalkalayıcı.....	34
2.6. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları.....	34
2.7. Uygulanan Yöntem.....	35
2.7.1 Cadde Tozu Analizleri İçin Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (SM&T).....	35
2.7.2. Cadde Tozu Örneklerinin Analizinde Kullanılan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi için % Geri Kazanma Verimleri.....	39
2.7.3. Standart Referans Madde (SRM) Analizi.....	41

2.7.4. Ardışık Ekstraksiyon İşlemi ve Cadde Tozu Örneklerini Çözme İşlemi için Elementlerin Gözlenebilme Sınırı Değerleri.....	42
--	----

BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Cadde Tozu Örneklerinin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	43
3.2. Cadde Tozu Örneklerinin Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi.....	45
3.3. Cadde Tozu Örneklerindeki Metallerin Derişimlerinin Tanecik Boyutuna Göre Değişimi.....	47
3.4. Cadde Tozu Örneklerindeki Metal Derişimlerinin Örnekleme Yerine Göre Değişimi.....	52
3.5. Korelasyon Analizi.....	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
b	Kalibrasyon Doğrusunun Eğimi
BCR	The European Community Bureau of Reference
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
D2	Döteryum
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambaları
EPA	Çevre Koruma Ajansı
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
Fe	Demir
g	Gram
GS	Gözlenebilme Sınırı
HCL	Oyuk Katot Lambası
ICP-AES	İndüktif Eşleşmeli Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmeli Plazma Kütle Spektroskopisi
k	Boltzman Sabiti
L	Litre
mL	Mililitre
mg	Miligram
Mn	Mangan
n	Çalışılan Paralel Sayısı

Ni	Nikel
N₀	Temel Enerji Düzeyindeki Atomların Sayısı
N_j	Uyarılmış Enerji Düzeyindeki Atomların Sayısı
OSB	Organize Sanayi Bölgesi
Pb	Kurşun
ppb	Milyarda bir
ppm	Milyonda bir
RSD	Tayin Sınırı
SD	Kör Değerlerinin Standart Sapması
SM&T	The Standards, Measurements and Testing Programme
Zn	Çinko
µg	Mikrogram
Å	Angstrom

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. AAS’de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri.....	14
Tablo 2.1. Örneklerin toplandığı caddelerde bulunan sanayi kuruluşları.....	31
Tablo 2.2. Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	33
Tablo 2.3. Elementlerin BCR ardışık ekstraksiyon basamaklarından elde edilen ortalama derişimleri, standart sapma, maksimum ve minimum değerleri.....	38
Tablo 2.4. Örneklere uygulanan kral suyu çözünürleştirilmesi ile ardışık ekstraksiyon işleminden elde edilen toplam derişimlerin karşılaştırılması	40
Tablo 2.5. Sertifikalı referans maddenin analiz sonuçları (BCR-701).....	41
Tablo2.6. Cadde Tozu örneklerinin Ardışık Ekstraksiyon Basamaklarında Elementlerin Gözlenebilme Sınırı Değerleri.....	42
Tablo 3.1 Kayseri OSB’deki cadde tozlarının metal derişimleri için Pearson korelasyon matrisi.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. AAS'nin blok şeması.....	9
Şekil 1.2. Oyuk Katot Lambası.....	10
Şekil 1.3. Oyuk katot lambasının emisyon süreci, Ne^0 temel düzeydeki neon atomu, Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu, M^0 temel düzeydeki metal atomu, M^* uyarılmış düzeyde ki metal iyonu.....	11
Şekil 1.4. Elektrotsuz Boşalım Lambası.....	13
Şekil 1.5. Bir laminar akışlı bek.....	16
Şekil 1.6. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.....	18
Şekil 1.7.a) Optik ağırlı monokromatör.....	19
Şekil 1.7. b) Bunsen prizmalı monokromatör.....	19
Şekil 2.1. Örneklerin toplandığı OSB'si haritası.....	30
Şekil 2.2. Ardışık ekstraksiyon yöntemi akış şeması.....	37
Şekil 3.1. Cadde Tozları Ekstraktlarındaki Metallerin 75 μ için % Derişimleri.....	43
Şekil 3.2. Cadde Tozları Ekstraktlarındaki Metallerin 53 μ için % Derişimleri.....	44
Şekil 3.3. Cadde Tozları Ekstraktlarındaki Metallerin 38 μ için % Derişimleri.....	44
Şekil 3.4. Co derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	46
Şekil 3.5. Cu derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	46
Şekil 3.6. Cr derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	47
Şekil 3.7. Ni derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	47
Şekil 3.8. Mn derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	48
Şekil 3.9. Zn derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	48
Şekil 3.10. Pb derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	49
Şekil 3.11. Cd derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	49
Şekil 3.12. Fe derişiminin tanecik boyutuna göre derişimi.....	50
Şekil 3.13. Her bir örnekteki toplam Fe derişimi.....	50
Şekil 3.14. Her bir örnekteki toplam Ni derişimi.....	51
Şekil 3.15. Her bir örnekteki toplam Mn derişimi.....	51
Şekil 3.16. Her bir örnekteki toplam Co derişimi.....	52
Şekil 3.17. Her bir örnekteki toplam Zn derişimi.....	52
Şekil 3.18. Her bir örnekteki toplam Pb derişimi.....	53
Şekil 3.19. Her bir örnekteki toplam Cr derişimi.....	53
Şekil 3.20. Her bir örnekteki toplam Cd derişimi.....	54
Şekil 3.21. Her bir örnekteki toplam Cu derişimi.....	54

GİRİŞ

Endüstriyel gelişim, hızlı nüfus artışı ve kentleşme gerek enerji gerekse üretimde artışa neden olmuştur. Bu durum canlılar için hayati önem taşıyan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmuştur. Bu sebeple su, toprak ve hava gibi çevresel örneklerin eser element analizi analitik kimyanın en önemli araştırma konuları arasına girmiştir [1]. Cadde tozlarının bileşimi çevre kirlenmesinin bir göstergesidir ve içerdikleri ağır metaller bu tozların analizinin önemini artırmaktadır. Araç egzozlarından çıkan partiküller, havada bulunan maddelerin çökmesi, topraktan kaynaklanan tozlar, ev tozları ve suyla taşınan partikül maddeler cadde tozlarının kaynağını oluşturmaktadır. Cadde tozları ile yapılan bir çok çalışma elementel derişim ve kaynak tanımlama üzerine yoğunlaşmaktadır [2].

Cadde tozlarında ki ağır metallerin kaynakları çeşitlilik göstermektedir. Araç emisyonları bu kaynakların başında gelir. Atmosferik taşınım ile oluşan kirlilik ağır metal kirliliğini oluşturan önemli kaynaklardan biridir. Ağır metaller, atmosferik çökelti ile toprak üzerinde birikirler ve toprakta bozulmadan uzun süre kalabilirler. Toprak üzerinde ve yol kenarında biriken ağır metaller atmosferik çökelti sonucu oluşan ağır metal kirliliğinin önemli bir göstergesidir. [2].

Çevre kirliliğine yol açan bu etkilerin başında, hiç kuşkusuz kimyasal kirlenme gelmektedir. Kimyasal kirlenmenin kaynakları çeşitlidir; hidrokarbonlar ve petrol ürünleri, deterjanlar, fenoller, organoklorlu ya da organofosforlu ot ya da böcek öldürücüleri, siyanürler, fosfatlar, nitratlar, amonyak tuzları, metal iyonları (arsenik, bor, selenyum gibi), boyar maddeler, yağlar, nitro grubu içeren bileşikler, sülfidler, pridin ve organik bazlardır.

Bunlar çeşitli sanayi artıklarından, evlerde kullanılan sulardan, tarım topraklarının sulanmasından ve deniz ya da akarsuların taşıdığı maddelerden kaynaklanırlar. Hava, su ve toprak ortamları arasında kurulan doğal bir denge vardır. Herhangi birinde görülen

kirlilik, diğerlerini de etkileyerek doğal dengenin bozunmasına sebep olur ve canlı yaşamını olumsuz etkiler. [3].

Ardışık ekstraksiyon yöntemi toprak ve sedimentlerde eser elementlerin kimyasal formlarını ve hareketliliklerini incelemek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile karşılaştırılabilir olmaması nedeniyle, Avrupa Birliği Referans Maddeler Komisyonu yöntemler arasında bir uyum sağlamak amacıyla toprak ve sediment örneklerinin analizi için standart bir ardışık ekstraksiyon yöntemi hazırladı. Eski adı BCR (the European Community Bureau of Reference) yeni adı SM&T (the Standards, Measurements and Testing Programme) olan bu yöntem topraktaki ağır metal fraksiyonlarını; değiştirilebilir ve karbonatlara bağlı, indirgenebilir (Fe-ve Mn- oksitlere bağlı) ve yükseltgenebilir (organik maddelere ve sülfürlere bağlı) metaller olarak üç basamakta değerlendirir. Kalıntı, kuvvetli asit karışımlarında (örneğin, kral suyu, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ asitler gibi) çözünebilir mineral fazdaki metalleri içerir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandıktan sonra ağır metallerin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ve indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. [4].

Bu çalışmamızda Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nden alınan 36 cadde tozu örneğindeki ağır metallerin (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn,) üç farklı tanecik boyutu için (75-53-38 mikron) BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi sonrası, FAAS ile tayinleri gerçekleştirildi.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser derişimi olarak kabul edilen derişim aralığı, gelişen analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. 1940 yılına kadar $10^{-1} - 10^{-2}$ çok seyrek olarak ta 10^{-3} eser olarak kabul edilirken 1950’de $10^{-3} - 10^{-5}$, 1965’te ise $10^{-6} - 10^{-8}$ eser derişimi olarak belirtilmiştir. İlk isimlendirme ve sistematik yaklaşım 1973’de Kaiser tarafından yapılmış ppm ($\mu\text{g/mL}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) tanımları verilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise $10^{-2} - 10^{-6}$ derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [5-7].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağlı yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir.

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları aşağıda belirtilmiştir [8]

- 1- Eser element derişiminin tayinin yapılamayacak kadar küçük derişimde olması.
- 2-Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
- 3- Büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
- 4-Ortam girişimlerini(matriks etkisini) önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır [5].

1.2 Biyoyararlılık ve Biyoerişilebilirlik

Biyoyararlılık terimi insan ya da hayvan vücudunda bir kimyasal ya da bir maddenin absorbe edilebilme derecesini ifade eder. Örneğin kurşunun sindirim sisteminde biyoyararlılığı onun fiziksel ya da kimyasal formuna bağlıdır. Suda çözünebilir kurşun asetat gibi kurşun türlerinin biyoyararlılığı suda çözünmeyen kurşun formlarından daha fazladır. Biyoerişilebilirlik terimi ise sindirim sistemindeki sıvı içinde çözünebilir maddenin fraksiyonunu verir. Çözünmüş maddenin konsantrasyonunun toplam konsantrasyona oranı biyoerişilebilir fraksiyonu bize verir. Bir kimyasal absorbe edilmeden önce sindirim sistemindeki sıvıda çözünmelidir. O nedenle biyoyararlılık biyoerişilebilirlik ile ilişkilidir [3].

Çevre Koruma Ajansı (EPA)'ya göre topraktaki ve tozdaki kurşunun % 60'ı biyoerişilebilirdir ve bunun % 50'si de vücutta absorbe edilebilir. Buna göre topraktaki kurşunun yaklaşık % 30'u ($0,6 \times 0,5=0,3$) vücut tarafından absorbe edilebilen miktar olan biyoyararlılık seviyesini gösterir.

Çevrede ağır metallerin dağılımı ve biyoyararlılığı yalnızca toplam metal konsantrasyonuna bağlı değil aynı zamanda katı fazda bağlı olduğu forma da bağlıdır. Toprak ve bitkilerdeki toplam metal konsantrasyonlarının tayini üzerine pek çok metod geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Topraklardaki metal iyonları organik yapı, demir, alüminyum ve mangan oksihidroksitleri, silikat mineralleri, karbonatlar ve sülfidler gibi farklı fazlarda bulunur. Metal iyonları iyon değişimi, adsorbsiyon, çöktürme ve birlikte çöktürme gibi farklı mekanizmalarla katı faz üzerinde tutunur. Çevre kirliliğinin sonucu

olarak meydana gelen değişiklikler metalik kirliliklerin davranışını önemli ölçüde etkiler. Topraklarda en önemli olgu ise bitki, hayvan ve insanlar için metallerin biyoyararlılık ya da zehirlilik etkilerini belirlemektir. Toprak yapısında bulunan biyoyararlılığı olan metaller belirli seviyeyi geçince sağlık açısından zehir etkisi oluşturmaktadır. O nedenle topraktaki metallerin biyoyararlılığının belirlenmesi oldukça önemlidir. [3].

Toprak örneklerinde BCR ve Tessier gibi ekstraksiyon teknikleri kullanılarak katıya bağlı farklı fazlardaki metal konsantrasyonları belirlenmektedir.

1.3. BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi

Geçtiğimiz yıllar boyunca topraktan ağır metal ekstrakte etmek için geliştirilen ve değiştirilen ekstraksiyon yöntemleri iki grup altında değerlendirilmektedir. Bunlar; tek basamaklı ekstraksiyon yöntemleri ve ardışık ekstraksiyon yöntemleridir [9].

Tek basamaklı ekstraksiyon yöntemlerinde bir ekstrakt maddesi bir örneğe uygulanarak gerçekleştirilir. Böylece ekstrakte edilen çözeltideki elementlerin tayin edilmesiyle spesifik toprak fazına bağlı olan metallerin miktarları belirlenir. Toprak biliminde tek basamaklı ekstraksiyon yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemler daha çok analizi yapılan elementin topraktan ekstrakte edilen miktarı ile bitki tarafından alınan miktarı arasındaki ilişki için tasarlanmışlardır. [9].

