

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAKARYA I. ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ CADDE  
TOZLARINDA ESER ELEMENT TÜRENDİRME  
ÇALIŞMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nilüfer ÖZCAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**

**Mayıs 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA I. ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ CADDE  
TOZLARINDA ESER ELEMENT TÜRENDİRME  
ÇALIŞMASI

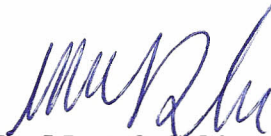
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Nilüfer ÖZCAN


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 21./06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Mustafa Şahin  
DÜNDAR  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Saim ÖZDEMİR  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin  
ALTUNDAĞ  
Üye

## TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi, planlanması ve bitirilmesinde en büyük paya sahip, bitirme çalışması boyunca her zaman desteğini gördüğüm bana her zaman çalışma ortamı sağlayan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a,

Çalışmamız esnasında bizden desteğini esirgemeyen, bilgilerinden yararlandığımız Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, Prof. Dr. M. Şahin DÜNDAR'a, Doç. Dr. Abdil Özdemir ve Doç. Dr. Mustafa İmamoğlu'na ve Arş. Gör. Emrah BULUT'a

Tezin hazırlanması boyunca bilgilerinden yararlandığımız tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine,

Çalışmalarım esnasında bana her türlü yardımda bulunan Yunus AKYÜZ'e, çalışma arkadaşlarıma, aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (2011-50-01-015)

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Tozlarda Bulunan Bazı Ağır Metaller.....	4
2.1.1. Kurşun.....	4
2.1.2. Çinko.....	5
2.1.3. Krom.....	6
2.1.4. Bakır.....	6
2.1.5. Mangan.....	7
2.1.6. Nikel.....	9
2.1.7. Kobalt.....	9
2.1.8. Kadmiyum.....	9
2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	10
2.2.1. ICP-OES cihazı.....	11

2.2.2. ICP-OES çalışma prensibi.....	13
2.2.3. Numune girişi.....	14
2.2.3.1. Sıvı numune girişi.....	14
2.2.3.2. Gaz numune girişi.....	14
2.2.3.3. Katı numune girişi.....	14
2.2.4. Girişimler.....	15
2.2.4.1. Ortam girişimi.....	15
2.2.4.2. Kimyasal ve fiziksel girişimler.....	15
2.2.4.3. İyonlaşma girişimleri.....	16
2.2.4.4. Spektral ya da zemin değer girişimleri.....	16
2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi.....	16
2.3.1. Elektron dağılım dağılım spektroskopisi	16

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Çalışma Alanı ve Toz Örneklerinin Alınması.....	22
3.2. Toz örneklerinin kurutulması.....	23
3.3. Toz Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	23
3.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması.....	23
3.5. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler.....	24
3.6. Toz Örnekleri İçin Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi.....	25
3.6.1. Değiştirilebilir ve asitte çözünebilenler (karbonatlara bağlı)..	26
3.6.2. İndirgenenler (Fe- ve Mn- oksitlere bağlı).....	27
3.6.3. Yükseltgenenler (sülfürlere ve organik maddelere bağlı).	27
3.6.4. Kalıntı (mineral matrikse bağlı).....	28

### BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR .....	29
4.1. Toz Örneklerinin pH'ı .....	29
4.2. Numune İçin Uygulan Kral Suyu İşleminin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi İle Uyumluluğu.....	30
4.3. Standart Referans Madde Analizi.....	31

4.4. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	32
4.4.1. Ağır metal konsantrasyonları .....	32
4.2.2. Metallerin kimyasal fraksiyonları .....	36
4.2.3. Elektron dağılım spektrometresi analizleri.....	38
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

rpm	: Dakikadaki devir sayısı
nm	: Nanometre
W	: Watt
°C	: Santigrad derece
dk	: Dakika
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
kg	: Kilogram
K	: Kelvin
m <sup>3</sup>	: Metreküp
% R	: % Geri kazanım
M	: Molarite
RF	: Radyo frekans
SOSB	: Sakarya Organize Sanayi Bölgesi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
PVC	: Poli vinil klorür
eV	: Elektronvolt
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirgen Elektron Mikroskobu
CRT	: Katot ışın tüpü
EDS	: Elektron kırınım spektroskopisi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

ETAAS : Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi  
XRD : X-ışınları difraksiyon spektroskopisi  
XRF : X-ışınları floresans spektroskopisi  
BSE : Geri saçılan elektronlar



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Plazma geometrisi ve dikey sıcaklık profili.....	12
Şekil 2.2.	Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.3.	Bir SEM cihazının işlem şeması.....	17
Şekil 2.4.	SEM de numune yüzeyine çarpan elektronların dağılımı.....	18
Şekil 2.5.	Gümüşe ait EDS histogramı .....	20
Şekil 3.1.	Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi krokisi.....	22
Şekil 3.2.	Ardışık ekstraksiyon yöntemi genel akış şeması.....	26
Şekil 4.1.	Cadde tozu ekstraktlarındaki metallerin yüzde derişimleri.....	36
Şekil 4.2.	Ekstraksiyon işlemi uygulanmamış örneğin EDS analizi .....	38
Şekil 4.3.	I. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	39
Şekil 4.4.	II. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	39
Şekil 4.5.	III. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	40
Şekil 4.6.	IV. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	40

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	ICP-OES çalışma şartları.....	24
Tablo 3.2.	ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin dalgaboyu ve korelasyon katsayıları.....	25
Tablo 4.1.	Toz numunelerinin pH değerleri .....	29
Tablo 4.2.	Numune alınan gündeki hava koşulları .....	30
Tablo 4.3.	Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'ne ait cadde tozu örneklerinin ardışık ekstraksiyon işlemi ve aynı örneklerin doğrudan kral suyu metal içerikleri ve elementlerin ortalama geri kazanma değerleri (n=3).....	31
Tablo 4.4.	Standart referans madde (BCR 701) için sertifika değerleri ( $\mu\text{g/g}$ ) ve bulunan sonuçlar.....	32
Tablo 4.5.	Numunedeki eser elementlerin her fraksiyonda ardışık ekstraksiyon analizi ile ortalama sonuçlarının belirlenmesi ( $\mu\text{g/g}$ ).....	34
Tablo 4.6.	Literatürde yayınlanan diğer çalışmalarla Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi toz çalışmasının karşılaştırılması ( $\mu\text{g/g}$ ).....	35

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Eser Element, BCR, ICP-OES, EDS, Organize Sanayi Bölgesi.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, Temmuz 2010'da Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'nden toplanan 20 adet cadde tozu numunelerindeki ağır metal derişimleri (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) ICP-OES ve taramalı elektron mikroskobu ile tayin edildi. Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi cadde tozu numunelerinde eser elementlerin alınabilirliği ve hareketliliğini belirlemek amacıyla numunelere sırasıyla 0,11 M CH<sub>3</sub>COOH, 0,5 M H<sub>2</sub>NOH.HCl, 8,8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve kral suyu (3 HCl + 1 HNO<sub>3</sub>) ilave edildi. Bu yöntem, asitte çözünebilir, indirgenebilir ve yükseltgenebilir olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu için örnekler ekstraksiyon işlemleri uygulanmadan ve her bir ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra hazırlandı. Elektron kırınım spektroskopisi sonuçlarına göre her ekstraksiyon basamağından sonra element derişiminin azaldığı ve en son kral suyu işleminden sonra da numune içerisinde hemen hemen hiç ağır metalin kalmadığı görüldü. Metodun geçerliliğini kanıtlamak ve yapılan analizlerle karşılaştırmak amacıyla sertifikalı referans madde BCR-701 kullanıldı.

# **TRACE ELEMENT SPECIATION STUDY IN STREET DUST SAMPLES FROM SAKARYA ORGANIZED INDUSTRIAL DISTRICT**

## **SUMMARY**

Key words: Trace Element, BCR, ICP-OES, EDS, Organized Industrial District.

The concentrations of heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn ) in 20 dust samples collected from the streets of the Organized Industrial District in Sakarya (Turkey) using sequential extraction procedure were determined by ICP-OES and scanning tunnelling microscopy. The three-step BCR sequential extraction procedure was used in order to evaluate mobility, availability and persistence of trace elements in street dust samples. The sequential extractions were performed with 0,11 M CH<sub>3</sub>COOH, 0,5 M H<sub>2</sub>NOH.HCl, 8,8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> and aqua regia (3 HCl + 1 HNO<sub>3</sub>), respectively, in triplicate analyses. Three operationally defined fractions isolated using the BCR procedure were: acid extractable, reducible, and oxidizable. In this study, performed by EDS, it was observed that the metals contents have decreased after the application of each sequential extraction stage and finally after the aqua regia leaching step, almost the heavy metals were not retained on the residue. Validation of the analytical results was checked by analysis of the BCR-701 certified reference material.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Günümüzde sanayileşme arzulanmış gelişmiş bir yapay çevrenin oluşturulması için gerekli olan sosyo-ekonomik gelişmenin bir ön koşulu olarak kabul edilmektedir. Ancak sanayileşmenin düzensiz, plansız ve doğal çevreyi dikkate almayan teknoloji kullanımı ile gerçekleştirilmesi çevre sorunlarının oluşmasına ortam hazırlayan unsurların başında gelmektedir. Nitekim gelişmekte olan ülkelerdeki sermaye yetersizliği ile birlikte çevre koruma önlemlerinin pahalılığı ve kıt sermayenin daha çok üretim için kullanılmaya çalışılması sanayiden kaynaklanan çevre sorunlarını artırmaktadır [1].

Sanayileşme ve teknolojik gelişme bir yandan doğal kaynakların aşırı istismarına ve çabuk tükenmesine yol açarken, diğer yandan üretim süreci sonunda tüketime sunulamayan sıvı, katı, gaz şeklindeki atıklarını çevreye bırakarak kirlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca sanayinin yanlış yer seçimi de, sosyal-ekonomik kalkınmanın önemli unsurları olan tarım, turizm vb. sektörlerin kaynaklarının heba edilmesine yol açmaktadır. İlaveten sanayileşme kentleşmenin çekici gücü olarak nüfusun bu alanlarda yoğunlaşması yoluyla çevre kirlenmesinin artmasında dolaylı bir rol oynamaktadır [2].

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde kalkınmayı hızlandırmak amacıyla çevreyi dikkate almayan ve uzun vadeli tercihler yerine kısa vadeli tercihleri yeğleyen sanayileşme politikalarının yanı sıra içinde buldukları özel koşullar, sanayileşmeden kaynaklanan kirlenmeyi daha da artırmaktadır. Örneğin, sanayinin kentlerin çevresinde yoğunlaşması, hatta bazı orta ve küçük ölçekli sanayi kuruluşlarının kentsel alanlar içinde yer alması kirlenme olgusunun yarattığı olumsuzlukları daha da artırmaktadır [1,3].

Eser elementler, doğal ve bozulan sistemlerde düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalara zehirli etkisi olan elementlerdir. Eser element analizi gün geçtikçe eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, eczacılık, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki fonksiyonlarının anlaşılmasıyla daha da önem kazanmıştır [4].

Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır. Hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması bir diğersinin az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Bu nedenle birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup, günümüzde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [2,4].

Ardışık ekstraksiyon yöntemi toprak ve sedimentlerin davranışlarını 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 hazırlanmıştır. Bu yöntem topraktaki ağır metal fraksiyonlarını sırasıyla; değiştirilebilir ve karbonatlara bağlı, indirgenebilir (Fe ve Mn oksitlere bağlı) ve yükseltgenebilir (organik maddelere ve sülfürlere bağlı) metaller olarak yalnız üç basamakta değerlendirilmektedir. Kalıntı yalnız kuvvetli asit karışımlarında (örneğin, kral suyu,  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$  asitler gibi) çözünebilir mineral fazdaki metalleri içermektedir [5].

Ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandıktan sonra ağır metallerin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) [6,7], elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) [8,9], indüktif eşlemeli plazma atomik optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) [9-12], indüktif eşlemeli plazma kütle spektroskopisi

(ICP-MS) [9-12], gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere ilaveten X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) ve X-ışınları difraksiyon spektroskopisi (XRD) gibi yöntemler de kullanılmaktadır [1].

Bu çalışmada, ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, Temmuz 2010'da Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'nden toplanan 20 adet cadde tozu numunelerindeki ağır metaller (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) ekstrakte edildi. Çözelti fazına geçen metaller, ICP-OES ve taramalı elektron mikroskobu ile tayin edilmiştir. Tez konusunun Sakarya ilinde ve ardışık ekstraksiyon metodu kullanılarak ilk defa yapılacak olması bu çalışmanın orijinalliğini ortaya koymaktadır.

## **BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Tozlarda Bulunan Bazı Ağır Metaller**

#### **2.1.1. Kurşun**

Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Yıllardır birçok kullanım alanına sahip olan kurşun; yumuşak, dayanıksız, gri renklidir [13].

1920'de kurşun bileşikleri tetra etil kurşun veya tetra metil kurşun benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılımında önemli rol oynar. Benzine katılan bileşikler yanma sonucu egzoz gazları ile havaya çeşitli kurşun bileşikleri (kurşun halojenür, kurşun oksit, kurşun oksikarbonat gibi) şeklinde yayılır. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayılımı arasındaki ilişki açıkça ortaya çıkmıştır [14].

Kurşun; hava, su, toprak, solunumla ve besinlere karışarak insan vücuduna % 65'i gıdalardan, % 20'si sudan ve % 15'i havadan girmektedir [4,5]. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır. Kurşun bitkilerde belli bir derişime ulaşmadan toksik etki göstermez. Fakat aynı miktar insanlar ve hayvanlar için toksik etki gösterir [4]. İnsan vücudunda normalin üzerinde kurşun birikimi olduğu zaman karaciğerde, bağırsaklarda ve böbreklerde bir takım rahatsızlıklara neden olduğu anlaşılmıştır. Vücuda geçen kurşunun büyük bir kısmı kemiklerde zor çözünen kurşun fosfat şekline dönüşmektedir. Böylece tedavisi mümkün olmayan kemik



hastalıklarına sebep olmaktadır. Ayrıca kan için gerekli olan hemoglobinin sentezini de durdurur [15].

Dünya Sağlık Teşkilatı içme sularında kurşunun sınır değerini 0,005 mg/L olarak belirlemiştir. Sert ve kireçli suların kurşunu boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur ancak asidik ve yumuşak sularda borularla taşınması sakıncalıdır. Havada sınır değeri 0,2 mg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir [13,14].

### 2.1.2. Çinko

Çinko insan sağlığı açısından önemi bir elementtir. Canlıların büyüme ve gelişmesi için gereklidir. Demirden sonra insan vücudunda en fazla bulunan eser elementtir. Enzimatik ve hormonal işlemlerde aktifleyici ve katalizör role sahiptir. İnsülin hormonunun bileşiminde bulunarak büyüme etkiler, yara iyileşmesinde, amino asit döngüsünde, savunma sistemlerinde gereklidir. İnsanda ortalama 1,4-2,3 g çinko bulunur. İnsan vücuduna günde ortalama 10-15 mg çinko yiyecek ve içecekler yoluyla alınır. Kandaki normal çinko derişimi 0,08-0,14 mg/ml olarak tespit edilmiştir [17].

Vücutta en çok karaciğer, pankreas ve böbreklerde bulunur. Büyük bir kısmı dışkıyla atılırken, idrarla atımı daha azdır. Deniz ürünleri, balıklar, sakatat, süt ürünleri, bakliyatlar, tahıllar, kepek, fındık, fıstık iyi birer çinko kaynağıdır. Erişkinlerin günde 15 mg, hamilelerin 20 mg çinkoya ihtiyacı vardır. Eksikliğindeki tipik belirtiler; gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, durgunluk, neşesizlik ve lekeli tırnaklar görülür. İleri derece eksikliğinde ise saç dökülmesi, büyüme gelişme durması, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değişiklikler gözlenir. Vücutta toplanmayıp bağırsak ve böbrekler aracılığıyla çabuk atılır [18].

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük

ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [19].

Topraktaki çinko birikiminin kaynağı hem endüstriyel kirlilikler hem de fazla miktarda çinko içeren ve gübrelerde bulunan doğal ham fosfattır. Yol kenarlarındaki topraklarda biriken çinkonun kaynağı ise motor alaşımlarında ve oto lastiği yapımında katkı maddesi olarak kullanılan çinko bileşikleridir [17].

### 2.1.3. Krom

Krom metali mavimsi beyaz renkli ve sert olup doğada serbest halde bulunmaz. İnsülin hormonu için gereklidir. Karbonhidrat çevriminde rol oynar. Kromun eksikliği pek görülmez zira her yerde bulunan elementtir. Günlük ihtiyaç 50-200 µg kadardır. Eksikliği çok ender görülür. Kepekli un, et, peynir, bira, karaciğer, böbrek, mantar ve baharatlar krom açısından zengindir. Zehirlilik açısından  $Cr^{+6}$ ,  $Cr^{+3}$ 'den 100 kat daha toksiktir [2].

Ani kilo kaybı, sinir uçları tahrişi ve şeker toleransı bozukluğu olanların tedavisinde en etkili madde kromdur. Krom, kromat şeklinde akciğere alınırsa kanserojen etki yapar. Sigara içenlerde kromun kanser yapma riski daha da artar. Bu nedenle kromatlarla çalışılan işyerlerinde sigara içenler çalıştırılmamalıdır. Endüstride; kromla kaplama (korozyona karşı), boya endüstrisinde, deri ve tekstil endüstrisinde kullanılır [16].

### 2.1.4. Bakır

Doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla doğaya yayılır. İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakır vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir. Çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir eser elementtir [2].

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik) değişik amaçlı kullanılmaktadır [3,15].

Normal beslenmede bakır eksikliği gözlenmez. Et, deniz ürünleri, fındık, kuru üzüm, baklagiller, tahıllar ve özellikle çocuklar için süt ve süt ürünleri zengin bakır kaynaklarıdır. Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır. Eksikliğinde kanın yapısı bozulur, anemi görülür, saç ve deride renk kayıpları söz konusudur. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır birikimi ile karakterize edilmektedir [18].

Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg'a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değeri 1 mg/m<sup>3</sup>'tür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak karaciğer hasarlarına, koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün'dür [19].

### **2.1.5. Mangan**

Mangan enzimlerin yapısında bulunur ve enzimleri aktifler. Ayrıca bağ dokusu yapımına, üre oluşumuna, protein ve yağ asitleri sentezine katılır. Kemiklerin ve birçok enzimin yapısına giren mangan, kepekli tahıllarda, yeşil yapraklı sebzelerde,

fındık, fıstık, ceviz ve çayda bol miktarda bulunur. Muhtemel yaşamsal öneme sahip olup gri-beyaz gümüş renkli olan mangan, demire benzemekle birlikte, daha sert ve kırılımandır. Günlük 2-5 µg mangan ihtiyacı söz konusudur, bu da bitkisel besinlerle rahatlıkla sağlanır. Çay yaprağı, kepekli un, tahıl tohumları, ceviz ve kabuklu yemişler yüksek düzeyde Mn içerirler. 70 kg bir insanda yaklaşık 20 mg mangan vardır. Karaciğerde, böbrekte, kalp, kas ve pankreasta bulunur. Gözyaşındaki mangan derişimi kan serumunun yaklaşık 50 katıdır [7].

Anne sütü mangan yönünden yeterli değildir, yeni doğanlar eksik olan Mn ihtiyacını karaciğerlerinde depolanmış mangan ile karşılarlar. Manganın çok kısa bir biyolojik ömrü vardır. mangan ve bileşikleri çok az zehirli maddeler arasında yer alır. Yüksek düzeyde mangan zehir etkisi yapar. Örneğin potasyum permanganatın derişik çözeltileri intihar amaçlı kullanılmıştır. mangan buharları ve MnO<sub>2</sub> uzun süre solunursa solunum yolu enfeksiyonlarına ve akciğer iltihabına yol açar. Geçici sinir bozukluğu yapabilir. Mangan madenlerinde, çelik endüstrisinde çalışanlarda Manganismus denilen rahatsızlık kendini yorgunluk, kaslarda zayıflama ile gösterir. Manganez zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Manganez ayrıca parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite neden olabilir [18].

Manganez insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, manganez yokluğu da sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler aşağıdadır:

- Şişmanlık
- Glikoz intoleransı
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Düşük kolesterol sevipleri
- İskelet bozuklukları
- Doğum hataları
- Saç renginde değişiklikler
- Nörolojik semptomlar

Özellikle tekstil ve kağıt üreten sanayi sularında leke bırakmasından dolayı mangan istenmez. Manganın kanserojen olduğuna dair bir delil yoktur [2,3,14].

#### **2.1.6. Nikel**

Beyaz renkli, yumuşak ve işlenebilir bir metal olan nikel, ferromanyetiktir, ve değişik ortamlarda korozyona dayanıklıdır. Orta kuvvette ve sertliktedir, elektriksel iletkenliği iyidir. Nikel, alaşımlarda, madeni paralarda, metal levha yapımında ve katalizör olarak kullanılır. Nikelin yerkabuğundaki miktarı 10-1000 mg/kg civarındadır. 1000 g toprakta 10 ile 50 mg arasında olan nikel miktarı ise kabul edilebilir sınırlarında sayılmaktadır. Nikel genelde bazı motorlu araç parçalarının krom kaplamasında kromla birlikte kullanılmaktadır. Eğer nikelin 0.001 mg/m<sup>3</sup>'ü solunum yoluyla akciğerlere girdiği takdirde kansere neden olabileceği tespit edilmiştir [2,19].

#### **2.1.7. Kobalt**

Kobalt, tabiatta minerali az bulunan bir elementtir. Kobalt iki ya da fazla bileşenli toz metallerin yapıştırılmasında ve kesici takımlarda kullanılır. Co(OH)<sub>3</sub> ısıtılarak Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir. Kobalt, bilhassa elektrolizle, diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Genel olarak kobalt, cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklığa, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, egzost çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır [2,3,19].

#### **2.1.8. Kadmiyum**

Kadmiyum tabiatta çinko filizleri ile birlikte bulunur ve görünüşü ve bileşikleri itibarı ile çinkoya benzer. Kadmiyum yumuşak, gümüş beyazlığında, oldukça elektropozitif ve işlenebilir bir metaldir. Kadmiyum özellikle yeniden şarj edilebilen pillerde ve alaşımlarda kullanılır. Kadmiyum yerkabuğunda 1 mg/kg'dan az miktarda bulunur. Çinko; kadmiyum, kurşun, bakır, demir ve çelik üretimi sırasında bu

cevherlerinin temizliği ve saflaştırılması için uygulanan işlemler kadmiyum kirlenmesinin asıl kaynağını oluşturur. PVC t¼r¼ plastikler, aşınan lastikler, fosil yakıtlar ve metal atıkların yakılması atmosferdeki kadmiyum miktarının artmasına sebep olmaktadır. Atmosfere ulaşan kadmiyum çok çabuk oksitlenerek kadmiyum oksit haline d¼n¼ř¼r ve serpinti yoluyla tekrar yery¼z¼ne d¼ner. Kadmiyumun insanlarda ¼zellikle karaciğer ve b¼brekte biriktiği belirlenmiştir [1,5].