Bu yaklaşım, makro ve mikro bitki besin elementlerinin tarımsal açıdan eksikliği ve fazlalığını belirlenmesinde, genel gübreleme ve bitki yetiştirme çalışmalarında, ürün verim ve kalitesi çalışmalarında ve topraklarda element durumu belirleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Ancak bunlar çok az bir derecede ağır metaller gibi kirletici element olarak kabul edilen element çalışmaları için kullanılmaktadır. Ardışık ekstraksiyon yöntemlerinde birçok farklı çözücü aynı örnek üzerine ardışık olarak uygulanarak her basamakta ayrı çözeltiler elde edilir. Ağır metaller toprakta farklı kimyasal form veya şekilde bağlanmış olabilir. Bu anlamda toprakta ağır metaller genelde organik madde ve mineral yüzeylerde adsorbe edilirler. Kirletilmemiş topraklarda ağır metaller çoğunlukla silikat ve birincil minerallere bağlı şekliyle

hareketsiz halde bulunur. Kirlenmiş alanlarda ise ağır metaller genellikle daha hareketli ve diğer toprak fazlarına bağlı şekillerde bulunurlar. Dolayısıyla ardışık ekstraksiyonlar toprakta farklı fraksiyonlarda bağlanmış olarak tanımlanan ağır metallerin seçici ekstraksiyonları için tasarlanmıştır [9]. Bu tip ekstraksiyon şemasının geliştirilmesi ve kullanımı 1980'li yılların başlarında başlamıştır ve bitkilerde mevcut metal fraksiyonlarını ve çevresel bulunan eser metallerin hareketliliğini değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Tessier ve arkadaşları tarafından sedimentler için ilk geliştirilen ardışık ekstraksiyon metodu 5 basamaklıdır [10].

- i) en kolay elde edilebilen metalleri temsil eden, değişebilir fraksiyon,
- ii) karbonat fraksiyonu,
- iii) Fe, Mn ve Al oksit fraksiyonu,
- iv) Organik madde fraksiyonu
- v) Artakalan (residual) ekstrakte-olmayan fraksiyon

Farklı ardışık ekstraksiyon yöntemleri ile belirlenen sonuçların sağlıklı bir şekilde karşılaştırılması amacı ile Avrupa Birliği Referans Madde Komisyonu (BCR the European Community Bureau of Reference) tarafından standart bir ardışık ekstraksiyon yöntemi hazırlandı ve kullanılmaya başlandı. Yeni adı SM&T (the Standards Measurements and Testing Programme) olan BCR yönteminde ağır metal fraksiyonları sırasıyla; değiştirilebilir ve karbonatlara bağlı, indirgenebilir (FeOMn oksitlere bağlı), yükseltgenebilir (organik madde ve sülfürlere bağlı) olarak üç basamakta değerlendirilmektedir. Dördüncü basamak olarak ekstrakte edilmeyen kalıntı kısmın kuvvetli asit karışımlarında çözünebilir minerallere bağlı metalleri içermektedir. [9].

1.3.1 BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Yapılmış Diğer Çalışmalar

Tokaloğlu ve ark. BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanarak kontamine olmuş topraklarda yetişen bitkilerin ağır metal içeriklerini araştırmışlar ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Toprakta ağır metal hareketliliğini sırasıyla Mn>Cd>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Co>Fe şeklinde bulmuşlardır [11].

Tokaloğlu ve ark. Kayseri Organize Sanayi Bölgesindeki cadde tozlarında BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanarak ağır metal konsantrasyonlarını FAAS ile tayin

etmişlerdir. Metallerin kirlilik kaynağını belirleyebilmek için elde ettikleri verilere çeşitli istatistiksel analizler uygulamışlardır. Cadde tozlarında, ağır metal hareketliliğini sırasıyla $Cd > Zn > Pb > Co > Mn > Ni > Cu > Cr$ şeklinde bulmuşlardır [12].

Tokaloğlu ve ark. Kayseri Sultansazlığı bölgesindeki göllerden aldıkları göl sedimentlere 4 basamaklı ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulayarak ağır metal içeriklerini araştırmışlar ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Cd derişimi gözlenebilme sınırı altında kalmıştır. [10]

Kartal ve ark. BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanarak FAAS ile cadde tozu örneklerinde ağır metal konsantrasyonlarını tayin etmişler ve çeşitli istatistiksel analizlerle verileri açıklamışlardır. Cadde tozlarında, ağır metal hareketliliğini sırasıyla $Cd > Zn > Pb > Cu > Mn > Co > Ni > Cr > Fe$ şeklinde bulmuşlardır. [13]

Zhang ve ark. Çin Hangzhou bölgesinin farklı yerlerinden topladıkları cadde tozu örneklerinin ağır metal içeriklerini belirlemek için BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi uyguladıktan sonra ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Cadde tozlarında, özellikle Cd, Cu, ve Zn metallerinin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu ve bunun ciddi çevresel etkiler yaratabileceğini açıklamışlar, ağır metal hareketliliğini sırasıyla $Zn, Pb, Cd > Cu > Mn > Co > Ni > Cr, Fe$ şeklinde vermişlerdir. [14]

Davutoğlu ve ark. Seyhan Nehri yüzey sedimentlerinin ağır metal içeriği ve dağılımını 3 basamaklı ardışık ekstraksiyon yöntemiyle tayin etmişlerdir. [15]

Mico ve ark. Çeşitli analizler ile Avrupa Akdeniz Alanında tarım topraklarının ağır metal kaynaklarını FAAS ile tayin etmişlerdir. [16]

Idris ve ark. Sudan limanlarından Kızıldeniz kıyısı boyunca ki sedimentlerde bazı ağır metallerin seviyesini çok değişkenli istatistiksel analiz ve jeokimyasal yaklaşımlar ile değerlendirmişlerdir. [17]

Tokaloğlu ve ark. Kayseri Sultansazlığı bölgesindeki göl sularında Cr, Ni, Cu, Cd ve Pb gibi eser metaller ve majör iyonların dağılımını belirlemek için, öncelikle Amberlite

XAD-16 reçine ile dolu kolon kullanarak zenginleştirme işlemi yapmışlar ve daha sonra alev ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak göl sularında bu metalleri tayin etmişlerdir. Elde ettikleri analitik dataları değerlendirebilmek için çeşitli istatistiksel analizler uygulamışlardır. [18]

Tokaloğlu ve ark. Kayseri bölgesindeki bahçelerden, ağır metal içeriklerini araştırmak için toprak ve sebze örnekleri toplamışlardır. Toprakta ekstrakte edilebilir metal içerikleri ile sebzelerdeki metaller arasındaki ilişkiyi açıklamak için BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan toprakta Cu, Cd ve Pb birikiminin ve sebzelerde ise Pb, Ni, Cr, Co ve Cd birikiminin olduğunu açıklamışlardır. [19]

Sun ve ark. Yaz ve kış aylarında atmosferde asılı kalan As ve (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Cd ve Mn) gibi ağır metallerin sağlık üzerine etkilerini ve biyoalınabilirliğini açıklamak için BCR Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. [20]

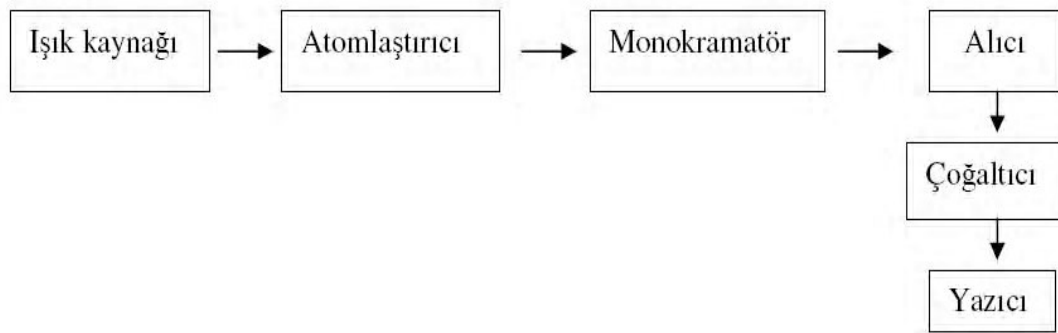
Tessier ve ark. Ardışık kimyasal ekstraksiyonlar içeren, eser metallerin partiküllerini türlemek için; değişebilir, karbonatlara bağlı, Fe-Mn oksidanlarına bağlı, organik maddeye bağlı ve kalıntı olmak üzere beş basamağa ayrılmış metot geliştirmişlerdir. [21]

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri, hem eser hem de yüksek derişimlerdeki metalik elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılan evrensel bir analitik metottur.

Bu metodun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiyon spektrometresi denir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur [22-23].

Şekil 1.1’de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil1.1. AAS'nin blok şeması.

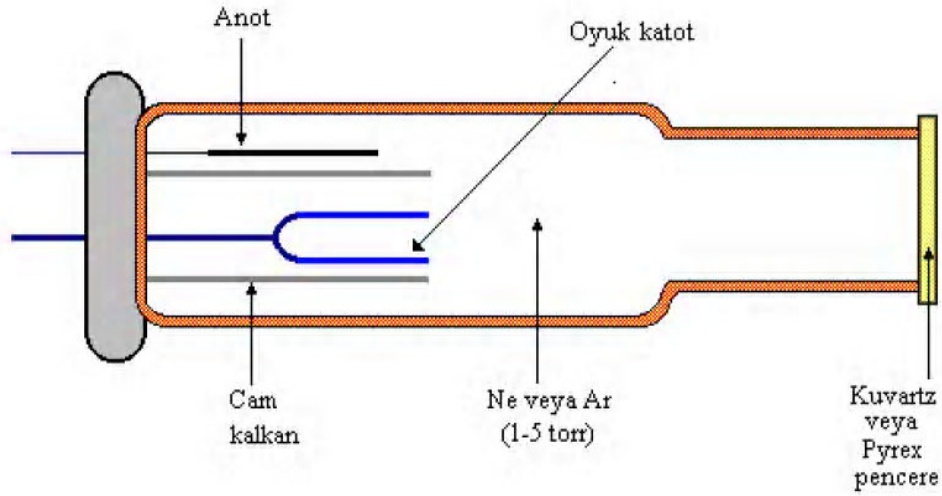
Düzenegin ilkesi diğer spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır [7].

1.5. Işın Kaynakları

Atomlar farklı dalga boylarında ışık absorplarlar. Bu dar ışık absorpsiyonunu maksimum duyarlılıkla ölçmek için atomların absorplayabileceği spesifik dalga boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışık kaynağı kullanılması gerekir. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyonu az spektral girişimli çok spesifik bir analitik teknik haline getirir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambası (OKL) ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL) [23].

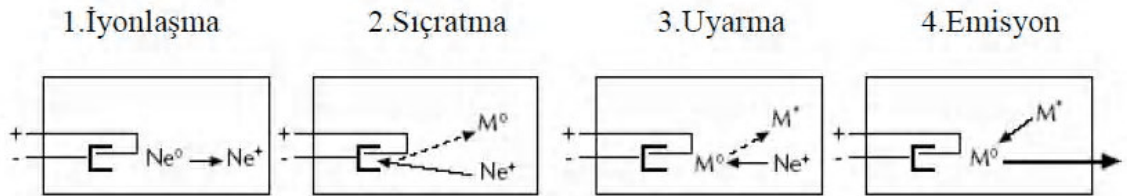
1.5.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir (Şekil 1.2). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır.



Şekil 1.2. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambasının emisyon süreci Şekil 1.3'te resimlerle açıklanmaktadır. Anot ile katot arasına bir elektriksel potansiyel (~ 300 V) uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü inert gaz iyonları ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzenir veya tüpün cam duvarlarında birikir [7].



Şekil 1.3. Oyuk katot lambasının emisyon süreci, Ne^0 temel düzeydeki neon atomu, Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu, M^0 temel düzeydeki metal atomu, M^* uyarılmış düzeyde ki metal iyonu.

Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun

süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırırılar [24].

1.5.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır [25-26].

1.5.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [27].

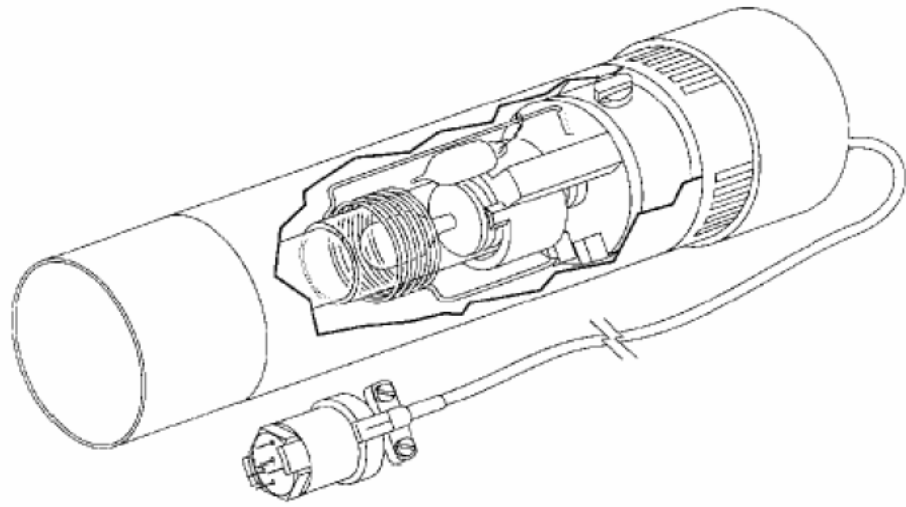
1.5.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar [1].

1.5.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarındandır ve

oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [28]. (Şekil 1.4.)



Şekil 1.4. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL).

1.6.Atomlaştırmacılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırmacının görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmacının etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırmacıdır. Kullanılan atomlaştırmacıları iki başlık

altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılardır [8].

1.6.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir [29].

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [26-28].

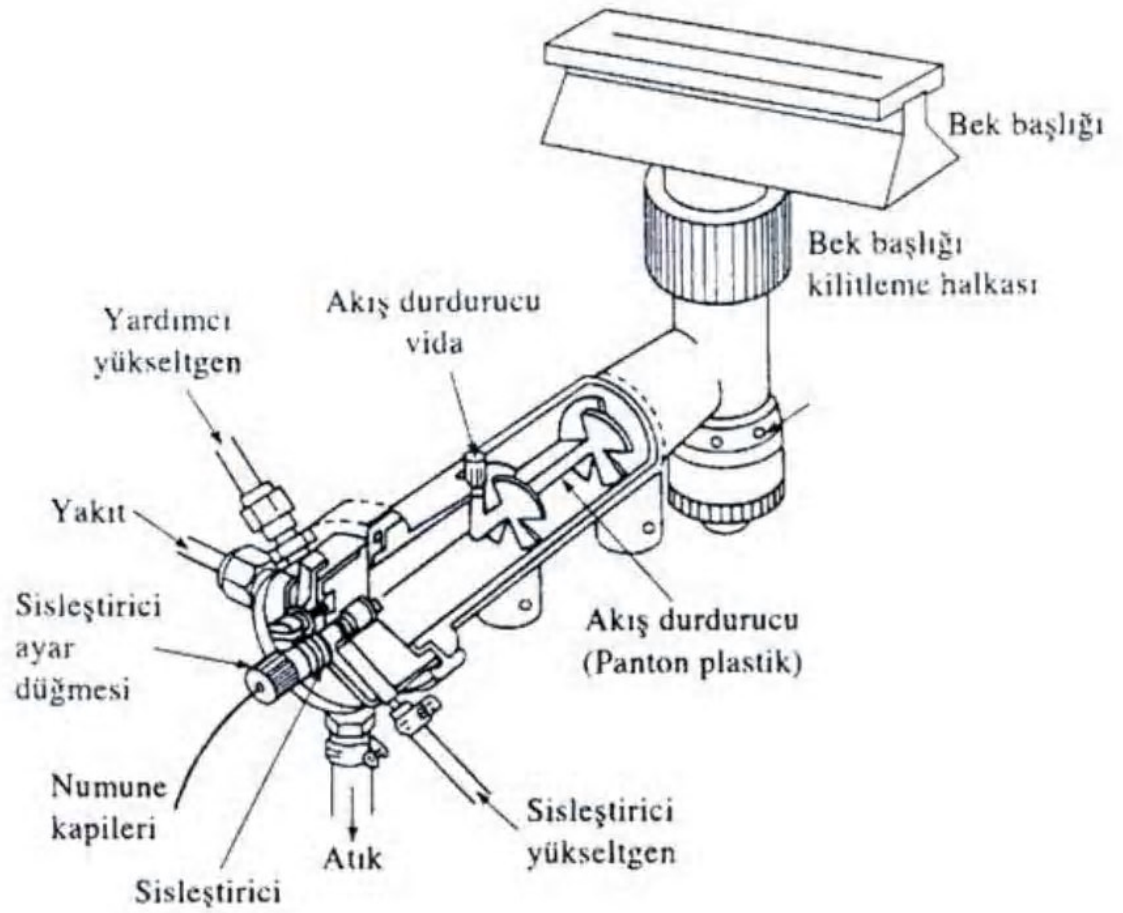
En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 1.1’de verilmiştir. Bakır, kursun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır. Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen

kimyasal etkiyle atomlarına ayırır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 1.1. AAS’de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	N_2O	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 1.5’de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirci kullanılan, tipik ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır. Laminar akışlı bekler, sakın bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir.



Şekil 1.5. Bir laminar akışlı bek [8].

1.6.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. [23-25].

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C)
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700 °C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur. (1800–2500 °C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100 – 200 °C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

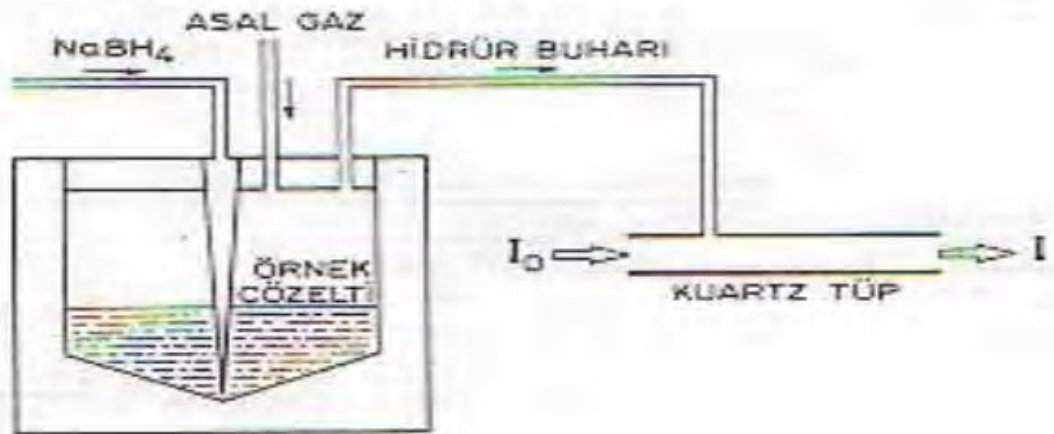
1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri alevle göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [30].

1.6.3. Özel atomlaştırma Teknikleri

Halen, atomik absorpsiyon tekniklerinde en yaygın numune verilme teknikleri, alevler ve elektrotermal atomlaştırıcılardır. Fakat başka atomlaştırma yöntemleri de vardır.

1.6.3.a.Hidrür Yöntemi

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda sodyumborhidrür (NaBH_4) ile oluşturdukları uçucu hidrürlerden yararlanılarak, bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır; birincisi, analit örnek matriksinden uzaklaştırılır ki, bu birçok girişimi önler. İkincisi, gözlenebilme sınırı grafit fırınla elde edilenden daha düşüktür.



Şekil 1.6. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek [8].

1.6.3.b. Soğuk Buhar Yöntemi

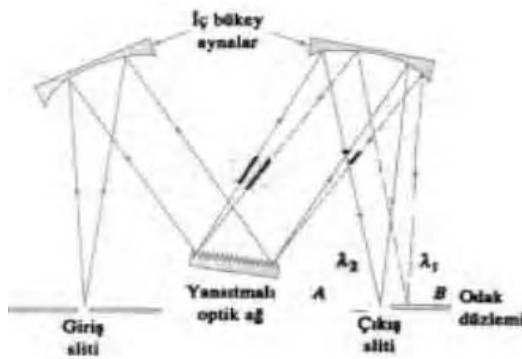
Cıvanın buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi en önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözeltide bulunan Hg^{2+} asitli ortamda SnCl_2 veya NaBH_4 çözeltisi ile elementel cıvaya dönüşür ve oluşan elementel cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını temin için grafit fırın veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda özel kuvarz hücreler kullanılmaktadır. Bu yöntemle 1 $\mu\text{g/L}$ miktarındaki civayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matriks engellemelerinin de önüne geçilmiş olur [8].

1.7. Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarıık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır [8]. Fakat en çok prizmalı monokromatörler kullanılır.

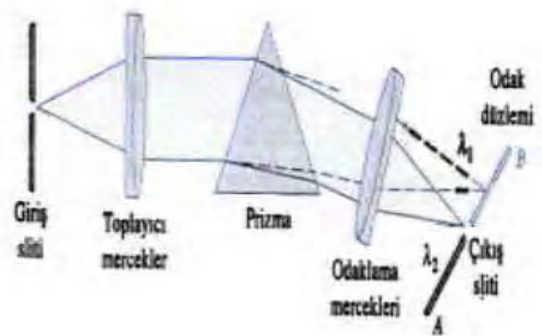
1.7.1 Prizmalı Monokromatörler

Prizmalar ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ısınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir.



(a)

Şekil 1.7.a) Optik ağılı monokromatör,



(b)

b) Bunsen prizmalı monokromatör

Birincisi, tek bir blok malzemeden yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli prizmanın Şekil 1.7.a’da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi sağ-elli kuvars olarak imal edilirken diğerleri sol-elli olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ısının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil 11.7.b’de, 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsen monokromatörünü göstermektedir [6].

1.8. Dedektör

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere dedektör denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak baslıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ısıya duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir [1].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Fotoçoğaltıcılarda, çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise selenyum katot kullanılır. Foto alıcılar yardımı ile elde edilen elektrik sinyalleri dijital analog ya da bir yazıcıdan absorbans olarak kaydedilir. Gerekirse, bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarak da okunabilir [31].

1.9. AAS’nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.9.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük birim absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [32-35].

1.9.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve uygulamada çok sayıda analizin tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır [8].

1.9.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Yapılan analizlerde sonuçlar birbirine ne kadar yakınsa ölçümleri kesinliği o kadar yüksektir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır [36].

1.9.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve bir seri kör çözelti hazırlanarak bulunur. $X + 3\text{skör}$ formülü ile bulunan derişimdir. skör kör çözeltinin standart sapmasıdır, X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır. [37]

1.9.5. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır GS değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir RSD değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim gereklidir [37]

1.9.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim-sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Standart ekleme, multi element

analizinde eser, minör, majör elementlerin aynı anda tayini gibi faktörler, doğrusal bölgenin belirlenmesinde zorunluluk gerektirmektedir. Ayrıca bu bölge en duyar bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık bağıl standart sapmanın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir [38].

1.10. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. AAS’de okunan absorbans değerleri çizgi spektrumuna girer. Çizgi kalınlığı 0,05 Å kadardır. AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır [24].

1.10.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS’de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafikte o değere karşılık gelen derişim değeri analiz edilen elementin derişimidir. [24].

1.10.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme

kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir [24].

1.11. AAS’de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi seklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å’dir. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle, 10^{-4} Å’den daha geniştir (0.02 - 0.05 Å) [24].

Doppler Etkisi: Atomların çok hızlı hareketleriyle ortaya çıkar. Monokromatöre (alıcıya) doğru ilerleyen atomlar düşük dalga boylarında, uzaklaşanlar ise yüksek dalga boylarında ışın yaymaları nedeniyle ortaya çıkar. Sesteki olayın benzeridir. Bu küçük dalga boyu kaymaları hattı genişletir. Doppler genişlemesi, absorpsiyonda da vardır. Gelen ışına doğru hareket eden atomlar, uzaklaşanlara göre daha uzun dalga boyunda ışın absorplarlar [39].

Basınç Etkisi: Sıcaklığın etkisi ile basınç artar ve basınç çarpışmayı artırır. Çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi) [24].

1.12. AAS’de Sıcaklık Etkisi

Temel enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_0) ile uyarılmış enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_j) arasındaki dağılım Boltzman dağılımı ile verilir. Bu,

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

şeklinde ifade edilir. Burada k , Boltzman sabiti (1.38×10^{-16} erg/derece), T mutlak sıcaklık (K), ΔE iki düzey arasındaki enerji farkı, P_j ve P_0 ise istatistiksel ağırlıklar olup her bir kuantum düzeyindeki eşit enerjiye sahip hallerin sayısıdır. Uyarılmış hallerin sayısı ne kadar büyükse, emisyon şiddetleri çok büyük olur. Boltzman eşitliğine göre, sıcaklık arttıkça, N_j 'nin değeri de büyür. Sıcaklık arttıkça uyarılmış atom sayısı artar ve dolayısıyla emisyon şiddeti artar. Bu yüzden sıcaklık kontrolü önemlidir.

Absorpsiyon ve floresans tekniklerinde, sıcaklık daha az önemlidir. Çünkü bu tekniklerde uyarılmış atomların değil, temel düzeydeki atomların sayısı önemlidir [39].

1.13. AAS'de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder. [39].

1.13.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının baslıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrıışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez [30].

Ya da ortama serbest bırakıcı reaktifler veya koruyucu reaktifler ilave edilerek bir nevi maskeleyme işlemi yapılabilir.

1.13.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler [24].

1.13.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbansdan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle

atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait, dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

1.13.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [32].

1.13.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biride, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimleri özel tekniklerle önlenir [38,39] .

1.14. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm

yapılır; birincisi analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbensleri toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorbensı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

1.14.1. Çift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm oyuk katot lambasından (OKL) gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0,2-0,5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbensı ölçümüne dayalı “dalga boyu modülasyonu tekniği” de geliştirilmiştir.

1.14.2. Sürekli Isın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbens ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ısın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbensı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardı ardına yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbens elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de D_2 +OKL ışınını devreye sokmaktadır.

1.14.3. Zeeman Yöntemi

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π - hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ^+ ve σ^- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π 'den $\sim 0,01$ nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne çopur yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırmacıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ -bileşeni ile etkileşerek absorbens

verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ - bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.

1.14.4. Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. İlk iki yöntem yaygın olarak kullanılmakta olup, son yöntem yeni ticari aletlerde kullanılmaya başlandı. Çift hat yöntemi, sınırlı kullanıma sahiptir [39].