Kadmiyum kirliliği jeolojik kaynaklardan değil, başta kaplama olmak ¼zere, atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kadmiyum zehirlenmesi karaciğer hasarı, b¼brek yetmezliği ve akciğer hastalıklarına neden olur. Bu zehirlenmenin nedeni enzimlerde çinko yerine kadmiyumun geemesidir. Çinko kullanımı arttıa, çinko içinde bulunan kadmiyumdan ileri gelen zehirlenmeler de artar [13].

Besinlerle v¼cuda alınan kadmiyumun sadece % 2'si v¼cut tarafından absorbe edilir. Halbuki nefesle içeri çekilen kadmiyumun % 10 belki de % 50 kadarı v¼cutta tutulur. Son derece uzun bekleme s¼resi sebebiyle, bu k¼¼k miktarın bile yavaş yavaş birikerek, yıllar sonra tehlikeli noktalara gelmesi olasıdır [2].

## **2.2. İnd¼ktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)**

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. D¼ř¼k derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik y¼ntemdir. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan y¼ksek enerjili ve y¼ksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı ¼retir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayırışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine ¼zg¼ frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ¼l¼l¼r. Spektrometre ¼zg¼n frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar [20].

ICP-OES' in bazı avantajları:

- Geniş, doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk [21].

### 2.2.1. ICP-OES cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir.

Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri:

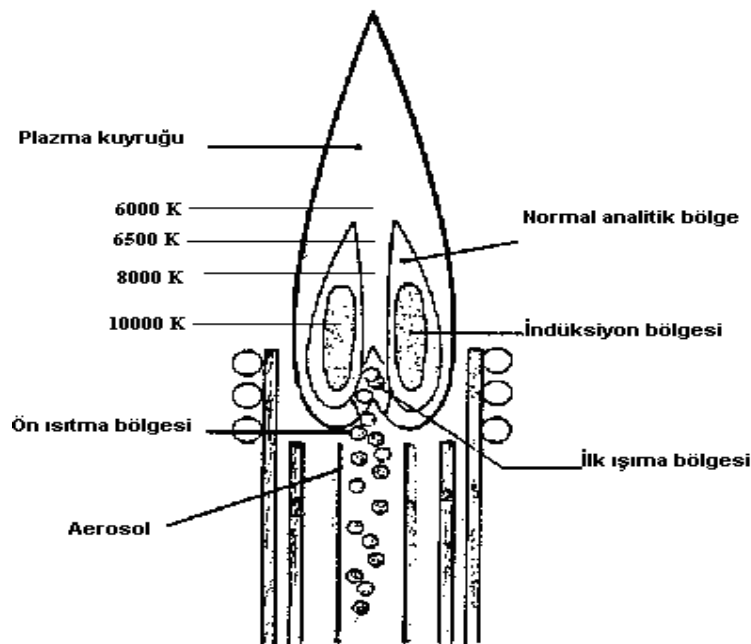
- Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli
- Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
- İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli
- Spektral zemin değeri düşük olmalı
- Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve atomlaşmayı sağlayabilmelidir [22].

Atomik emisyon spektrometresi için bazı uyarılma kaynakları;

- Alev
- Elektriksel kıvılcım boşalımı, örnek: DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- Mikrodalga-indüktif plazma
- ICP
- DC plazmaları

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır (Ar plazma  $Ar^+$  ve  $e^-$  içerir). Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir [20,21].

Bir radyo frekans yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir [23].



Şekil 2.1. Plazma geometrisi ve dikey sıcaklık profili



Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin deger emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır. ICP’de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir [22,23].

### 2.2.2. ICP-OES çalışma prensibi

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aeresol olarak plazma içerisine gelir. Aeresol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.2’de özetlenmiştir. İlk olarak; aeresol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküler türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküler türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküler türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler [24].



Şekil 2.2. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi

Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ısıma yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler [26].

Analitin hat emisyonu uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur [26].

### **2.2.3. Numune girişi**

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır [4].

#### **2.2.3.1. Sıvı numune girişi**

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme yöntemi kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş olusu, girişimlerin oluşması ve % 99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır [4, 20].

#### **2.2.3.2. Gaz numune girişi**

Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP'ye gönderilebilirler [4].

#### **2.2.3.3. Katı numune girişi**

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır [20].

#### **2.2.4. Girişimler**

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır [21].

##### **2.2.4.1. Ortam girişimi**

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözülmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirci alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözülmüş katı madde içeriği en fazla % 0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştircide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir [21,22].

##### **2.2.4.2. Kimyasal ve fiziksel girişimler**

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP'deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir. Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur. ICP'de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir [20].

### 2.2.4.3. İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP'de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır [4,20].

### 2.2.4.4. Spektral ya da zemin değer girişimleri

Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Üç tip spektral girişim vardır; ışığın dağılması, kısmi üst üste binme, hat genişlemesi veya doğrudan üst üste binmedir. Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir [25,26].

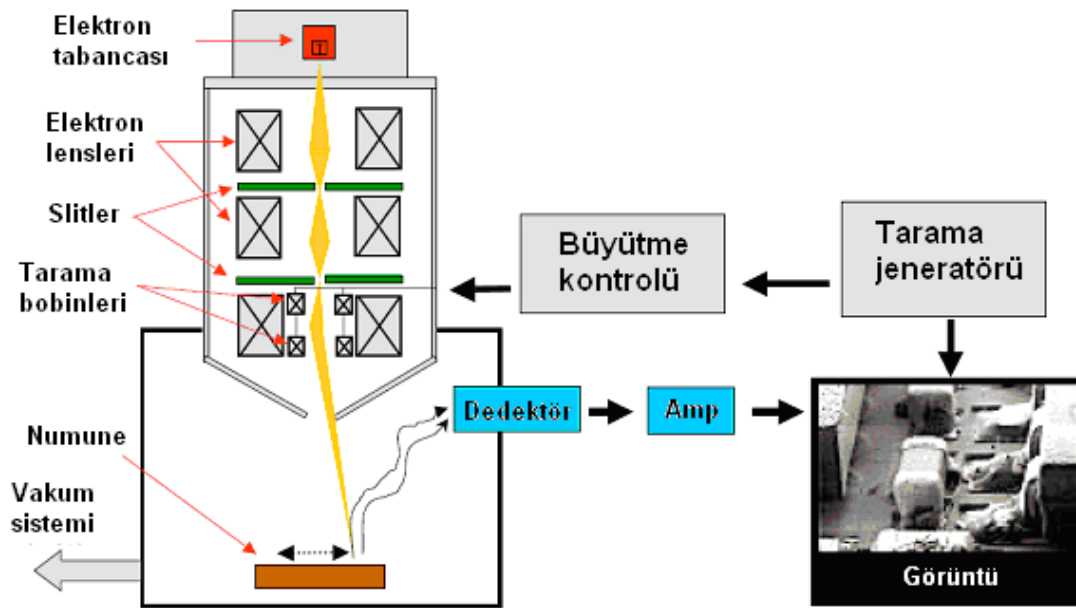
## 2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Materyallerin ayrıntılı karakterizasyonu için optik mikroskobun yerini daha ayrıntılı iki araç almıştır. Bunlar, Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobudur (SEM). Makul fiyatı ve geniş bilgi aralığına sahip olmasından dolayı SEM, materyal çalışmaları için tercih edilen başlangıç aleti olarak genelde optik mikroskopların yerini almaktadır [1].

SEM, araştırmacılara materyal yüzeylerinin çok büyütülmüş görüntülerini sağlamaktadır. Bu görüntüleri yorumlamak oldukça kolaydır fakat hassas reaksiyonlarda SEM görüntülerine güvenmek zaman hatalı sonuçlara sebep olabilmektedir. SEM çözünürlüğü birkaç nanometreye kadar yaklaşabilmekte ve büyütme 10-300.000 kata ayarlanabilmektedir [5].

SEM’de sadece topografi bilgisi yer almaz, yakın yüzey bölgesinin bileşimine dair bilgi de elde edilebilmektedir. SEM ile yakından ilgili birkaç tane önemli araç vardır: Elektron Mikro ve Taramalı Auger Mikro Uç’tur [27].

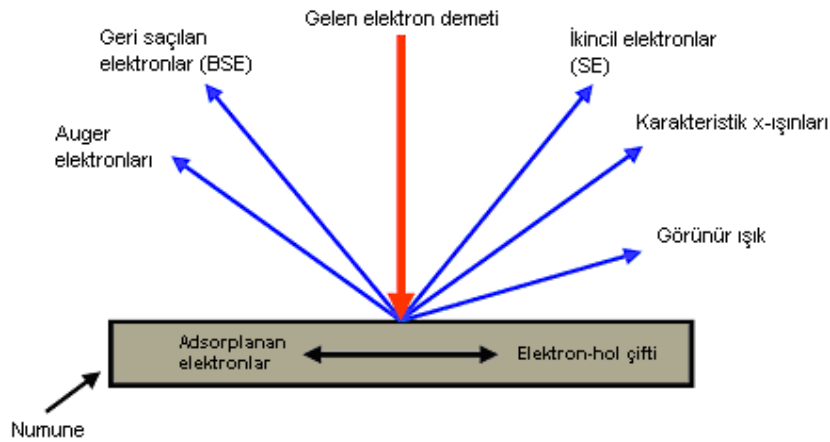
SEM cihazı akış şeması Şekil 2.3’de verilmiştir. SEM’de bir elektron kaynağı, numune yüzeyi üzerine kafeslenmiş ince ucun içine odaklanmıştır.



Şekil 2.3. Bir SEM cihazının işlem şeması [27]

Elektronlar yüzeye nüfuz ettiğinde yüzeyden fotonların veya elektronların yayılmasıyla sonuçlanabilecek birkaç etkileşim meydana gelir. Yayılan elektronların makul kırınımları uygun dedektörler tarafından toplanabilir ve çıkış, elektron demetlerini tarayan x ve y eksenlerindeki voltajlar ile eş zamanlı yürüyen x ve y girişlerine sahip katot ışın tüpün (CRT) parlaklığını modüle etmek için kullanılabilir. Bu yolla monitörde bir görüntü oluşturulur; elektron demetlerinin numuneye vurduğu her nokta doğrudan ekrandaki ilişkili noktalarla işaretlenmiştir. SEM’de tam ekran görüntü elde etmek için CRT’nin kesikli voltajı gerekli seviyede sabit tutulurken, x ve y eksenleri yönlendirici amplifikatörlerine uygulanan kesikli voltaj düşürülürse, büyütme ekrandaki ile aynı oranda artacaktır [1,27].

SEM’de oluşturulan temel görüntüler 3 çeşittir. İkincil elektron görüntüleri, geri saçılan elektron görüntüleri ve elementel x-ışınları haritaları. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar enerjilerine göre ayrılmaktadır. Bunlar farklı mekanizmalarla üretilmektedir. Yüksek enerjili birincil elektronlar bir atom ile etkileştiklerinde ya atomik elektronlarla elastik olmayan saçılmaya ya da atomun çekirdekleri ile elastik saçılmaya uğrarlar. Elektronlarla elastik olmayan bir saçılmada bir kısım enerji diğer elektronlara aktarılır. Enerji transferi çok küçük ise elektronlar yüzeyden ayrılmak için gereken enerjiye sahip olamayacaktır. Eğer transfer edilen enerji materyalin iş fonksiyonunu geçerse katıdan elektronlar ayrılabilir. Yayılan elektronların enerjisi 50 eV’den az olduğunda ikincil elektron olarak adlandırılır. Yayılan ikincil elektronların birçoğu yüzeyin ilk birkaç nanometresinde oluşturulur. İkincil elektronlar materyalin daha derinlerinde, enerjilerini düşüren ve katı içerisinde onları yakalayan dayanıklı ve elastik olmayan çarpışmalar meydana getirir. SEM görüntüleri elde edilirken elektron kaynağından numune yüzeyine gelen elektronların dağılımı Şekil 2.4’de verilmiştir [27].



Şekil 2.4. SEM de numune yüzeyine çarpan elektronların dağılımı [27]

Daha yüksek enerjili elektronlar, bir atom çekirdeğinden kinetik enerji kaybetmeksizin saçılan birincil elektronlardır buna rağmen bu çarpışmalar, birincil elektronlar enerjilerinin bir kısmını elastik olmayan çarpışmalarda kaybettikten sonra meydana gelir. Geri saçılan elektronlar Auger elektronlarını içeren 50 eV’den daha büyük enerji ile numunedan ayrılan elektronlar olarak dikkate alınır. Atom numarası ne kadar büyükse, geri saçılma da o derece büyük olasılıkla meydana gelecektir.

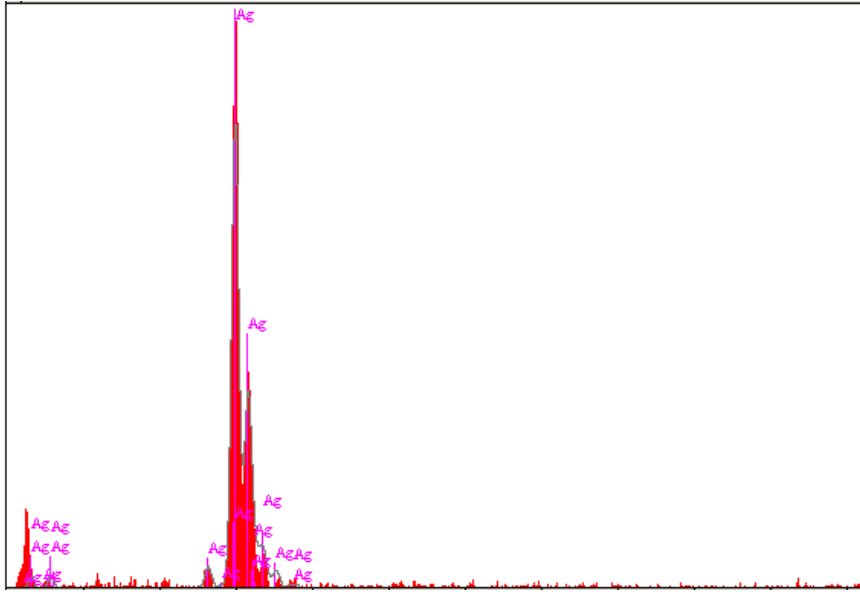
Böylece ışın düşük atom numarasından yüksek atom numarasına geçerken geri saçılmadan kaynaklanan sinyal ve sonuç olarak görüntünün parlaklığı artacaktır [5].

İkincil elektronların katkısı üç gruba ayrılmaktadır. SEI, SEII, SEIII. SEI'ler, gelen demetin numune ile giriş noktasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. SEII ler, numuneden ayrılan geri saçılan elektronlar tarafından üretilir. SEIII'ler, numune yüzeyinden ayrılan ve daha sonra SEM'in içerisinde numune ile alakası olmayan bileşenlerle etkileşip geri saçılan elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Mevcut olan birçok SEM'deki birincil elektron demetlerinin enerjisi birkaç yüz elektronvolt ile 30 kiloelektronvolt aralığındadır [5,27].

### 2.3.1. Elektron dağılım spektroskopisi

Birincil elektron, katı maddedeki bir atomun çekirdek elektronlarından biriyle çarpışıp onu yörüngeden çıkardığında SEM'deki ek bir etkileşim meydana gelir. Uyarılmış atom ya karakteristik x-ışını fotonu ya da Auger elektron yayarak temel hale geçiş yapacaktır. X-ışını yayınım sinyali, enerji dispersif x-ışını dedektöründeki enerji ile sınıflandırılabilir (EDS) bu dağılımlar elementlerin karakteristiğidir ve SEM bu sinyalleri kullanarak görüntü alanında belirli elementlerin sınırlı dağılımını gösteren elementel görüntüler elde eder. Birincil elektronlar çarpışmalarla enerjilerini kaybetmeden sık aralıklarla katının içine göç ederler. Bu, numunenin büyük bir kısmının, daha küçük birincil demetlerin herhangi bir durumu için x-ışını yayınımı üreteceği ve sonuç olarak bu tip görüntülerin sınırlı çözünürlüklerinin 0,5  $\mu\text{m}$ 'den daha iyi olacağı anlamına gelmektedir [27].

Enerji dağılım ve dalgaboyu dağılım x-ışını dedektörlerinin her ikisi de elementel tanımlama için SEM de kullanılabilir. Dedektörler, elektron bombardımanı altındaki alanda X-ışını fotonlarının sayısı ile doğru orantılı olarak çıkış sinyali üretirler. Çıkış, Şekil 2.5'deki gibi bir EDS ile foton sayısına karşı x-ışını enerjisi histogramı olarak görüntülenir [27].



Şekil 2.5. Gümüşe ait EDS histogramı [27]

Elektron tabancasının fonksiyonu noktadan daha küçük bir yerden elektron kaynağı üretmektir. Lensler bu noktayı küçültmek ve numune üzerine odaklamakla görevlidir. Tabancanın kendisi küçük bir alandan elektron yayını üretir ve lens demetine yollamadan onları küçültür. Gerçek yayınım alanı birkaç mikrometre çapında olabilir fakat sonunda numune üzerindeki 1-2 nanometre kadar küçük bir noktaya odaklanacaktır.

Işın demeti Şekil 2.3’de gösterilen bir seri manyetik lensten geçerek odağı dağıtılır. Her bir lens elektron demetlerini birbirinden ayrılmasını sınırlayan deliklere sahiptir. En üstteki lensler; yoğunlaştırıcı lensler olarak bilinir. Yoğunlaştırıcı lensten geçen akım artırılarak odak uzunluğu azaltılır ve ayrılma artar. İlk lensten geçen akım artırılarak görüntü boyutu düşürülür.

Işın daha sonra lens-delik düzenine varır. Son lens numune yüzeyi üzerine nihai odaklamayı yapar. Numune x-y hareketini sağlayan bir tabla üzerine tutturulmuştur. Son olarak z hareketi son lens ve numune yüzeyi arasındaki uzaklığı ayarlamaktadır. Bu uzaklık çalışma uzaklığı olarak bilinmektedir. Bu çalışma aralığı ve delik boyutunun sınırlaması yakınsak açığı belirlemektedir. Tipik yakınsak açı birkaç grad



değerindedir ve daha küçük son delik kullanılarak veya çalışma uzaklığı artırılarak bu açı azaltılabilir [1,27].

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

### 3.1. Çalışma Alanı ve Toz Örneklerinin Alınması

Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi Yüksek Planlama Kurulunun 07.06.1993 tarihli kararı ve Sanayi ve Ticaret Bakanlığının bu karara istinaden saptadığı kuzeyinde Hanlı Belediyesi, güneyinde Ankara – İstanbul TEM Otoyolu, doğusunda Sakarya Nehri ve batısında E – 25 Eskişehir Adapazarı yolu ile sınırlanmış 162 Hektarlık bir alan üzerinde kurulmuştur [28].

Bu 162 hektarlık alanın 13,6 hektarı yollara 23,5 hektarı yeşil alanlara 3,8 hektarı Sosyal Tesis ve Teknik Destek alanlarına ve de 121,1 hektarı da sanayi parseli olarak ayrılmıştır. 121.1 hektardan oluşan sanayi alanı; ambalaj, demir-çelik, otomotiv, tekstil, sağlık, metal, yapı-inşaat, gıda ve elektrik-elektronik olmak üzere irili ufaklı 63 adet sanayi parseline bölünmüştür [28].



Şekil 3.1. Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi krokisi

Cadde tozu örnekleri Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'nden Temmuz 2010 da 20 farklı bölgeden toz örneği alındı. Örnekler tozun biriktiği kentsel yüzeylerden küçük fırça ile toplandı ve toplanan örnekler laboratuvara götürülmek üzere hava ve nem geçirmez plastik torbalarda saklandı.

### **3.2. Toz Örneklerinin Kurutulması**

Toz örnekleri cam saati üzerinde 2-3 gün laboratuvar ortamında açık havada bekletilerek kurutuldu. Açık havada kurutma işlemi ile etüvde kurutma (24 saat süreyle 105 °C'de) işlemi sonrasında toz örneğinin bileşiminde olabilecek kimyasal değişimler engellenmiş oldu [29,30].

### **3.3. Toz Örneklerinin Analize Hazırlanması**

Kurutulan toz örnekleri 230 mesh'lik (63 µm gözenek çapı) elekten elenerek tanecik boyutuna göre ayrıldı. Böylece toz örnekleri analize hazır hale getirilmiş oldu. Kurutulan örneklerden 1,0 g alınarak ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandı [31].

### **3.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması**

Kullanılan bütün cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce deterjanla yıkandı. Daha sonra % 10'luk nitrik asitte bekletilerek malzeme üzerinde kalmış olabilecek kimyasal kirliliğin çözünmesi sağlandı. Kullanılmadan önce malzemeler destile su ile iyice yıkanarak asitten arındırıldı ve etüvde kurutuldu. Bu işlem malzemenin her kullanımından önce tekrar edilmek üzere kullanılan laboratuvar malzemelerinden gelebilecek kimyasal kirliliği önlemek amacıyla yapıldı. Çalışma süresince analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Kullanılan laboratuvar malzemelerinden ve kimyasal maddelerden gelebilecek kirliliğin belirlenebilmesi amacıyla her işlem basamağında iki paralel olarak kör çalışma yapıldı [32].

### 3.5. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada incelenen ağır metallere Pb, Cd, Zn, Cr, Cu, Co, Ni ve Mn konsantrasyonları SPECTRO ARCOS model ICP-OES ile ölçüldü. Nüve SL 350 marka çalkalayıcı, Nüve NF 400 model santrifüj ve çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümlerinde SCHOTT marka CG 840 model pH metre cihazı kullanıldı. Analizlerde destile su, analitik saflıkta CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>NOH-HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, HCl ve HNO<sub>3</sub> kullanıldı. Tablo 3.1’de analizi yapılan elementler için ICP-OES cihazı ile ilgili çalışma şartları verilmiştir.

Tablo 3.1. ICP-OES çalışma şartları

Cihaz	: SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	: 12 mm
Dalgaboyu	: nm
Replikasyon	: 3
RF	: 1000 W
Plazma gaz akışı	: 18.0 L/dk
Yardımcı gaz akışı	: 1.5 L/dk
Pompa hızı	: 25 rpm

Analizi yapılacak elementlerin (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, ve Zn) kalibrasyon çözeltileri için ICP multielement standart çözeltisi (10 µg/ml) kullanıldı. ICP-OES ile çalışılan tüm elementler için kalibrasyon noktaları (6 nokta) 10-320 ng/mL aralığında hazırlandı.