2.BÖLÜM

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

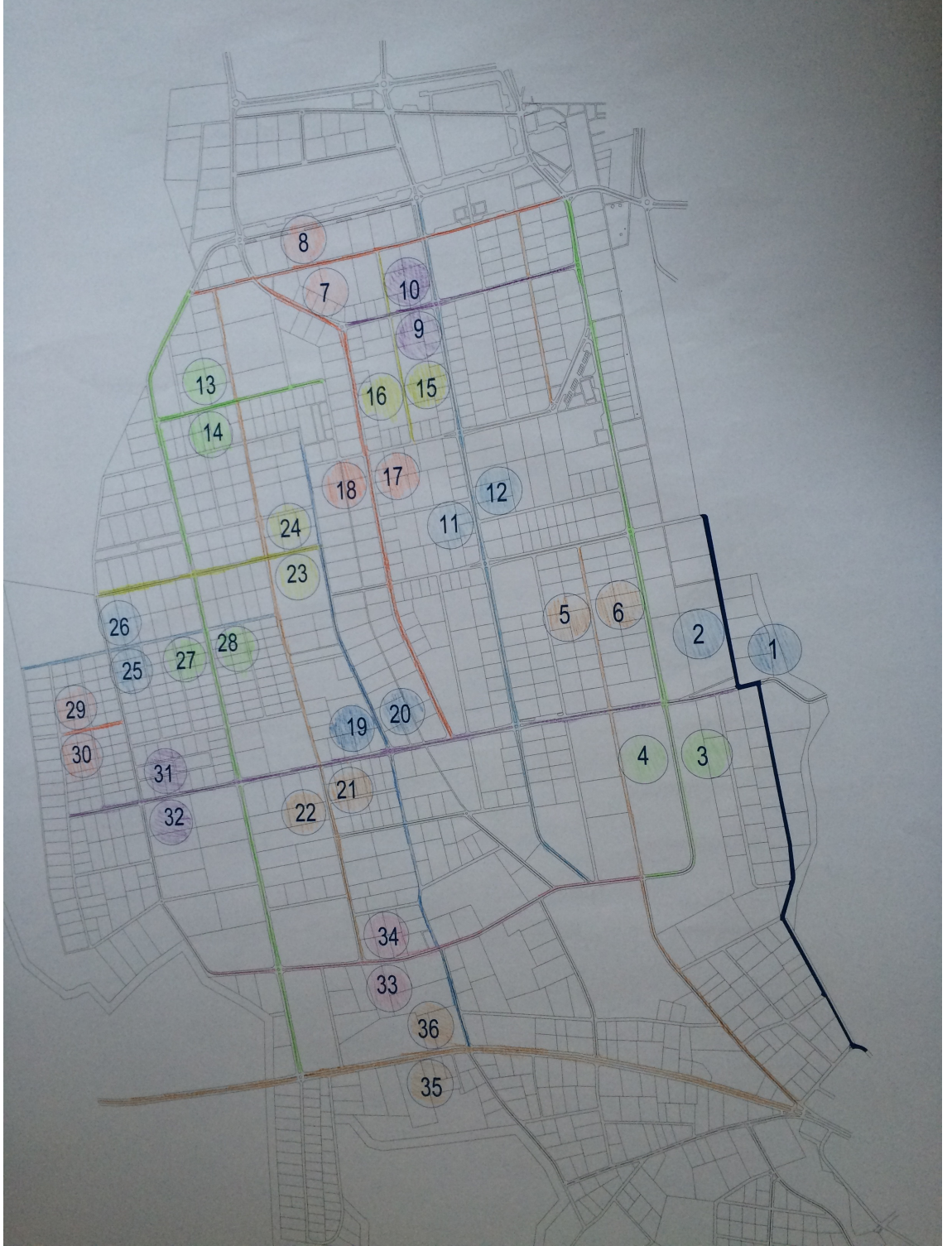
2.1. Cadde Tozu Örneklerinin Toplanması

Kayseri Organize Sanayi Bölgesi (OSB), Türkiye'nin en önemli endüstriyel bölgelerinden biridir. Kayseri'nin güneyinde yaklaşık 24 km²'lik alana kurulmuş hızla gelişmekte olan bir bölgedir. Bölge de 818 büyük iş kuruluşları vardır. Bunlar; ambalaj ve plastik (26), boya ve kimya (13), cam ürünler (9), elektrik ve elektronik (26), ev gereçleri (44), gıda (32), inşaat yapı malzemeler (31), kağıt (5), maden (8), makine (55), matbaa ve reklam (18), metal ürünler (157), mobilya (218), orman ürünleri (37), otomotiv yan sanayi (10), plastik (23), tekstil (81) ve diğer (18).

36 adet cadde tozu örneği, Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nin ana caddeleri üzerinden, yolların karşılıklı kenarlarının yaklaşık 100-150 metrelik mesafelerle süpürülmesiyle toplandı. Örnekler HNO₃ ile temizlenmiş kilitli poşetlerde muhafaza edildi. Örneklerin toplandığı yerler Şekil 2.1 ve örneklerin toplandığı caddelerde bulunan sanayi kuruluşları Tablo 2.1'de verilmiştir.

2.2. Cadde Tozu Örneklerinin Kurutulması

Cadde tozu örnekleri süzgeç kağıtları arasında 2-3 gün açık havada bekletilerek kurutuldu. Açık havada kurutma işlemiyle, cadde tozu örneğinin bileşiminde olabilecek kimyasal değişimler engellenmiş oldu.



Şekil 2.1. Örneklerin toplandığı OSB'si haritası

Tablo 2.1. Örneklerin toplandığı caddelerde bulunan sanayi kuruluşları

Örnek Numaraları	Sanayi kuruluşları
1	mobilya, tekstil, metal
2	mobilya
3	tekstil, akü, metal, plastik, gıda
4	tekstil, seramik, kağıt, metal, deterjan
5	tekstil, metal, makine, mobilya, petrol istasyonu
6	tekstil, otomotiv, konfeksiyon, matbaa, gıda, metal
7	tekstil, mobilya, metal
8	tekstil, mobilya, metal
9	tekstil, mobilya, metal, kağıt, plastik, makine
10	halı, mobilya, metal, makine, plastik, çelik
11	mobilya, metal, pil, cam, hurda kağıt, katı yakıt, çelik, gıda
12	inşaat, çelik, gıda, boya, kağıt, ahşap, ambalaj, tekstil, bakır kablo, metal
13	mobilya, ahşap, boya
14	plastik, döküm, mobilya, gıda, metal, çelik
15	tekstil, mobilya, mermer, çelik
16	mobilya, tekstil, metal, plastik,
17	tekstil, mobilya, gıda, metal, plastik, çelik, mermer,
18	plastik, inşaat, ahşap, mobilya, tekstil, gıda, metal, çelik
19	ambalaj, metal, tekstil, makine, plastik, çelik
20	mobilya, tekstil, ilaç, inşaat, plastik, kağıt, metal, çelik
21	metal, ambalaj, tekstil, gıda, mobilya, çelik, ambalaj, plastik
22	metal, mobilya, kablo, plastik, ambalaj, kağıt
23	makine, çelik, mobilya, metal, tekstil,
24	metal, makine, çelik, mobilya, cam, gıda, boya,
25	matbaa, çelik, plastik, gıda, ahşap, tekstil,
26	makine, petrol istasyonu, patlayıcı madde, tekstil, eksoz üretim, mobilya, ahşap, metal
27	stropor, deterjan, mobilya, plastik, çelik, plastik, demir, makine, karbondioksit saflaştırma tesisi, tekstil
28	metal, çelik, gıda, mobilya, makine, matbaa, otomotiv, tekstil,
29	metal, mobilya, gıda, plastik
30	makine, çelik, kimyasal
31	mobilya, tekstil, inşaat, plastik,
32	çelik, mobilya, ambalaj, çelik, inşaat, metal, plastik,
33	kimyasal(hes kimya), radyatör, metal, mobilya, kağıt
34	çelik, tekstil, metal, mobilya
35	plastik, mobilya, çelik, inşaat, ambalaj,
36	mobilya, makine, tekstil, ambalaj

2.3. Cadde Tozu Örneklerinin Analize Hazırlanması

Kurutulan cadde tozu örnekleri öncelikle havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütüldü. Dörtleme yöntemi ile alınan toprak örnekleri 75 mikron (200 mesh), 53 mikron (270 mesh) ve 38 (400 mesh) mikron'luk eleklerden elendi ve önceden HNO_3 ile temizlenmiş kilitli poşetlere kondu. Böylece cadde tozu örnekleri analize hazır hale getirilmiş oldu.

2.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması

Kullanılan bütün cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce deterjan ve çeşme suyu ile yıkandı. Kurutma sonrası en az 24 saat süreyle derişik nitrik asitle bekletilerek malzeme üzerinde kalmış muhtemel kimyasal kirliliğin çözülmesi sağlandı. Derişik asitten çıkan malzemeler saf su ile iyice yıkanarak asitten arındırıldı ve etüvde kurutuldu. Bu işlem malzemenin her kullanımdan önce tekrar edilmek suretiyle, kullanılan laboratuvar malzemelerinden gelebilecek kimyasal kirliliği önlemek amacı ile yapıldı.

Yürütülen çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin analitik saflıkta olmasına dikkat edildi. Kimyasal maddelerden ve kullanılan laboratuvar malzemelerinden gelebilecek metal kirliliğinin belirlenebilmesi için her işlem basamağında üç paralel olarak kör çalışma yapıldı.

2.5. Kullanılan Aletler

2.5.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının tayininde Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Hava/asetilen alevi ile çalışıldı. Tayinler kalibrasyon doğrusu yöntemi ile yapıldı. Çalışma parametreleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (Amper)	Alev Gazları	
				Hava (L dk ⁻¹)	Asetilen (L dk ⁻¹)
Co	240,7	0,2	30	17	2
Cu	324,8	0,7	15	17	2
Cr	357,9	0,7	10	17	3
Fe	248,3	0,7	15	17	2
Mn	279,5	0,2	20	17	2
Ni	232,0	0,2	30	17	2
Zn	213,9	0,7	10	17	2
Pb	283,3	0,7	15	17	2
Cd	228,8	0,7	8	17	2

2.5.2. Santrifüj

Rotafix 32 Zentrifugen marka santrifüj, santrifüj işlemlerinde kullanıldı.

2.5.3. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

2.5.4. Çalkalayıcı

Çalkalama işlemi için, Clifton marka çalkalayıcı kullanıldı.

2.6. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları

1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L⁻¹ olan %65 (w/w)'lik HNO₃'ten 6,9 mL alıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 kg L⁻¹ olan %65 (w/w)'lik HNO₃'ten 13,8 mL alıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,11 M CH₃COOH Çözeltisi : Yoğunluğu 1,05 kg L⁻¹ olan % 100 (w/w)'lik CH₃COOH'ten 3,14 mL alınıp saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

0,5 M H₂NOH.HCl Çözeltisi (pH 1,5) : 17, 375 g H₂NOH.HCl tartılıp saf suda çözülerek 500 mL'ye tamamlandı. pH ayarı içi 2 M HNO₃ çözeltisi kullanıldı.

8,8 M H₂O₂ Çözeltisi : Yoğunluğu 1,1 kg L⁻¹ olan % 30 (w/w)'lik H₂O₂'ten 226,8 mL alınıp saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

1 M CH₃COONH₄ Çözeltisi (pH 2) : 38,5 g H₂NOH.HCl tartılıp saf suda çözülerek 500 mL'ye tamamlandı. pH ayarı içi 2 M HNO₃ çözeltisi kullanıldı.

Kral Suyu : HCl asit ve HNO₃'in 3:1 oranında göre karıştırılmasıyla oluşur.

2.7. Uygulanan Yöntem

2.7.1 Cadde Tozu Analizleri İçin Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (SM&T)

Ardışık ekstraksiyon yöntemi toprak ve sedimentlerde eser elementlerin bulunduğu fizikokimyasal formlarını ve hareketliliklerini incelemek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin birbiri ile karşılaştırılabilir olmaması nedeniyle, Avrupa Birliği Referans Komisyonu tarafından yöntemler arasında bir uyum sağlamak amacıyla toprak ve sediment örneklerinin analizi için standart bir yöntem hazırlandı. Eski adı BCR yeni adı SM&T (The Standards, Measurements and Testing Programme) olan bu yöntem toprak ve cadde tozundaki ağır metal fraksiyonlarını sırasıyla; değiştirilebilir ve asitte çözünür (karbonatlara bağlı), indirgenebilir (Fe-ve Mn- oksitlere bağlı) ve yükseltgenebilir (organik maddelere ve sülfürlere bağlı) metaller olarak yalnız üç basamakta değerlendirir. Kalıntı, yalnız kuvvetli asit karışımlarında (örneğin kral suyu, HNO₃ + HClO₄ + HF asitler gibi) çözünebilir mineral fazdaki metalleri içerir.

Ardışık ekstraksiyon yönteminin genel akışı şu şekildedir.

I. BASAMAK

Analize hazır hale getirilen cadde tozu örneklerinden üç paralel olmak üzere 1.00 g tartıldı ve üzerine 40 ml 0,11M CH_3COOH eklendi. Karışım 16 saat süreyle $22\pm 2^\circ\text{C}$ 'e ayarlanmış çalkalayıcıda çalkalandı. Örnekler 3500 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj edildi. Çözelti kısmı dekante edilerek bir beherde toplandı ve kuruluğa yakın buharlaştırılarak 1M HNO_3 ile 5 mL'ye tamamlandı. Tüpteki kalıntı üzerine 20mL distile su eklenerek 15 dakika 3500 rpm'de santrifüj edildi. Örnek kaybına sebep olmaksızın sıvı atıldı. Bu işlemle asitte çözünür ve karbonatlara bağlı metaller ekstrakte edildi.

II. BASAMAK:

Birinci basamaktan kalan kalıntı üzerine 40 mL 0,5M $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$ (pH 1,5) eklendi 16 saat süreyle $22\pm 2^\circ\text{C}$ 'e ayarlanmış çalkalayıcıda çalkalandı. 3500 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj edildi. Çözelti kısmı bir behere dekante edildi, ve kuruluğa yakın buharlaştırılarak 1M HNO_3 ile 5 mL 'ye tamamlandı. Kalıntı üzerine 20 mL destile su eklenerek 3500 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Örnek kaybına sebep olmaksızın üstteki sıvı atıldı. Bu işlemle indirgenebilir formdaki metaller (Mn ve Fe- oksitlere bağlı) ekstrakte edildi.

III. BASAMAK:

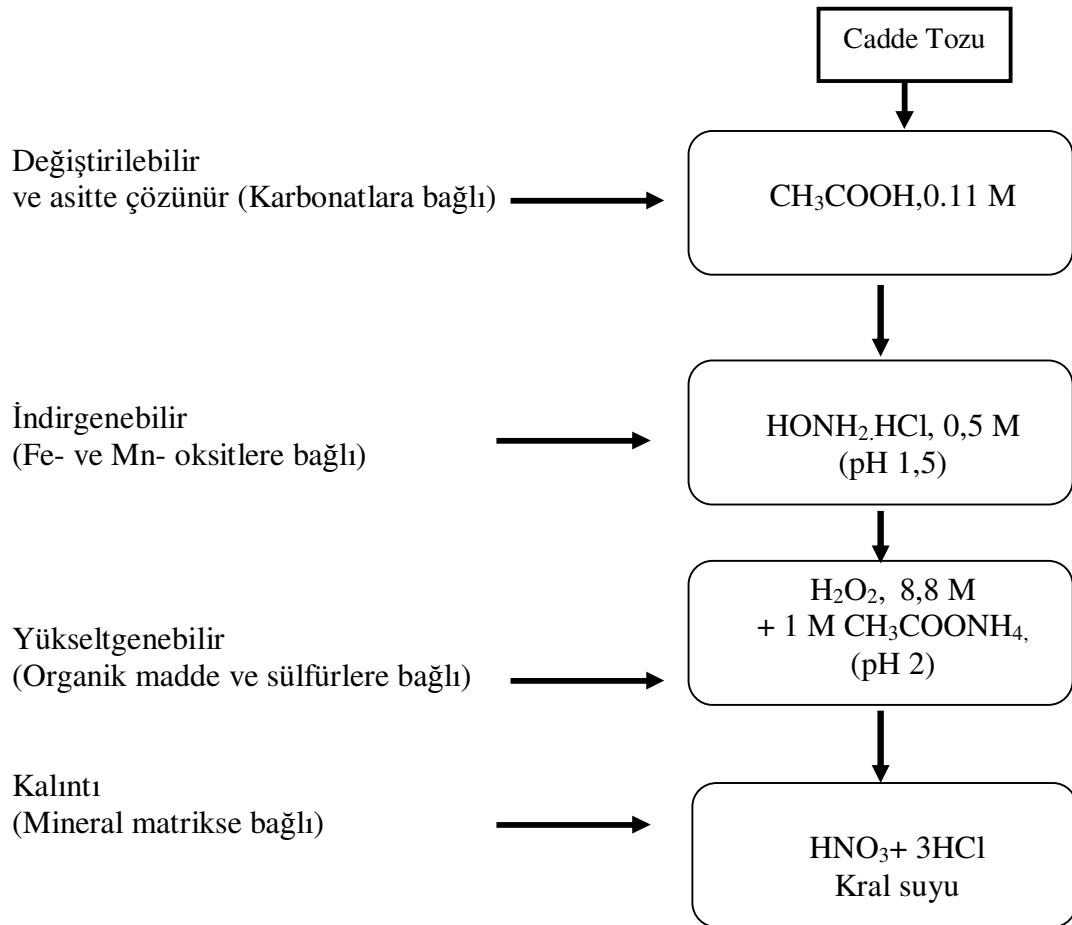
İkinci basamaktan kalan kalıntı üzerine 10 ml 8,8 M H_2O_2 eklenerek 1 saat süreyle oda sıcaklığında elle çalkalandı. Isıtıcı üzerindeki su banyosunda H_2O_2 , kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Yeniden 10 ml 8,8 M H_2O_2 eklenerek çözelti hacmi kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Tüp içine 50 ml 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2) eklenerek 16 saat süreyle $22\pm 2^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış çalkalayıcıda çalkalandı. 3500 rpm'de 15 dakika süreyle santrifüj edildi. Dekante edilen çözelti buharlaştırılarak 1M HNO_3 ile 6 ml'ye tamamlandı. Kalıntı 20 ml destile su eklenerek 15 dakika 3500 rpm'de santrifüj edildi. Üsteki sıvı

madde kaybına sebep olmaksızın atıldı. Bu işlemle yükseltgenebilir formdaki metaller (sülfürlere ve organik maddelere bağlı) ekstrakte edildi.

IV. BASAMAK

Kalıntı üzerine önce 10 ml kral suyu eklenerek bir beher içerisinde kuruluğa yakın buharlaştırma yapıldı ve tekrar 10 ml kral suyu eklenerek aynı işlem tekrar edildi. Kalıntı 1M HNO₃ ile mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü buharlaştırılarak 5 ml 1M HNO₃ ortamına alındı. Bu basamakta önceki üç basamakta ekstrakte edilemeyen metaller ekstrakte edildi.

Kullanılan işlemin akış şeması Şekil 2.2’de ve her bir ekstraksiyon basamağından elde edilen metal derişimleri Tablo 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Ardışık ekstraksiyon yöntemi akış şeması

Tablo 2.3 Elementlerin BCR ardışık ekstraksiyon basamaklarından elde edilen ortalama derişimleri, standart sapma, maksimum ve minimum değerleri ($\mu\text{g/g}$), N=36.

Element	Ortalama	Standart sapma	Maksimum	Minimum	Sınır değerler [40]
Cu 1	3,11	1,49	6,76	1,06	5-80
Cu 2	3,87	1,90	8,72	0,98	
Cu 3	41,6	16,7	80,6	16,7	
Cu 4	50,8	17,8	95,4	23,8	
Cu t ^a	99,3	29,6	158	50,7	
Pb 1	12,2	7,2	39,7	2,93	2-20
Pb 2	16,6	6,7	39,1	7,11	
Pb 3	56,8	12,5	80,3	26,0	
Pb 4	114	32	177	54,3	
Pb t ^a	200	44	260	102	
Ni 1	4,45	1,73	8,85	1,98	5-500
Ni 2	4,67	1,75	7,79	0,81	
Ni 3	7,46	2,47	13,3	2,48	
Ni 4	23,5	8,4	51,0	11,8	
Ni t ^a	40,1	11,9	79,8	21,0	
Co 1	1,51	1,09	4,87	- ^b	1-50
Co 2	1,43	1,26	6,37	- ^b	
Co 3	3,25	1,76	7,92	0,59	
Co 4	10,7	3,2	18,3	5,28	
Co t ^a	16,9	5,7	31,4	6,71	
Cd 1	0,51	0,21	3,02	2,28	0,03-0,3
Cd 2	0,74	0,31	3,51	2,12	
Cd 3	1,04	0,55	4,53	2,19	
Cd 4	1,35	0,67	4,89	2,10	
Cd t ^a	3,64	1,27	15,1	9,64	
Cr 1	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	10-200
Cr 2	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	
Cr 3	7,15	2,33	16,3	3,90	
Cr 4	9,85	3,60	19,3	4,95	
Cr t ^a	17,0	4,6	31,3	9,41	
Mn 1	39,1	13,7	65,4	9,50	200-2000
Mn 2	55,0	18,0	103	12,9	
Mn 3	59,4	25,9	128	17,4	
Mn 4	269	94	501	111	
Mn t ^a	422	125	750	231	
Fe 1	79,7	50,3	328	13,1	0,5-10 %
Fe 2	230	88	531	104	
Fe 3	320	102	628	172	
Fe 4	19754	6013	31700	6820	
Fe t ^a	20385	6046	32178	7366	
Zn 1	73,6	34,6	165	34,7	20-300
Zn 2	101	24	158	51,6	
Zn 3	115	46	212	59,4	
Zn 4	487	144	744	210	
Zn t ^a	777	186	1125	406	

a: Toplam derişim: ekstraksiyon basamaklarındaki derişimlerin toplamı b:gözlenebilme sınırının altında

2.7.2. Cadde Tozu Örneklerinin Analizinde Kullanılan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi için % Geri Kazanma Çalışması

Ardışık ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu belirlemek için % geri kazanma çalışması yapıldı. Bu amaçla 75 mikron (200 mesh) tanecik boyutlu, 6 farklı cadde tozu örneklerinden 1,00 g olmak üzere 3 paralel alındı ve cadde tozu örnekleri üzerine 2 kez 10 ml olmak üzere kral suyu ilave edildi. Kuruluğa yakın buharlaştırma sonrası çözünmeyen atık, 1M HNO₃ kullanarak mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü yeniden kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Kral suyunda çözünen metaller 1M HNO₃ ile 5 ml'ye alındı. % geri kazanma değerlerinin hesaplanmasında, her bir örnek için ardışık ekstraksiyon basamaklarının toplamı, aynı örneğin doğrudan kral suyu işleminden elde edilen derişimine oranlanarak bulundu.

Tablo 2.4 Örneklere uygulanan kral suyu çözünürleştirilmesi ile ardışık ekstraksiyon işleminden elde edilen toplam derişimlerin karşılaştırılması

Örnek # 5				Örnek # 9			Örnek # 14		
Element	$\Sigma 1234^a$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)	$\Sigma 1234$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)	$\Sigma 1234$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)
Cd	11,2±1,5	12,1± 0,2	93	11,9 ± 0,4	12,6±0,5	95	9,7± 0,2	9,84±1,05	99
Co	11,2 ± 0,6	11,1± 0,2	101	9,44 ± 1,1	9,41±0,56	100	16,7±0,51	17,1± 0,4	98
Cr	24,5 ± 2,4	26,1± 2,1	94	16,0 ± 2,8	15,2 ± 1,0	101	22,7 ± 0,8	21,6 ± 1,0	105
Cu	88,8 ± 4,1	87,1± 2,3	102	89,5 ± 1,1	87,2 ± 3,7	103	91,9 ± 3,1	90,0 ± 4,8	102
Fe	19040±630	18760±702	102	20382±502	19967±754	101	9252±178	9140 ± 441	101
Mn	361 ± 14	372 ± 15	97	640 ± 16	652 ± 17	98	489 ± 16	475 ± 21	103
Ni	33,0 ± 1,2	34,2 ± 0,4	96	29,5 ± 2,4	28,9 ± 2,1	102	41,5 ± 2,0	43,1 ± 3,5	96
Pb	115 ± 2	112 ± 3	102	141 ± 11	136 ± 5	103	188 ±13	185 ± 5	102
Zn	865 ± 50	877 ± 46	99	1126 ± 72	1189 ± 87	95	554 ± 40	512 ± 40	108
Örnek # 21				Örnek # 25			Örnek # 33		
Element	$\Sigma 1234$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)	$\Sigma 1234$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)	$\Sigma 1234$ ($\mu\text{g/g}$)	Kral Suyu ($\mu\text{g/g}$)	R (%)
Cd	14,9 ± 0,4	15,4 ± 1,6	96	12,7 ± 0,3	13,2 ± 1,1	97	12,8 ± 0,3	13,9 ±1,3	92
Co	11,5 ± 0,6	11,2 ± 0,6	102	19,9 ± 1,1	18,5 ± 1,2	107	20,5 ± 1,3	19,4 ± 1,8	106
Cr	13,0 ± 0,4	12,4 ± 0,6	105	18,4 ±1,3	18,0 ± 1,1	102	13,8 ±1,0	12,9 ± 0,9	107
Cu	89,1 ± 5,8	82,6 ± 5,0	108	64,5 ± 4,4	63,2 ± 4,7	102	90,5 ± 7,3	89,4 ± 8,1	101
Fe	19845±734	19402±880	102	19374±1288	18226±756	106	22674±580	21864±910	104
Mn	231 ± 9	221 ± 15	104	459 ± 28	460 ± 38	100	283 ± 14	271 ± 16	104
Ni	26,4 ± 1,6	24,3 ± 2,2	108	44,4 ± 2,4	45,4 ± 3,3	98	45,8 ±3,0	47,0 ± 1,2	97
Pb	244 ± 14	232 ± 6	106	232 ±17	217 ± 12	107	240 ± 20	229 ± 14	105
Zn	632 ± 33	662 ± 38	95	746 ± 51	699 ± 60	107	982 ± 65	928 ± 70	106

a: Mean $\pm$ SD (n=3).

2.7.3. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

Cadde tozu örneklerinin analizinde kullanılan yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için standart referans madde kullanılarak yüzde geri kazanma verimlerine bakıldı. SRM analizi için 3 paralel 1,00 g (BCR-701) alındı. Ardışık ekstraksiyon metodu uygulandıktan sonra 1M HNO₃ ortamına alınan örneklerdeki metal derişimleri FAAS ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.5’de görölmektedir.

Tablo 2.5 Sertifikalı referans maddenin analiz sonuçları (BCR-701)

Element	Basamak	^a Bulunan değer (µg/g)	^b Sertifikalı değer (µg/g)	R (%)
Cd	F1	6,95 ± 0,14	7,3 ± 0,4	95
	F2	3,88 ± 0.30	3,77 ± 0,28	103
	F3	0,31 ± 0,04	0,27 ± 0,06	115
Cr	F1	2,23 ± 0,03	2,26 ± 0,16	99
	F2	48,5 ± 1,6	45,7 ± 2,0	106
	F3	145 ± 5	143 ± 7	101
Cu	F1	46,9 ± 1,3	49,3 ± 1,7	95
	F2	125 ± 2	124 ± 3	101
	F3	56,1 ± 1,1	55 ± 4	102
Ni	F1	15,3 ± 0,6	15,4 ± 0,9	99
	F2	26,0 ± 1,1	26,6 ± 1,3	98
	F3	16,8 ± 0,4	15,3 ± 0,9	110
Pb	F1	3,55 ± 0,13	3,18 ± 0,21	112
	F2	128 ± 3	126 ± 3	102
	F3	9,2 ± 1,7	9,3 ± 2.0	99
Zn	F1	196 ± 6	205 ± 6	96
	F2	121 ± 5	114 ± 5	106
	F3	51,7 ± 2,8	46 ± 4	112

^a Ortalama ± SD (n=3). ^b% 95 Güven seviyesinde.
Sonuçlardan görüldüğü gibi, % R değerleri oldukça uyumlu idi.