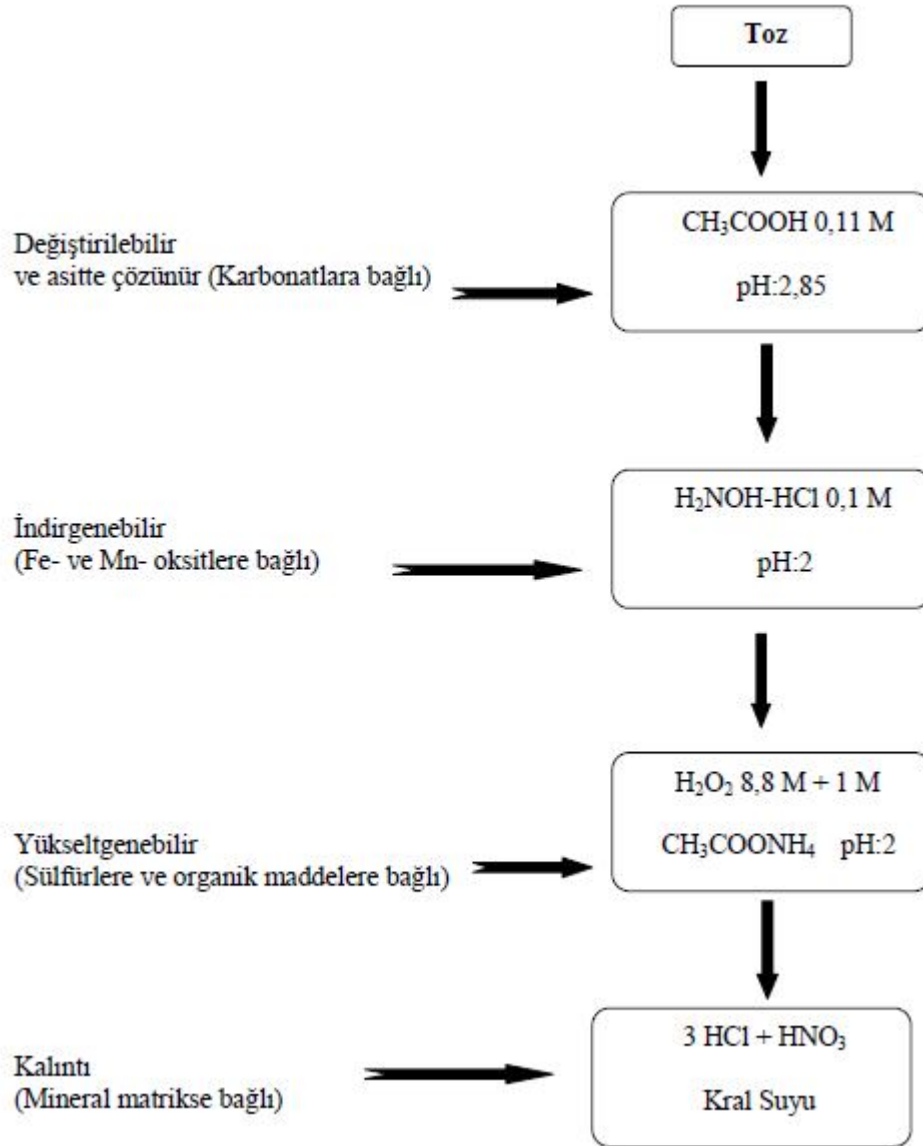
Table 3.2. ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin dalgaboyu ve korelasyon katsayıları

Element	Dalga Boyu (nm)	r
Kadmiyum	226.502	0.99976
Kobalt	230.786	0.99988
Krom	267.716	0.99996
Bakır	324.754	0.99991
Mangan	257.611	0.99994
Nikel	231.604	0.99921
Kurşun	220.353	0.99933
Çinko	213.856	0.99895

### 3.6. Toz Örnekleri İçin Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi

Ardışık ekstraksiyon yöntemi toprak ve sedimentlerde eser elementlerin davranışlarını incelemek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde toprak ya da sediment örneklerinde metallerin bağlanma formlarının belirlendiği, reaktiflerin bir dizi işlemlerle ardarda numune ile muamele edildiği yöntemdir. 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 topraktaki 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,  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$  asitler gibi) çözülebilir mineral fazdaki

metalleri içerir. Bu çalışmada kullanılan ardışık ekstraksiyon yönetiminin genel akışı şu şekildedir [33,34].



Şekil 3.2. Ardışık ekstraksiyon yöntemi genel akış şeması

### 3.6.1. Değiştirilebilir ve asitte çözünebilenler (karbonatlara bağlı)

Analiz için hazır hale getirilen toz numunelerinden 1 g tartıldı ve 50 mL lik polietilen tüpe konuldu. Üzerine 40 mL 0,11 M asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 16 saat boyunca 200 rpm hıza ayarlanmış olan çalkalayıcıda çalkalandı.

Süre sonunda çözelti 4000 rpm de 15 dakika boyunca santrifüj edildi. Çözelti pastör pipet ile numune kabına alınıp 0,11 M asetik asitle ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 40 mL ye tamamlandı. 4 °C’de analize kadar bekletildi. Polietilen tüp içersinde kalan çökeleğe 20 mL ultra saf su eklendi ve 15 dakika 4000 rpm hızda santrifüj edildi ve süzüntü atıldı. Bu işlemle asitte çözünen ve karbonatlara bağlı metaller ekstrakte edildi [35].

### 3.6.2. İndirgenenler (Fe- ve Mn- oksitlere bağlı)

Birinci basamakta kalan çökelek üzerine pH’ı 2’ye nitrik asitle ( $\text{HNO}_3$ ) ayarlanmış olan hidroksil amonyum klorürden ( $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$ ) 40 mL 0,1 M eklendi. Oda sıcaklığında 200 rpm arası hıza ayarlanmış olan çalkayıcıda 16 saat boyunca çalkalandı. Süre sonunda 4000 rpm hızda 15 dakika santrifüj edildi. Çözelti pastör pipetle başka bir numune kabına alındı ve 0,1 M hidroksil amonyum klorür ( $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$ ) ile 40 mL’ye tamamlandı. 4 °C’de analize kadar saklandı. Polietilen tüpünün içersinde kalan çökelek üzerine 20 mL ultra saf su eklendi ve daha sonra hızı yaklaşık 200 rpm’e ayarlanmış olan çalkalayıcıda 10 dakika çalkalandı. Bu işlemden sonra 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüj edildi ve süzüntü kısmı atıldı. Bu basamakta indirgenbilir formdaki metaller (Mangan ve demir oksitlere bağlı) ekstrakte edildi [36].

### 3.6.3. Yükseltgenenler (sülfürlere ve organik maddelere bağlı)

İkinci basamakta kalan çökelek üzerine azar azar 10 mL 8,8 M hidrojen peroksit eklendi. Çözelti bir beher içersine alındı ve daha sonra üzeri saat camı ile kapatıldı. Beher içersindeki çözelti ara ara karıştırıldı ve oda sıcaklığında 1 saat bekletildi. Sıcaklığı 85 °C olan su banyosunda 1 saat daha bu işleme devam edildi. Saat camı beher üzerinden alındı ve çözelti 1-2 mL kalıncaya kadar aynı işleme su banyosunda devam edildi. Çözeltiyeye tekrar 10 mL daha hidrojen peroksit ilave edildi. Daha sonra tekrar 85 °C’de su banyosunda 1 saat boyunca bekletildi ve kuruluğa kadar ısıtmaya devam edildi. pH’ı nitrik asitle 2’ye ayarlanmış 50 mL 1 M Amonyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) çözeltisi soğuk çökelek üzerine eklendi. Oda sıcaklığında 16 saat boyunca 200 rpm arası hızda çalkalandı. Süre sonunda 3000 rpm hızda 15 dakika santrifüj edildi. Çözelti pastör pipetle alındı ve 1 M amonyum asetatla 50 mL ye

tamamlandı ve 4 °C’de analize kadar saklandı. Üstteki sıvılar madde kaybına sebep olmadan pastör pipet ile atıldı. Bu işlem yükseltgenabilir formdaki metaller (sülfürlere ve organik maddelere bağlı) ekstrakte edildi [33,38].

#### **3.6.4. Kalıntı (mineral matrikse bağlı)**

Önceki basamaklarda çözünmeyen metaller için kral suyunda çözme işlemi uygulandı. Bu işlem için çökelek üzerine 15 mL kral suyu eklendi. Kuruluğa kadar buharlaştırılma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra tekrar 10 mL kral suyu ilave edildi ve aynı işlem tekrar edildi. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından çözelti süzüldü. Süzüntü % 1’lik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile 50 mL ye tamamlandı. Analiz için 4 °C’de bekletildi. Bu basamakta önceki üç basamakta ekstrakte edilmeyen metaller ekstrakte edildi [33,34].



## BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Toz Örneklerinin pH'ı

Toz örneklerindeki pH değerini belirlemek amacıyla toplanan her bir toz örneklerde pH ölçümü yapıldı. Bu amaçla, destile su kullanarak 1:5 (w/v) oranında hazırlanan süspansiyon ortamına daldırılan pH elektrodu ile toz örneklerinin pH'sı ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 7,08 ve 8,80 arasında değişmektedir.

Tablo 4.1.Toz numunelerinin pH değerleri

TOZ NUMUNELERİNİN ALINDIĞI BÖLGELER										
pH Değeri	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge	4. Bölge	5. Bölge	6. Bölge	7. Bölge	8. Bölge	9. Bölge	10. Bölge
	8,80	8,06	8,82	7,80	8,21	7,32	7,08	7,11	8,50	8,22
	11. Bölge	12. Bölge	13. Bölge	14. Bölge	15. Bölge	16. Bölge	17. Bölge	18. Bölge	19. Bölge	20. Bölge
	8,48	7,38	7,97	7,55	7,08	7,82	8,02	8,68	7,98	7,28

Numune alınan gündeki hava koşulları ise Tablo 4.2’de verilmiştir [37].

Tablo 4.2. Numune alınan gündeki hava koşulları [37]

<b>Temmuz</b>	<b>Sıcaklık, (°C)</b>	<b>Bağıl nem, (%)</b>	<b>Rüzgar hızı, (km/h)</b>	<b>Hava basıncı, mbar</b>
	34	55	11	982

#### **4.2. Numune için Uygulanan Kral Suyu İşleminin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BCR) ile Uyumluluğu , (µg/g)**

Ardışık ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu kanıtlamak amacıyla numunelere kral suyu işlemi uygulandı. Bu amaçla örnek bir noktadan alınan 0,5 g ve 1,0 g’lık toz örneklerine 2 kez 10 ml kral suyu ilave edildi. Kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Buharlaşmayan kısım, 1 M HNO<sub>3</sub> kullanılarak mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Böylece kral suyunda çözünen metaller 1 M HNO<sub>3</sub> ile 5 ml’ye alındı ve ICP-OES ile ağır metal içeriği tayin edildi [1,33]. % Geri kazanma değerleri, her bir örnek için ardışık ekstraksiyon basamaklarının toplamı, aynı örneğin doğrudan kral suyu işleminden elde edilen derişimine oranlanarak hesaplandı. Elde edilen % geri kazanım değerleri tüm elementler için kantitatifdir. (Tablo 4.3.).