2.7.4. Ardışık Ekstraksiyon İşlemi ve Cadde Tozu Örneklerini Çözme İşlemi için Elementlerin Gözlenebilme Sınırı Değerleri

Cadde tozu örneklerinin analizinde kullanılan yöntemde her bir ekstraksiyon basamağında kullanılan yöntem için elementlerin gözlenebilme sınırı değerlerini belirlemek amacıyla 10 paralel kör analizi yapıldı. Hesaplamalarda $3s/b$ eşitliği dikkate alındı. Bu eşitlikte s : kör değerlerinin standart sapması, b ise kullanılan kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Sonuçlar Tablo 2.6'de gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Cadde Tozu örneklerinin Ardışık Ekstraksiyon Basamaklarında Elementlerin Gözlenebilme Sınırı Değerleri (mg/L)

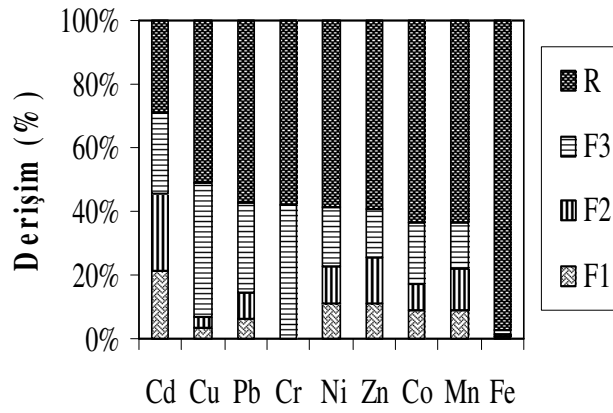
Cadde Tozu Örneklerini Çözme Yöntemi				
Element	HOAc	HONH ₂ HCl	NH ₄ OOCCH ₃	Kral Suyu
Ni	0,038	0,011	0,014	0,030
Mn	0,004	0,005	0,005	0,009
Co	0,011	0,010	0,009	0,026
Fe	0,021	0,024	0,016	0,041
Cr	0,013	0,010	0,016	0,049
Zn	0,005	0,007	0,005	0,012
Cu	0,006	0,007	0,008	0,018
Pb	0,045	0,078	0,040	0,072
Cd	0,005	0,007	0,005	0,008

3.BÖLÜM

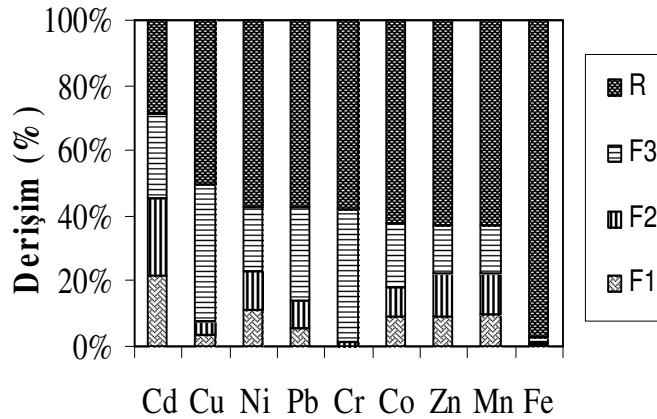
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Cadde Tozu Örneklerinin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

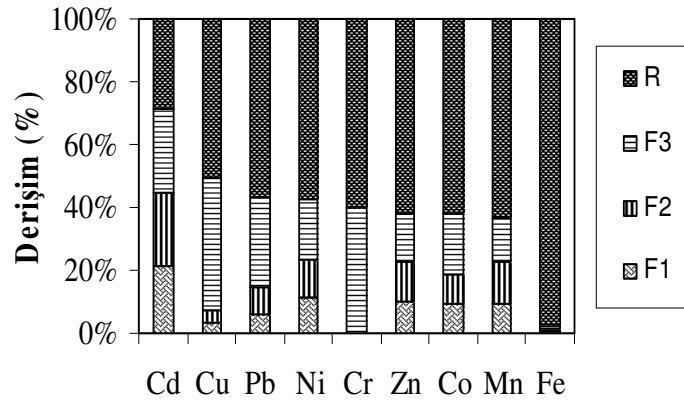
Birinci basamakta 0,11 M CH_3COOH , ikinci basamakta 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (pH=1,5), üçüncü basamakta 8,8 M H_2O_2 + 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH=2) ve dördüncü basamakta kral suyu kullanılarak yapılan BCR ardışık ekstraksiyon işleminden elde edilen element içerikleri, 3 farklı tanecik boyutu için derişimler (%) Şekil 3.1, 3.2, 3.3’de görölmektedir.



Şekil 3.1. Cadde tozları ekstraktlarındaki metallerin 75 µ için % derişimleri



Şekil 3.2. Cadde tozları ekstraktlarındaki metallerin 53 µ için % derişimleri



Şekil 3.3. Cadde tozları ekstraktlarındaki metallerin 38 µ için % derişimleri

Elementlerin ilk 3 basamaktaki derişimlerin toplamı üzerine kurulan % hareketlilik sırası aşağıdaki gibidir:

Cd (71.3) > Cu (48.9) > Pb (42.8) ≈ Cr (42.1) > Ni (41.4) > Zn (40.9) > Co (36.6) ≈ Mn (36.3) > Fe (3.1) < 75µm için.

Cd (71.5) > Cu (49.5) > Ni (42.8) ≈ Pb (42.4) > Cr (41.7) > Co (37.6) ≈ Zn (37.3) > Mn (36.7) > Fe (2.9) < 53 µm için.

Cd (71.1) > Cu (49.4) > Pb (43.2) > Ni (42.8) > Cr (40.3) > Zn (38.0) ≈ Co (38.0) > Mn (36.9) > Fe (2.8) < 38 µm için.

Genel olarak, Cd ve Cu üçüncü ve dördüncü basamaklarda yaklaşık eşit oranlarda bir % dağılım göstermiştir, % 30, % 37, ve % 40 % 51. Muhtemelen Cd ve Cu cadde tozlarında organik maddelere bağlı ya da sülfürleri şeklinde bulunmaktadır. Zn, % 59, Pb % 59, Ni, % 61, Mn, % 62, Co, % 63, Cr, % 65 ve Fe % 97 olmak üzere en çok dördüncü basamakta, yani kral suyu ile ekstrakte edilebilmişlerdir. Bu elementlerin ikinci en yüksek ekstrakte edilebildiği derişim, Zn, % 15, Pb % 28, Ni % 18, Co % 19 ve Cr % 35 ile üçüncü basamakta, Mn % 15 ve % 13 ile ikinci ve üçüncü ekstraksiyon basamağında ekstrakte edilmiştir.

3.2. Cadde Tozu Örneklerinin Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Ortalama toplam Cd, Cu, Pb ve Zn derişimleri üç tanecik boyutu, sırasıyla 3, 80, 20 ve 300 µg/g tipik toprak derişimlerinin üst limitlerinden daha fazla bulunmuştur [40]. Bu derişimler, Cd için yaklaşık 40 kat, Pb için 10 kat, Cu için 1,25 kat ve Zn için 2,7 kat ile

limit değerlerin çok üstündedir. Bu bölgenin trafik ve sanayi gibi antropojenik metal kirliliği kaynaklarından etkilendiği yorumu yapılabilir.

Cu: Cadde tozu örneklerindeki Cu derişimi için ortalama değerler CH_3COOH 'de 3 $\mu\text{g/g}$, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 'de 3,8 $\mu\text{g/g}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'de 38,5 $\mu\text{g/g}$, kral suyunda 50,8 $\mu\text{g/g}$ olarak tayin edilmiştir. Bu değerler cadde tozu örnekleri için sınır Cu derişimleri (5-80 $\mu\text{g/g}$) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Cu derişimi (96,1) $\mu\text{g/g}$ olup, cadde tozu örneklerinde Cu elementi için bir kirlenme söz konusudur. Bunun sebebi olarak örneklerin alındığı bölgedeki sanayi kuruluşlarının emisyonu gösterilebilir.

Pb: Pb derişimi ortalama değeri CH_3COOH 'de 9,5 $\mu\text{g/g}$, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 'de 13,5 $\mu\text{g/g}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'de 80,6 $\mu\text{g/g}$, kral suyunda 112 $\mu\text{g/g}$ olarak ölçüldü. Bu değerler Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örneklerindeki sınır Pb derişimleri (2-20 $\mu\text{g/g}$) ile karşılaştırıldığında ortalama toplam Pb derişiminin (215,6 $\mu\text{g/g}$), üst sınır değerinin yaklaşık on katı olduğu görülmektedir. Cadde tozu örneklerinde Pb derişiminin bu kadar yüksek çıkması örneklerin alındığı yerdeki, ağır sanayinin baca gazları ve trafik ile açıklanabilir. Bunun sebebi olarak da süper ve normal benzin içine konulan ve vuruntu önleyici olarak kullanılan kurşun tetraetil $\{\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\}$ gösterilebilir.

Ni: Ni derişimlerinin ortalama değeri CH_3COOH 'de 3,8 $\mu\text{g/g}$, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 'de 4 $\mu\text{g/g}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'de 6,8 $\mu\text{g/g}$, kral suyunda 22,8 $\mu\text{g/g}$ olarak tayin edilmiştir. Bu değerler Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örnekleri için sınır Ni derişimleri (5-500 $\mu\text{g/g}$) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Ni derişimi (37,4 $\mu\text{g/g}$) sınır değerleri arasında tayin edilmiştir.

Co: Co derişimlerinin ortalama değeri CH_3COOH 'de 2,3 $\mu\text{g/g}$, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 'de 1,4 $\mu\text{g/g}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'de 3,2 $\mu\text{g/g}$, kral suyunda 10,7 $\mu\text{g/g}$ olarak tayin edilmiştir. Bu değerler Co için verilen sınır derişimleri (1-50 $\mu\text{g/g}$) ile karşılaştırıldığında ortalama Co derişimi (17,6 $\mu\text{g/g}$) sınır değerleri arasında tayin edilmiştir.

Cd: Bu çalışmada Cd derişimi ortalama değeri CH_3COOH 'de 0,48 $\mu\text{g/g}$, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 'de 0,66 $\mu\text{g/g}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'de 1,2 $\mu\text{g/g}$, kral suyunda 1,1 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler; Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örneklerindeki sınır Cd

derişimleri (0,03-0,3 µg/g) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Cd derişimi (3,44 µg/g), Cd'un cadde tozu üst sınır değeri olan 0,3 µg/g dan çok yüksek çıktığı anlaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak da araç trafiğinin fazla olması nedeniyle Pb derişimine bağlı olarak Cd derişiminin de fazla olması ve ayrıca bölgenin sanayi kuruluşları gösterilebilir.

Cr: Cr derişimi ortalama değeri CH₃COOH'de 0 µg/g, NH₂OH.HCl'de 0 µg/g, CH₃COONH₄'de 6,1 µg/g, kral suyunda 11,4 µg/g olarak bulunmuştur. Bu değerler; Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örnekleri için sınır Cr derişimleri (10-200 µg/g) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Cr derişimleri (17,5 µg/g) sınır değerleri arasında tayin edilmiştir.

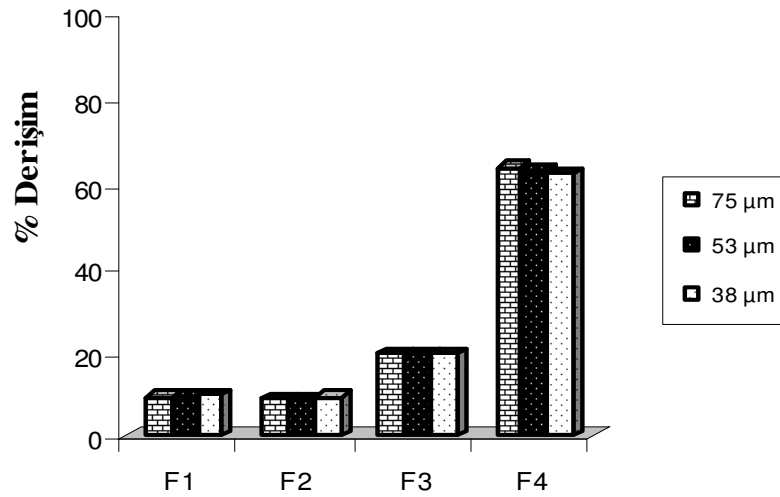
Mn: Mn derişimi ortalama değeri CH₃COOH'de 36,06 µg/g, NH₂OH.HCl'de 50,1 µg/g, CH₃COONH₄'de 43,8 µg/g, kral suyunda 211,3 µg/g olarak bulunmuştur. Bu değerler sınır Mn derişimleri (200-2000 µg/g) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Mn derişimleri (341,3 µg/g) sınır değerleri arasında tayin edilmiştir.

Fe: Fe derişimleri ortalama değeri CH₃COOH'de 79,7 µg/g, NH₂OH.HCl'de 230,4 µg/g, CH₃COONH₄'de 235,7 µg/g, kral suyunda 19754 µg/g olarak bulunmuştur. Bu değerler; Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örneklerindeki sınır Fe derişimleri (0.5-10 %) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Fe derişimleri (20300 µg/g) cadde tozunda bulunan alt sınır değeri 5000 µg/g değerinin yaklaşık 4 katı fazla çıkmıştır.

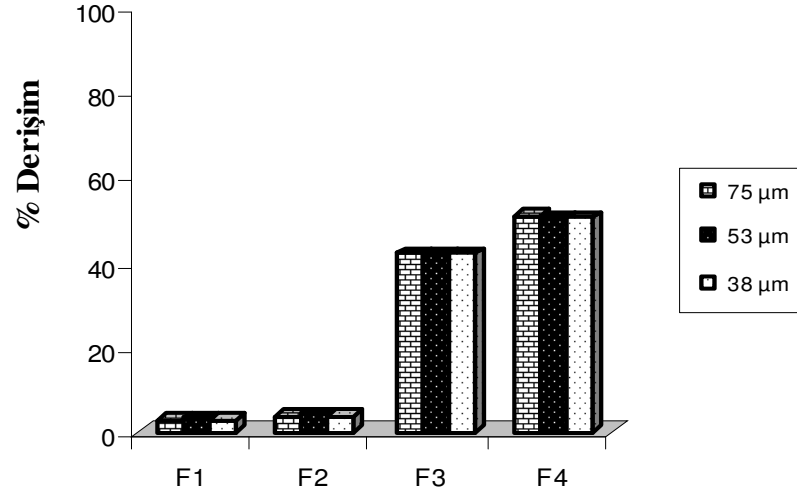
Zn: Zn derişimleri ortalama değeri CH₃COOH'de 87 µg/g, NH₂OH.HCl'de 112,2µg/g, CH₃COONH₄'de 119.2 µg/g, kral suyunda 460 µg/g olarak tayin edilmiştir. Bu değerler; Tablo 4.1'de verilen cadde tozu örneklerindeki sınır Zn derişimleri (20-300 µg/g) ile karşılaştırıldığında, ortalama toplam Zn derişimleri (778,4 µg/g) üst sınır değerinin yaklaşık 2.5 katı olduğu görülmektedir. Cadde tozu örneklerinde Zn derişiminin bu kadar yüksek çıkması örneklerin alındığı yerdeki ağır sanayinin baca gazları, yine bu bölgeye 16 km uzaklıktaki Çinkur fabrikası gösterilebilir.

3.3. Cadde Tozu Örneklerindeki Metallerin Derişimlerinin Tanecik Boyutuna Göre Değişimi

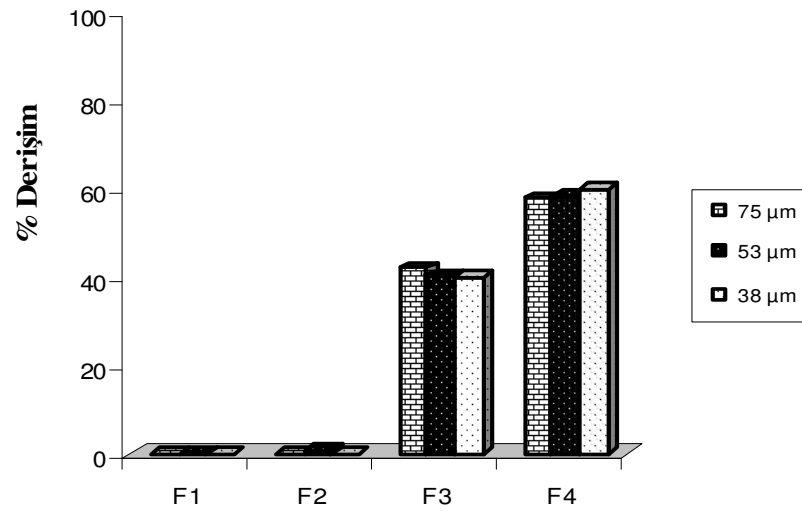
Tanecik boyutunun metal derişimine etkisinin olup olmadığının anlaşılması için, aynı örneğin 38, 53 ve 75 mikron'luk kısımlarına ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, Pb, Cd, Fe için sonuçlar sırasıyla Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12'de verilmektedir. Farklı tanecik boyutu ile yapılan analizlerde tanecik boyutunun örneklerin ağır metal içeriklerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu yüzden de cadde tozu örneklerinde geri kazanım çalışmaları, 75 mikron (200 mesh) tanecik boyutuna uygulandı.



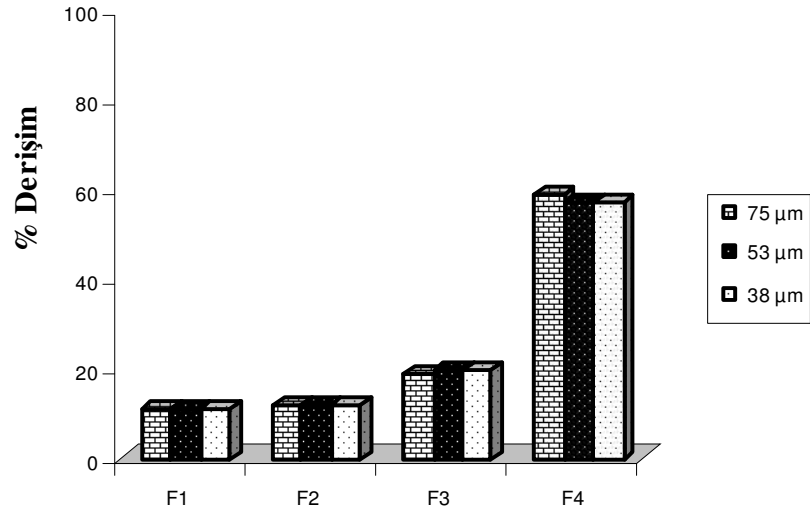
Şekil 3.4. Co derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



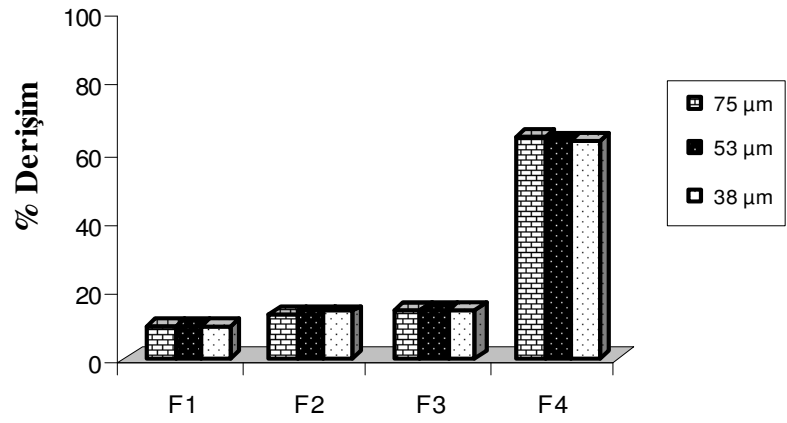
Şekil 3.5. Cu derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



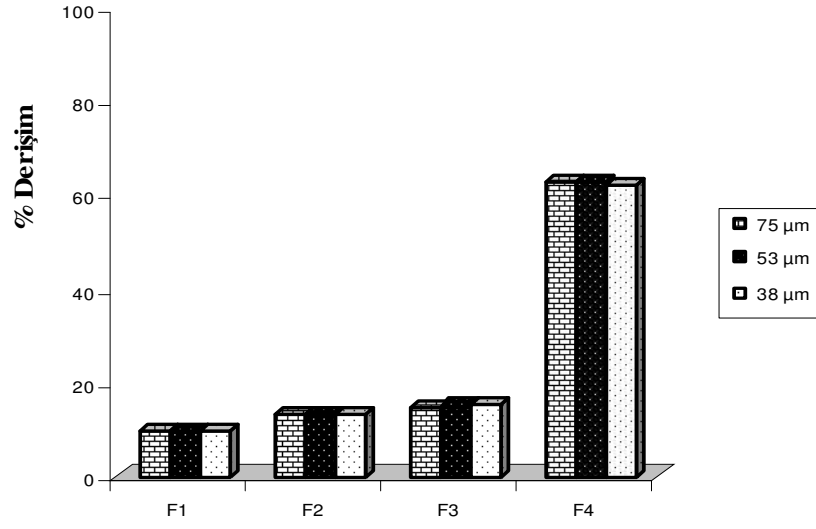
Şekil 3.6. Cr derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



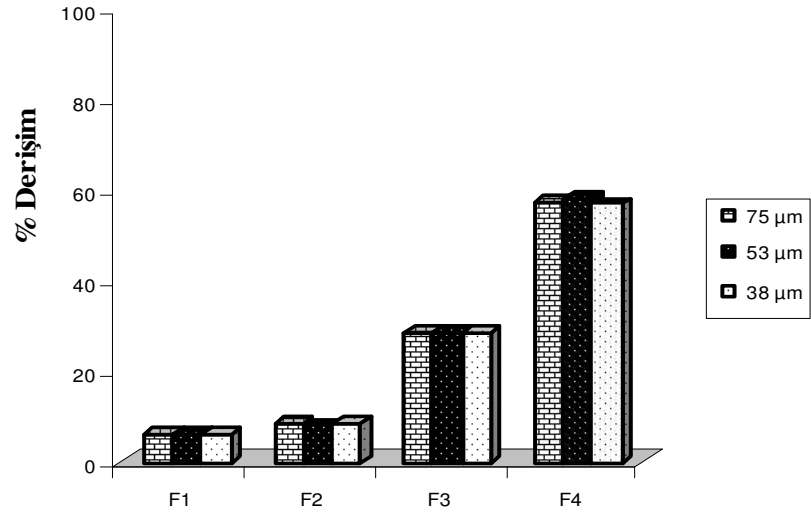
Şekil 3.7. Ni derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



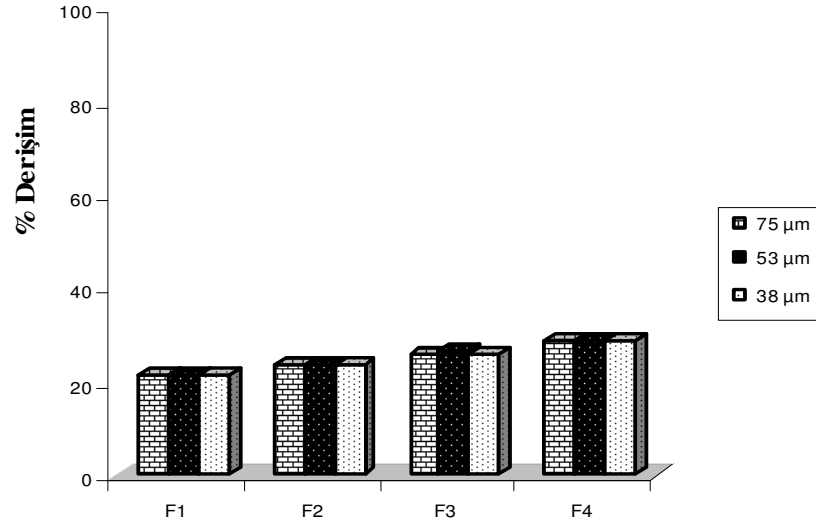
Şekil 3.8. Mn derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



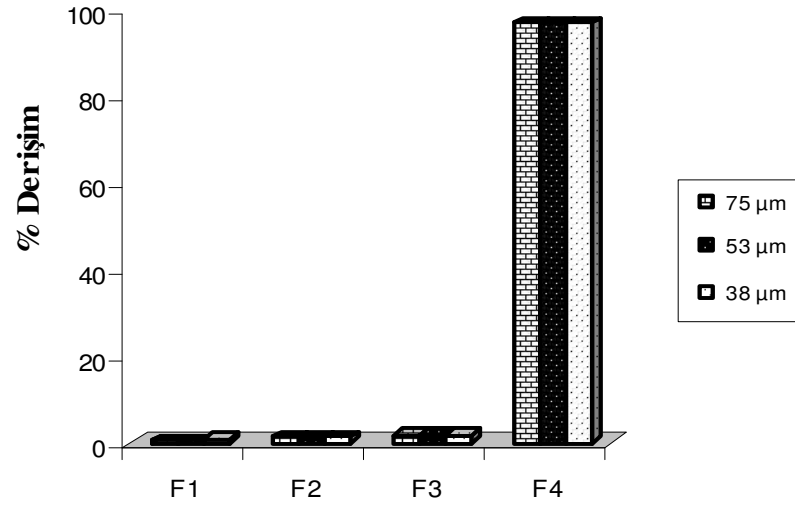
Şekil 3.9. Zn derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



Şekil 3.10. Pb derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi

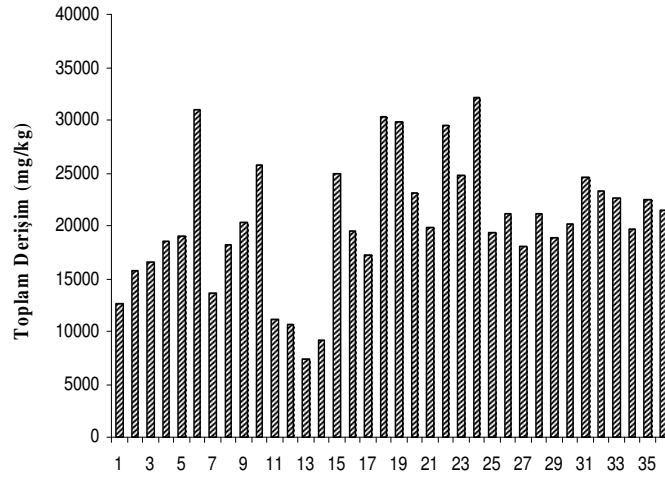


Şekil 3.11. Cd derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi



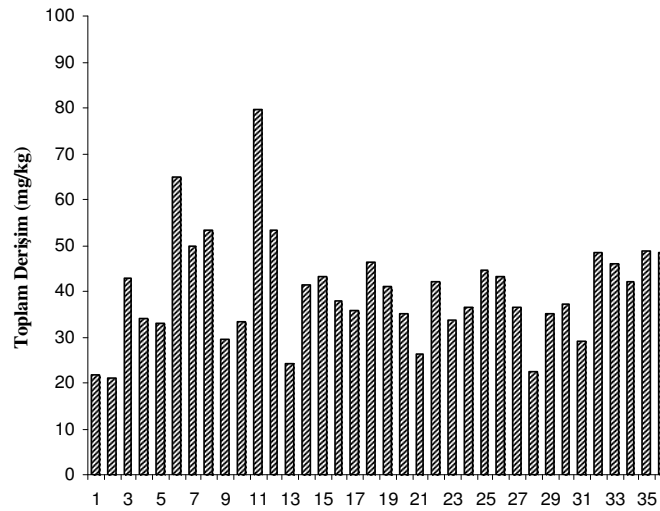
Şekil 3.12. Fe derişiminin tanecik boyutuna göre değişimi

3.4.Cadde Tozu Örneklerindeki Metal Derişimlerinin Örnekleme Yerine Göre Değişimi



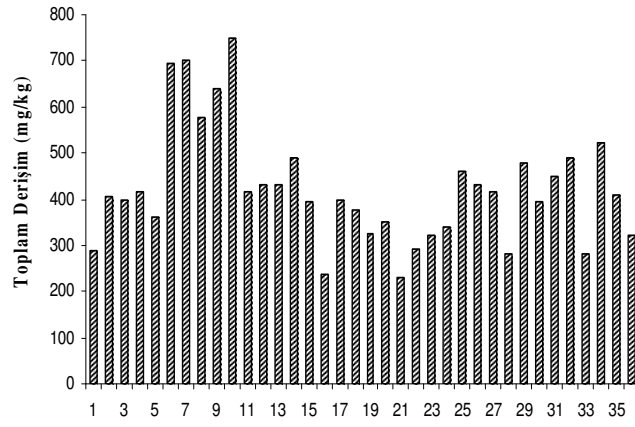
Şekil 3.13. Her bir örnekteki toplam Fe derişimi

Fe için en düşük derişim 7366 mg/kg ile 13 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 32178 mg/kg ile 24 no'lu örnekte elde edilmiştir.



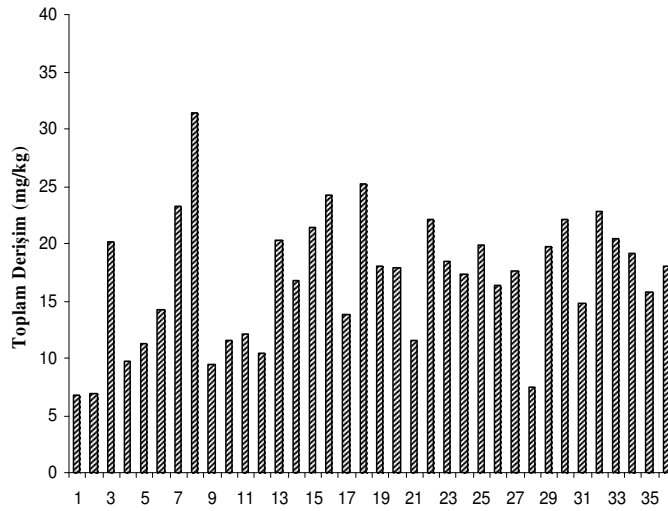
Şekil 3.14. Her bir örnekteki toplam Ni derişimi

Ni için en düşük derişim 21 mg/kg ile 2 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 79,8 mg/kg ile 11 no'lu örnekte elde edilmiştir.