Tablo 4.3. Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'ne ait cadde tozu örneklerinin ardışık ekstraksiyon işlemi ve aynı örneklerin doğrudan kral suyu metal içerikleri ve elementlerin ortalama geri kazanma değerleri (n=3)

Element	Toz miktarı, (g)	$\Sigma$ 1234, $\mu\text{g/g}$	Kral suyu, $\mu\text{g/g}$	% Geri kazanma <sup>&amp;</sup>
<b>Bakır (Cu)</b>	0,5		69,58	101
	1,0	70,28	71,71	98
<b>Nikel (Ni)</b>	0,5		58,00	105
	1,0	60,90	59,71	102
<b>Kobalt (Co)</b>	0,5		19,48	103
	1,0	20,06	20,26	99
<b>Kadmiyum (Cd)</b>	0,5		4,79	103
	1,0	4,93	4,83	102
<b>Krom (Cr)</b>	0,5		165,28	101
	1,0	166,93	170,34	98
<b>Kurşun (Pb)</b>	0,5		269,64	102
	1,0	275,03	272,31	101
<b>Çinko (Zn)</b>	0,5		254,68	104
	1,0	264,87	259,68	102
<b>Mangan (Mn)</b>	0,5		243,08	105
	1,0	255,23	252,70	101

<sup>&</sup> % Geri kazanma = [(F1+F2+F3+artık) / Doğrudan Kral suyu] x 100

#### 4.3. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

Toz örneklerinin analizinde kullanılan ardışık ekstraksiyon metodunun geçerliliğini kanıtlamak amacıyla, standart referans madde (BCR 701 ) kullanılarak yüzde geri kazanımlara bakıldı [40]. Geri kazanma % 92,7 ve % 103, 4'ün arasında olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar tablo 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.4. Standart referans madde (BCR 701) için sertifika değerleri ( $\mu\text{g/g}$ ) ve bulunan sonuçlar

Element	Fraksiyonlar	Bulunan Değer	Sertifika Değeri	Geri Kazanım
<b>Bakır</b>	F1	48,1 $\pm$ 1,1	49,3 $\pm$ 1,7	97,5
	F2	125,4 $\pm$ 2,3	124 $\pm$ 3	101,1
	F3	56,5 $\pm$ 0,2	55,2 $\pm$ 4,0	102,3
<b>Nikel</b>	F1	15,3 $\pm$ 0,4	15,4 $\pm$ 0,9	99,1
	F2	26,1 $\pm$ 1,1	26,6 $\pm$ 1,3	98,1
	F3	15,8 $\pm$ 0,9	15,3 $\pm$ 0,9	103,4
<b>Kadmiyum</b>	F1	7,16 $\pm$ 0,12	7,34 $\pm$ 0,35	97,5
	F2	3,74 $\pm$ 0,09	3,77 $\pm$ 0,28	99,3
	F3	0,26 $\pm$ 0,10	0,27 $\pm$ 0,06	96,8
<b>Krom</b>	F1	2,23 $\pm$ 0,16	2,26 $\pm$ 0,16	98,6
	F2	46,8 $\pm$ 0,1	45,7 $\pm$ 2,0	102,4
	F3	142,3 $\pm$ 0,2	143 $\pm$ 7	99,5
<b>Kurşun</b>	F1	2,99 $\pm$ 1,15	3,18 $\pm$ 0,21	93,9
	F2	122,0 $\pm$ 3,1	126 $\pm$ 3	96,8
	F3	8,6 $\pm$ 2,8	9,3 $\pm$ 2,0	92,7
<b>Çinko</b>	F1	208,3 $\pm$ 4,8	205 $\pm$ 6	101,6
	F2	110,9 $\pm$ 3,9	114 $\pm$ 5	97,3
	F3	45,0 $\pm$ 2,3	45,7 $\pm$ 4,0	98,5

#### 4.4. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

##### 4.4.1. Ağır metal konsantrasyonları

Cadde tozlarındaki Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin, BCR metodu ile elde edilen ortalama değerleri, yüzde standart sapmaları ve yüzde oranları her ekstraksiyon basamağı için ayrı ayrı hesaplanarak Tablo 4.5'de

verilmiştir. Pb, Zn, Cr ve Mn için her bir fraksiyonda yüksek konsantrasyon ve aynı zamanda yüksek kalıntı değerleri bulunmuştur. Bunların yanında Cd her bir fraksiyonda ve kalıntıda en düşük değeri gösteren element olarak bulunmuştur.

Bu çalışma, daha önce 2006 yılında Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde ve 2009 yılında Yunanistan'ın Kavala Endüstriyel Bölgesi'nde yapılan çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır ve bu değerler Tablo 4.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan kurşun, çinko ve krom ortalama değerleri Kavala Endüstriyel Bölgesi ile yaklaşık değerlerde çıkmış iken, Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'ne göre yüksek çıkmıştır. Bu çalışmada bakır, Kavala Endüstriyel Bölgesi ve Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde yapılan çalışmaların sonuçlarına göre yüksek çıkmıştır, nikel ise yaklaşık değerlerde çıkmıştır. Mangan ve kobalt ortalama değerleri Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde yapılan çalışmayla uyumlu sonuçlar gösterirken Kavala Endüstriyel Bölgesi'nde bu elementler çalışılmamıştır. Kadmiyum ise hem Kavala Endüstriyel Bölgesi'nde yapılan hem de Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde yapılan çalışmalara göre yüksek değerlerde çıkmıştır [33,39]. Bu çalışma aynı zamanda 2003 yılında Adapazarı'nda cadde tozları üzerinde yapılan bir çalışma ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre sanayi bölgesinden toplanan cadde tozlarında bulunan ağır metal oranının Adapazarı caddelerinden toplanan cadde tozlarına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir [41].

Tablo 4.5. Numunedeki eser elementlerin her fraksiyonda ardışık ekstraksiyon analizi ile ortalama sonuçlarının belirlenmesi ( $\mu\text{g/g}$ )

Elementler	FRAKSİYONLAR								
	F1		F2		F3		R		$\Sigma$
									(F1+F2+F3+Kalıntı)
	Ortalama $\pm$ RSD%	% Oran	Ortalama $\pm$ RSD%	% Oran	Ortalama $\pm$ RSD%	% Oran	Ortalama $\pm$ RSD%	% Oran	Toplam
Pb	48,60 $\pm$ 0,12	17,67	67,85 $\pm$ 2,98	24,67	59,00 $\pm$ 2,34	21,45	99,58 $\pm$ 2,34	36,21	275,03
Cu	4,30 $\pm$ 0,15	6,12	3,64 $\pm$ 0,05	5,18	41,37 $\pm$ 2,22	58,86	20,97 $\pm$ 1,23	29,84	70,28
Co	1,44 $\pm$ 0,09	7,18	1,07 $\pm$ 0,02	5,33	4,04 $\pm$ 0,45	20,14	13,51 $\pm$ 0,65	67,35	20,06
Mn	85,09 $\pm$ 1,40	33,34	88,45 $\pm$ 3,02	34,66	30,78 $\pm$ 0,87	12,06	50,91 $\pm$ 1,34	19,95	255,23
Ni	31,39 $\pm$ 1,24	51,54	3,41 $\pm$ 1,11	5,60	5,33 $\pm$ 0,12	8,75	20,77 $\pm$ 1,23	34,11	60,90
Cr	17,70 $\pm$ 0,89	10,60	25,74 $\pm$ 1,23	15,42	35,45 $\pm$ 1,13	21,24	88,04 $\pm$ ,39	52,74	166,93
Cd	1,61 $\pm$ 0,54	32,66	1,18 $\pm$ 0,08	23,94	1,27 $\pm$ 0,03	25,76	0,87 $\pm$ 0,09	17,65	4,93
Zn	65,08 $\pm$ 2,34	24,57	38,74 $\pm$ 0,67	14,63	104,83 $\pm$ 2,98	39,58	56,22 $\pm$ 1,27	21,23	264,87

Tablo 4.6. Literatürlerde yayımlanan diğer çalışmalarla Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi toz çalışmasının karşılaştırılması ( $\mu\text{g/g}$ )

Elementler		Sakarya, Türkiye, 2003	Kayseri, Türkiye, 2006 KOSB	Kavala, Yunanistan, 2009 K E B	Bu çalışma 1.SOSB
		<b>Kurşun</b>	Aralık	(7,2-62,9)	(27,9-312)
	Toplam	-	74,8	273,9	275,03
<b>Bakır</b>	Aralık	(5,7-32,8)	(11,8-144)	(82-442)	-
	Toplam	-	36,9	39,4	70,28
<b>Çinko</b>	Aralık	(97,9-172,6)	(32,6-733)	(92-475)	-
	Toplam	-	112,0	208,0	264,87
<b>Krom</b>	Aralık	(0,4-14,7)	(17,2-81,2)	(50-508)	-
	Toplam	-	29,0	180,5	166,93
<b>Mangan</b>	Aralık	-	(127-419)	-	-
	Toplam	-	237	-	255,23
<b>Kadmiyum</b>	Aralık	-	(0,98-14,6)	(te-1,3)	-
	Toplam	-	2,53	0,3	4,93
<b>Kobalt</b>	Aralık	-	(7,29-52,1)	-	-
	Toplam	-	16,5	-	20,06
<b>Nikel</b>	Aralık	(2,1-56,4)	(16,1-217)	(17-83)	-
	Toplam	-	44,9	51,0	60,90

**KEB:** Kavala Endüstriyel Bölgesi

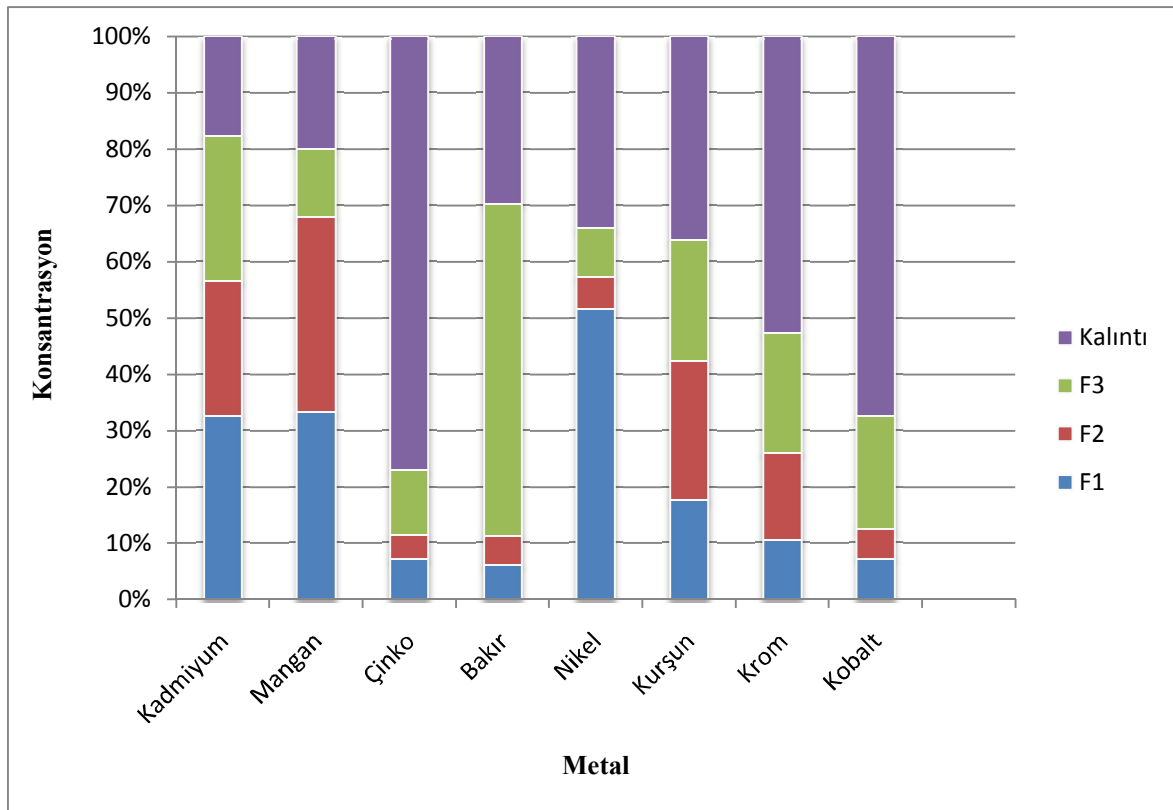
**KOSB:** Kayseri Organize Sanayi Bölgesi

**1.SOSB:** Sakarya 1. Organize Sanayi Bölgesi

**Te:** Tayin edilemedi

#### 4.4.2. Metallerin kimyasal fraksiyonları

Birinci basamakta 0,11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ikinci basamakta 0,5 M  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (pH 1,5), üçüncü basamakta 8,8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (pH 2) ve dördüncü basamakta kral suyu kullanılarak yapılan ardışık ekstraksiyon işlemi elde edilen cadde tozu numuneleri element içerikleri için yüzde derişimler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Cadde tozu ekstraktlarındaki metallerin yüzde derişimleri

Kadmiyum, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 32.66, indirgenebilir fraksiyonda % 23.94, yükseltgenabilir fraksiyonda % 25.76 ve kalıntıda % 17.65 olarak hesaplanmıştır. Mangane, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 33.34, indirgenebilir fraksiyonda % 34.66, yükseltgenebilir fraksiyonda % 12.06 ve kalıntıda % 19.95 olarak hesaplanmıştır. Çinko, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 24.57, indirgenebilir fraksiyonda % 14.63, yükseltgenebilir fraksiyonda % 39.58 ve kalıntıda % 21.23 olarak hesaplanmıştır. Bakır,



değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 6.12, indirgenebilir fraksiyonda % 5.18, yükseltgenebilir fraksiyonda % 58.86 ve kalıntıda % 29.84 olarak hesaplanmıştır. Nikel, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 51.54, indirgenebilir fraksiyonda % 5.60, yükseltgenebilir fraksiyonda % 8.75 ve kalıntıda % 34.11 olarak hesaplanmıştır. Kurşun, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 17.67, indirgenebilir fraksiyonda % 24,67, yükseltgenebilir fraksiyonda % 21.45 ve kalıntıda % 36.21 olarak hesaplanmıştır. Krom, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 10.60, indirgenebilir fraksiyonda % 15.42, yükseltgenebilir fraksiyonda % 21.24 ve kalıntıda % 52.74 olarak hesaplanmıştır. Kobalt, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 7.18, indirgenebilir fraksiyonda % 5.33, yükseltgenebilir fraksiyonda % 20.14 ve kalıntıda % 67.35 olarak hesaplanmıştır.