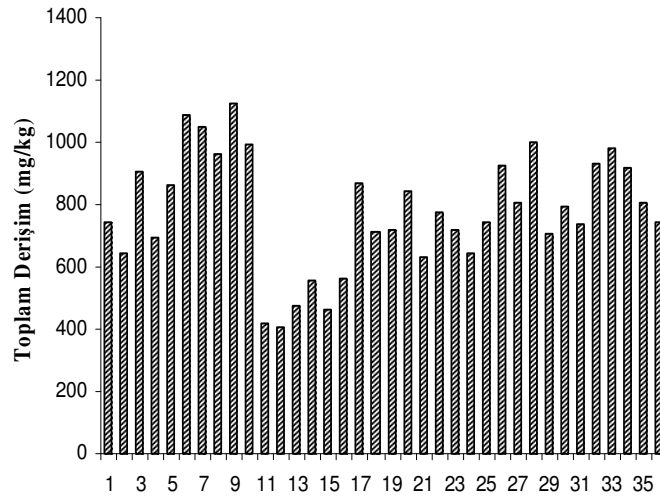
Şekil 3.15. Her bir örnekteki toplam Mn derişimi

Mn için en düşük derişim 238 mg/kg ile 16 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 750 mg/kg ile 10 no'lu örnekte elde edilmiştir.



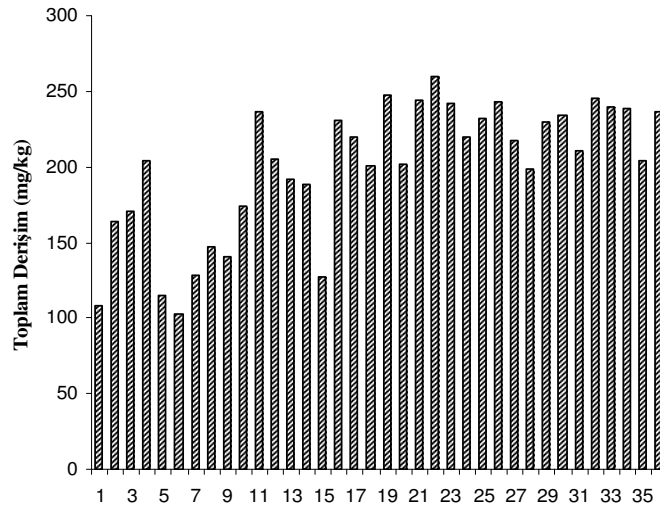
Şekil 3.16. Her bir örnekteki toplam Co derişimi

Co için en düşük derişim 6,71 mg/kg ile 1 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 31,4 mg/kg ile 8 no'lu örnekte elde edilmiştir.



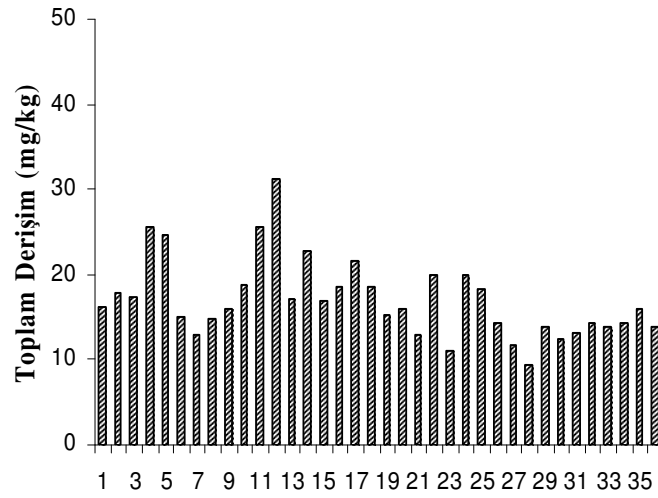
Şekil 3.17. Her bir örnekteki toplam Zn derişimi

Zn için en düşük derişim 407 mg/kg ile 12 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 1126 mg/kg ile 9 no'lu örnekte elde edilmiştir.



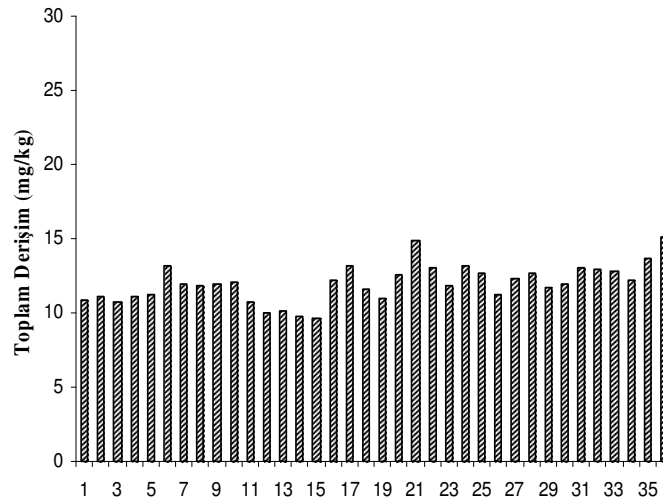
Şekil 3.18. Her bir örnekteki toplam Pb derişimi

Pb için en düşük derişim 103 mg/kg ile 6 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 260 mg/kg ile 22 no'lu örnekte elde edilmiştir.



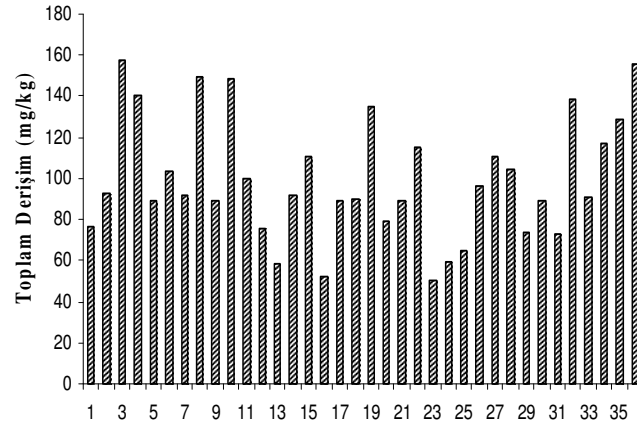
Şekil 3.19. Her bir örnekteki toplam Cr derişimi

Cr için en düşük derişim 9,4 mg/kg ile 28 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 31,3 mg/kg ile 12 no'lu örnekte elde edilmiştir.



Şekil 3.20. Her bir örnekteki toplam Cd derişimi

Cd için en düşük derişim 9,64 mg/kg ile 15 no'lu örnekte ve en yüksek derişim 15,1 mg/kg ile 36 no'lu örnekte elde edilmiştir.



Şekil 3.21. Her bir örnekteki toplam Cu derişimi

Cu için en düşük derişim 50,7 mg/kg ile 23 no’lu örnekte ve en yüksek derişim 158 mg/kg ile 3 no’lu örnekte elde edilmiştir.

Her bir örnek için metal derişim grafiğı dikkate alındığında, Cd için örnekler arasında fark edilir derişim değışimi gözlenmezken, diğerelementler (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) için bazı örneklerde metal derişimleri farklılıklar göstermiştir. Bunun sebebi, örneğin alındığı caddelerdeki sanayi kuruluşlarının cadde tozları üzerindeki kirlenme etkisi olarak yorumlanabilir.

3.5. Korelasyon Analizi

Kayseri OSB’den toplanan cadde tozlarında metal derişimleri için Pearson korelasyon matrisi Tablo 3.1’de verilmiştir. Elementler arası korelasyonlar onların kaynağı hakkında önemli bilgiler sağlar. Metaller arasında bulunan yüksek korelasyon katsayıları kirlilik kaynakları aynı olabileceğini gösterir. %99 güven düzeyinde anlamlı pozitif korelasyon, sadece Cd-Fe (0,461) arasında gözlenmiştir. Oysa aynı güven düzeyinde anlamlı negatif korelasyon Pb-Mn (-0,453) ve Cd-Cr (-0,425) arasında bulunmuştur. Cr, Cd hariç, tüm diğerelementlerle korele olmamıştır. Ni-Co (0.348), Zn-Cu (0.367) ve Cd-Pb (0.348) çiftlerinin %95 güven düzeyinde anlamlı ve pozitif korelasyonu vardır. Diğerelement çiftleri arasındaki -0,018’den 0,285’e kadar değışen korelasyonlar anlamlı değildir.

Tablo 3.1 Kayseri OSB'deki cadde tozlarının metal derişimleri için Pearson korelasyon matrisi (n=36)

	Co	Cu	Mn	Ni	Zn	Pb	Fe	Cr	Cd
Co	1.000								
Cu	0.092	1.000							
Mn	0.056	0.252	1.000						
Ni	0.348*	0.279	0.285	1.000					
Zn	-0.146	0.367*	0.160	-0.141	1.000				
Pb	0.223	-0.055	-0.453**	0.066	-0.055	1.000			
Fe	0.207	0.149	-0.059	0.052	-0.018	0.167	1.000		
Cr	-0.266	-0.046	0.010	0.275	-0.076	-0.095	-0.306	1.000	
Cd	0.048	0.109	-0.131	-0.012	0.095	0.348*	0.461**	-0.425**	1.000

* % 95 güven düzeyinde anlamlı korelasyonlar

** % 99 güven düzeyinde anlamlı korelasyonlar

KAYNAKLAR

1. Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Paladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
2. Özcan, K, Sezgin N, Demir G, Nemlioğlu S, Bayat C, 2003. İstanbul E-5 karayolunun cadde tozlarında ağır metal kirliliğinin değerlendirilmesi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi**, 3.
3. Karadaş C, 2008. Balya İlçesi Ve Yakın Köylerindeki Toprak Kirliliğinin Çocuklar Üzerine Etkisinin İn Vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi İle Belirlenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
4. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
5. Kariper, A.İ., 2008. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
6. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe (III) Zenginleştirilmesi Ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
7. Arsav, S., 2009. Selat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
8. Turan Ş., 2013. Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
9. Sungur A., Özcan H., 2013. DTPA ve BCR ardışık ekstraksiyon yöntemleriyle toprak örneklerinde ağır metal analizi. **Tekirdağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 10: (3).
10. Tokalioğlu Ş., Kartal Ş., Elçi L., 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a

- four stage sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, **413**: 33–40.
11. Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., Gültekin A., 2006. Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified bcr sequential extraction method. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, **86**: (6) 417–430.
 12. Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., 2006. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the organized industrial district in Kayseri (Turkey). **Atmospheric Environment**, **40**: 2797–2805.
 13. Kartal Ş., Aydın Z., Tokaloğlu Ş., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the bcr sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. **Journal of Hazardous Materials**, **132**: 80–89.
 14. Zhang M., Wang H., 2009. concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of hangzhou, China. **Journal of Environmental Sciences**, **21**: 625–631.
 15. Davutluoglu I. O., Seckin G., Ersu B. C., Yilmaz T, Sari B., 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan river, Turkey. **The Journal of Environmental Management**, **92**: 2250-2259.
 16. Mico C., Recatala L., Peris M., Sa´nchez J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, **65**: 863–872.
 17. İdris M. A., 2008. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from sudanese harbors along the Red sea coast. **The Microchemical Journal**, **90**: 159–163.
 18. Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., 2002. Chemometrical interpretation of lake waters after their chemical analysis by using aas, flame photometry and titrimetric techniques. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, **82**: (5) 291–305.
 19. Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., 2003. Relationship between vegetable metal and soil-extractable metal contents by the bcr sequential extraction procedure:

- chemometrical interpretation of the data. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, **83**: (11). 935–952.
20. Yuanyuan S., Xin H., Jichun W., Hongzhen L., Yijun C., 2014. Fractionation and health risks of atmospheric particle-bound as and heavy metals in summer and winter. **Science of the Total Environment**, **493**: 487–494.
 21. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, **51**: (7).
 22. Ma, G., González, G. W., 2010. Environmental Sampling And Monitoring Primer, Flame Atomic Absorption Spectrometry.
 23. Beaty, R. D., Kerber, J. D., 1993. Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin-Elmer Corporation, Second Edition.
 24. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, 2001. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
 25. Soylak, M., Karatepe, A., Elçi, L., Dogan, M., 2002. column preconcentration /separation and atomic absorption spectrometric determination of some heavy metals in table salt samples using amberlit XAD-1180. **Turkish Journal of Chemistry**, **27**: 235- 242.
 26. Çekiç, S. D., Filik, H., Apak, R., 2004. Use of an *o*-aminobenzoic acidfunctionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. **Analytica Chimica Acta**, **505**: 15–24.
 27. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
 28. Göllü, S., 2010. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
 29. Özkan, B., 2002. İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

30. Çetin, V., 2006. Amberlit XAD-1180 Şelat Yapıcı Reçine/ Tiyosalisilik Asit İle Katı Faz Ekstraksiyonundan Sonra Alevli Aas Kullanılarak Eser Metallerin Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
31. Kumsuz, S., 2011. Çeşitli Örneklerde Kromun Türlemesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
32. Murat, İ., 2011. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
33. Hasercan, D., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
34. Bağ, H., Türker, R., Lale, M., Tunçeli, A., 2000. Separation and speciation of $Cr(III)$ ve $Cr(VI)$ with *saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. **Talanta**, **51**: 895-902.
35. Kartal, S., Tokaloğlu, S., Özkan, B., 2006. Speciaiton of $Cr(III)/Cr(VI)$ in tannery waste waters by using ion-exchange resins. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **27**: 694-698.
36. Özdemir, N., 1999. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik $Sb(III)$ ve $Sb(V)$ İyonlarının Türlemesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
37. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. Analitik Kimya Temelleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
38. Tokaloğlu, S., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
39. Hazer, O., 2003. Çevre örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
40. H.M. Grimshaw, S.E.Allen, J.A.Parkinson, 1989. Nutrient Elements. In: Allen, S.E. (Ed.), Chemical Analysis of Ecological Materials, Second Ed. Blackwell Scientific Publications, London, pp. 81–159.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Gülşen YILDIRIM

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 09.03.1985, Kayseri

Medeni Durumu: Bekâr

Yabancı Dili: İngilizce

Tel: 0537 220 09 46

email: yildirim_gulsen@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2015
Lisans	EÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2008

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2014 /.....	LÖSEV Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı	Kimyager