Cadde tozlarındaki metallerin ilk üç fraksiyondaki toplam derişim yüzdeleri; kadmiyum % 82.35, mangan % 80.05, çinko 78.77, bakır % 70.16, nikel % 65.89, kurşun % 63.79, krom % 47.26 ve kobalt % 32.65 olarak hesaplanmış ve aşağıdaki gibi sıralama yapılmıştır:

$Cd \approx Mn > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Co$

Bu sıralamaya göre Cd, Mn ve Zn hareketliliği en yüksek elementlerdir.

Cadde tozlarındaki metaller her bir fraksiyon için aşağıdaki sıralama yapılmıştır:

$Ni > Mn > Cd > Zn > Pb > Cr > Co > Cu$  F1 (Değiştirilebilir ve asitte çözünebilirler)

$Mn > Pb > Cd > Cr > Zn > Ni > Co > Cu$  F2 (İndirgenebilirler)

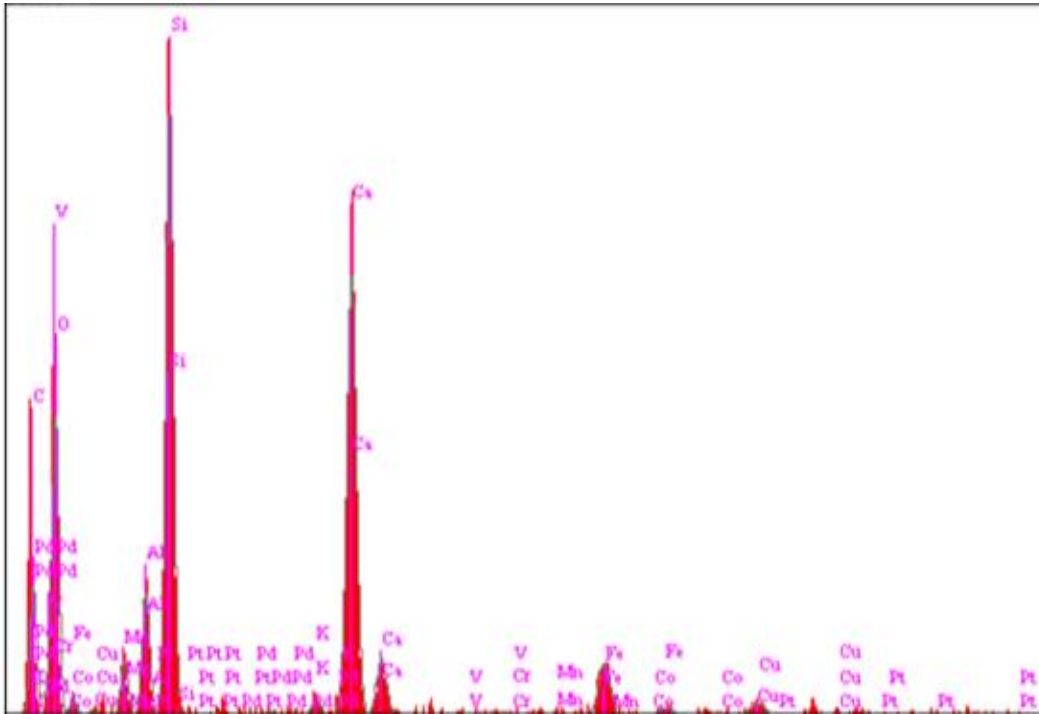
$Cu > Zn > Cd > Pb > Cr > Co > Mn > Ni$  F3 (Yükseltgenebilirler)

$Co > Cr > Pb > Ni > Cu > Zn > Mn > Cd$  R (Kalıntı)

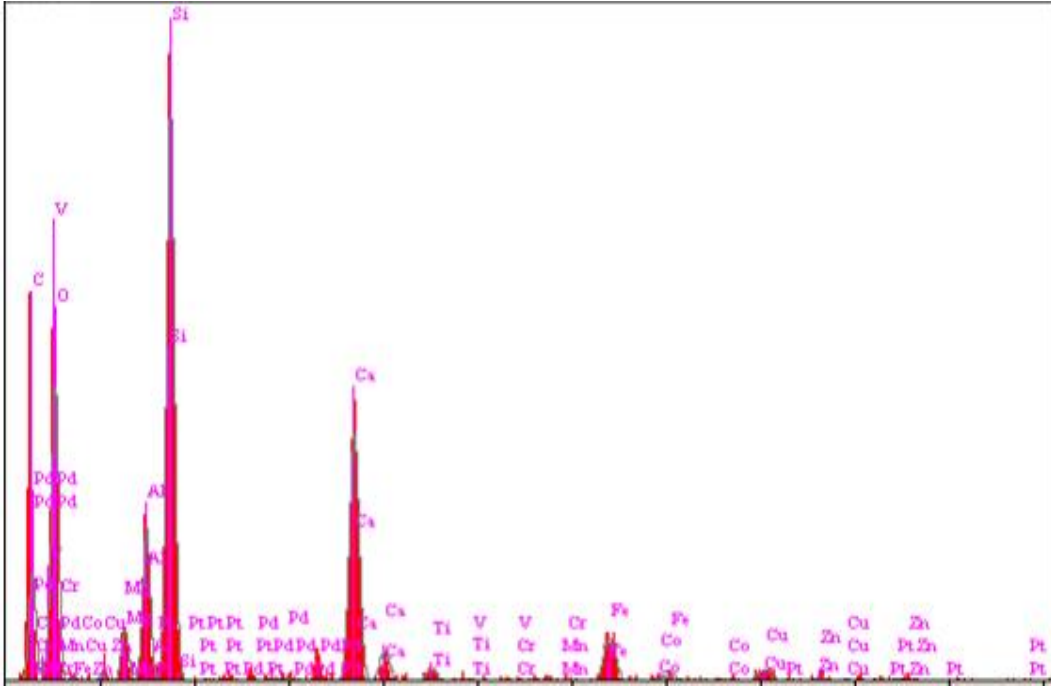
Bu sıralamaya göre asitte çözünebilir ve değiştirilebilir fraksiyonda çözeltiye alınan element nikel, yükseltgenebilir basamakta mangan, indirgenebilir basamakta bakır ve kalıntıda ise kobalttır.

### 4.2.3. Elektron dağılım spektrometresi (EDS) analizleri

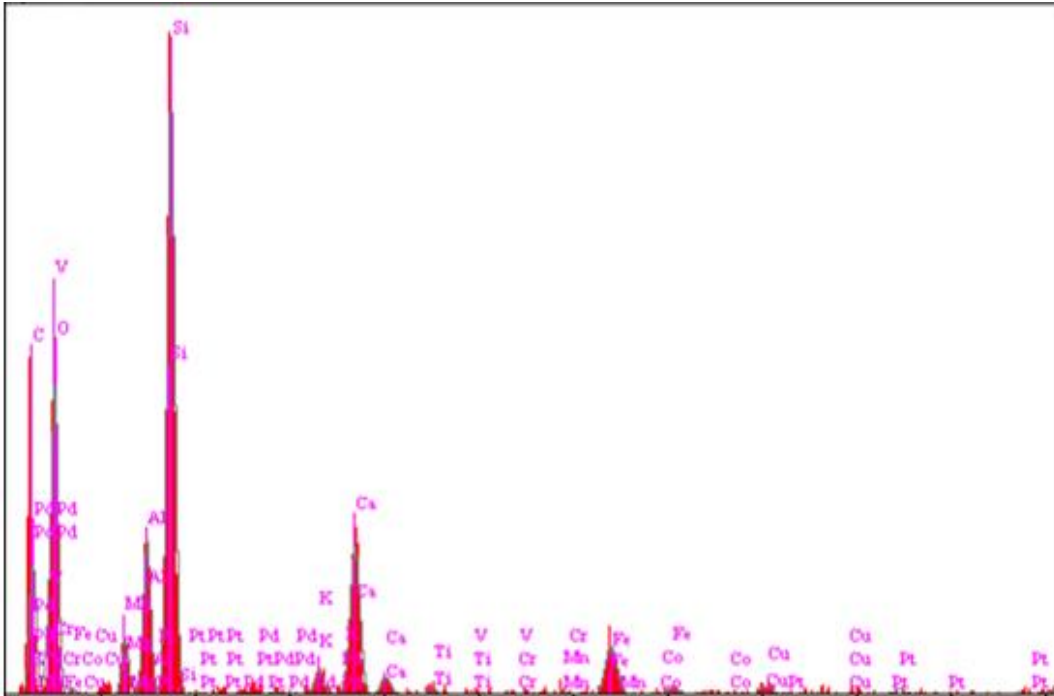
EDS analiz sonuçları her ekstraksiyon basamağından sonra alınmış olup aşağıda görülmektedir. Grafiklerde sayım değerine karşı enerji grafiğe alınmış ve grafiklerde de görüldüğü gibi silis, karbon, oksijenin sayım değerleri artmasına rağmen diğer elementlerin sayım değerleri azalmıştır. Bu da bize her ekstraksiyon basamağından sonra cadde tozunda aranan ağır metallerin ekstrakte edildiği halde toprakta bulunan bazı türlerin kullandığımız reaktiflerle ekstrakte edilemediğini göstermektedir.



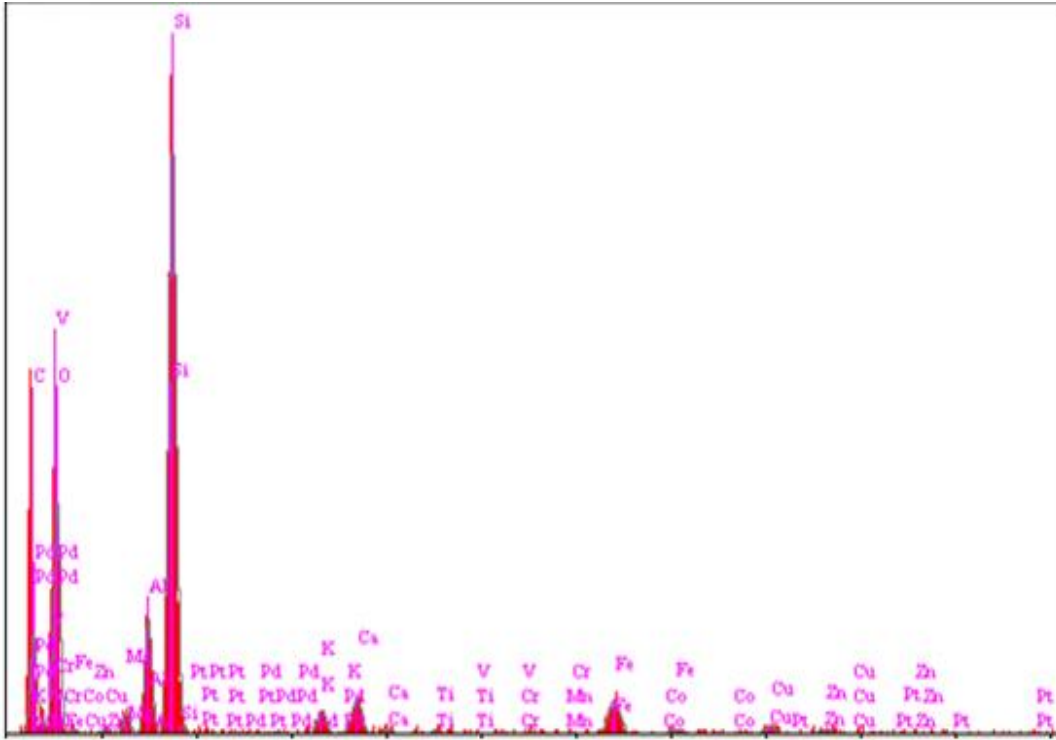
Şekil 4.2. Ekstraksiyon işlemi uygulanmamış örneğin EDS analizi (Ekstraksiyon işlemi uygulanmadığından toz içinde bulunan tüm metaller şekilde görülmektedir)



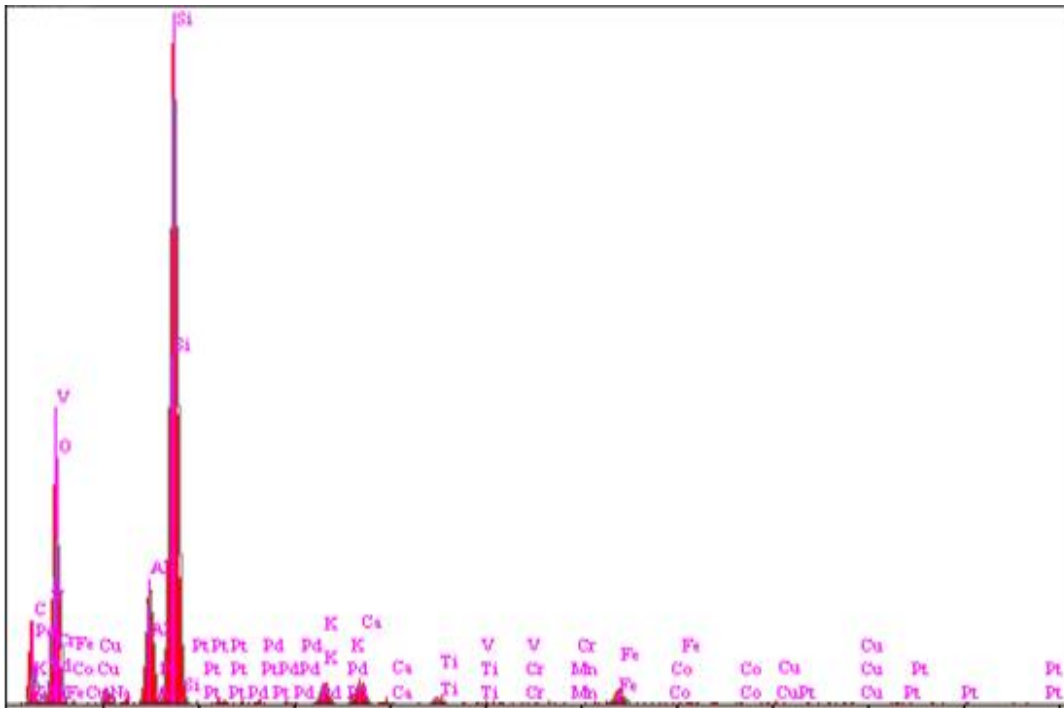
Şekil 4.3. I. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi (Değiştirilebilir ve asitte çözünebilir metaller I. ekstraksiyon basamağından sonra çözelti fazına geçtiğinden kalıntıda azalmıştır)



Şekil 4.4. II. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi (İndirgenebilir metaller II. ekstraksiyon basamağından sonra çözelti fazına geçtiğinden kalıntıda azalmıştır)



Şekil 4.5. III. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi (Yükseltgenebilen metaller III. ekstraksiyon basamağından sonra çözelti fazına geçtiğinden kalıntıda azalmıştır)



Şekil 4.6. IV. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi (İndirgenebilen metaller IV. ekstraksiyon basamağından sonra çözelti fazına geçtiğinden kalıntıda azalmıştır)

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmadaki amaç, Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'ndeki cadde tozlarında ardışık ekstraksiyon yöntemini kullanarak Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Co ve Mn gibi ağır metallerin konsantrasyonlarını ve hareketliliğini ICP-OES ve taramalı elektron mikroskobu ile incelemektir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, çevresel çalışmalarda değişik bağlanma şekillerinin saptanması, eser elementlerin hareketliliğinin saptanması yanında yayılma ya da zehirliliği hakkında toplam element içeriği verilerine göre daha çok bilgi sunduğu için tercih edilmiştir.

Birinci basamakta 0,11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ikinci basamakta 0,5 M  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (pH 1,5), üçüncü basamakta 8,8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (pH 2) ve dördüncü basamakta kral suyu kullanılarak yapılan ardışık ekstraksiyon işleminde elde edilen sonuçlara göre, cadde tozlarındaki metallerin ilk üç fraksiyondaki toplam derişim yüzdeleri; kadmiyum % 82.35, mangan % 80.05, çinko 78.77, bakır % 70.16, nikel % 65.89, kurşun % 63.79, krom % 47.26 ve kobalt % 32.65 olarak hesaplanmış ve  $\text{Cd} \approx \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Co}$  sıralaması yapılmıştır. Bu sonuçlara göre kadmiyum, mangan ve çinko hareketliliği en yüksek metallerdir. EDS analizleri sonucunda ise, elementlerin örnek içerisindeki yüzde derişimlerinin her ekstraksiyon basamağından sonra azaldığı gözlenmiştir.

Ardışık ekstraksiyon basamaklarından sonra sertifikalı referans materyal BCR-701 kullanılarak metodun hassaslığı ve doğruluğu da değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, daha önce 2006 yılında Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde ve 2009 yılında Yunanistan'ın Kavala Endüstriyel Bölgesi'nde yapılan çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan kurşun, çinko ve krom ortalama değerleri Kavala Endüstriyel Bölgesi ile

yaklaşık değerlerde çıkmış iken, Kayseri Organize Sanayi Bölgesi' ne göre yüksek çıkmıştır. Bu çalışmada bakır, Kavala Endüstriyel Bölgesi ve Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nde yapılan çalışmaların sonuçlarına göre yüksek çıkmıştır, nikel ise yaklaşık değerlerde çıkmıştır. Manganez ve kobalt ortalama değerleri Kayseri Organize Sanayi Bölgesi' nde yapılan çalışmayla uyumlu sonuçlar gösterirken Kavala Endüstriyel Bölgesi' nde bu elementler çalışılmamıştır. Kadmiyum ise hem Kavala Endüstriyel Bölgesi' nde yapılan hem de Kayseri Organize Sanayi Bölgesi' nde yapılan çalışmalara göre yüksek değerlerde çıkmıştır.

Bu çalışma aynı zamanda 2003 yılında Adapazarı' nda cadde tozları üzerinde yapılan bir çalışma ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre sanayi bölgesinden toplanan cadde tozlarında bulunan ağır metal oranının Adapazarı caddelerinden toplanan tozlara göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar; trafik, farklı sanayi kuruluşlarının endüstriyel atıkları, doğal kaynaklar gibi etmenlerin cadde tozlarındaki ağır metal konsantrasyonunu arttırdığını göstermektedir. Bu çalışma ile sanayi kuruluşlarının çevre kirliliği üzerine etkileri incelenmiştir.

Gelecek çalışmalar sadece ardışık ekstraksiyon yöntemi ile tane boyu dağılımları ve cadde tozu kimyasal kompozisyonları arasındaki ilişkisini soruşturması olmayıp, aynı zamanda kirlilik kaynaklarının partikül büyüklüğüne göre tanımlanması üzerine bir çalışma yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] AYDIN, Z., Ardışık ekstraksiyon yöntemi (BCR) kullanarak cadde tozlarında ve tarım arazilerinde bulunan ağır metallerin alevli AAS ve taramalı elektron mikroskobu ile tayini, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2002.
- [2] ALTUNDAĞ, H., Adapazarı ev tozlarında ağır metallerin alevli atomik absorpsiyon spektrometrik teknikle tayini, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2002.
- [3] DURU, Ü., Ardışık ekstraksiyon tekniği ile Adapazarı'nda çöken tozların ağır metal analizi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010.
- [4] HENDEN, E., Ağır metal türlerinin analizlerinde yönelimler ve gelişmeler, Eser analiz (kimyasal iz analiz) yaz okulu, İzmir, 2001.
- [5] GÜLTEKİN, A., Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak tarım topraklarında yetişen sebze örnekleri tarafından ağır metal alınabilirliğinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2004.
- [6] SAHUQUILLO, A., LOPEZ-SANCHEZ, J.F., RUBIDO R., RAURET, G., THOMAS, R.P., DAVIDSON, C.M., URE, A.M., Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, 1999.
- [7] DUNDAR, M.S., ALTUNDAG, H., Investigation of heavy metal contaminations in the lower Sakarya river water and sediments, Environ Monit Assess., 128, 177-181, 2007.
- [8] DUNDAR, M.S., ALTUNDAG, H., Selenium content of Turkish hazelnut varieties: Kara Findik, Tombul and Delisava, Journal of Food Composition and Analysis, 17, 6, 707-712, 2004.
- [9] DAVIDSON, C.M., DELEVOYE, G., Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction, Journal of Environmental Monitoring, 398-403, 2003.

- [10] KIM, K.W., KIM, S.O., Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 85, 195-211, 2001.
- [11] KAZI, T.G., JAMALI, M.K., ARAIN, M.B., AFRIDI, H.I., JALBANI, N., RAJA A. SARFRAZ, R.A., ANSARI, R., Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1391-1398, 2009.
- [12] JAMALI, M.K., KAZI, T.G., ARAIN, M.B., AFRIDI, H.I., JALBANI, N., KANDHRO, G.A., SHAH, A., BAIG, J.A., Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1157-1164, 2009.
- [13] <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm> (18 Aralık 2010).
- [14] KARADEMİR, M., Ankara'nın bazı kavşaklarında yetişen çim bitkilerinin eksoz gazlarından gelen ağır metal birikimi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1992.
- [15] HABASHI, F., *Handbook of extractive metallurgy*, Vol.2, WILEY-VCH, Germany.
- [16] [http://www.metalurji.org.tr/dergi137/d137\\_4651.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi137/d137_4651.pdf) (18 Aralık 2010).
- [17] <http://www.wikipedia.com> (18 Aralık 2010).
- [18] DEMİREL, Ş., Bazı gıda maddelerinde atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle eser metal tayini, Yüksek lisans tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Tokat, 2006.
- [19] PATNAIK, P., *Handbook of inorganic chemicals*, 2002.
- [20] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., *Enstrümental Analiz İkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 230-251, 1998.
- [21] GÜNDÜZ, T., *İnstrümental Analiz*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 556-560, 1999.
- [22] GÜNDÜZ, T., *Kalitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1989.
- [23] ALTUNDAĞ, H., Katı faz ekstraksiyon tekniği İle talyum türlendirme çalışması, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.



- [24] Petera, A.L., Viraraghavan, T., Thallium: a review of public health and environmental concerns, *Environment international*, 31, 493-5012005.
- [25] İMAMOĞLU, M., Altın, palladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [26] Krull, I. S., Trace metal analysis and speciation, Elsevier, USA, 1991.
- [27] BULUT, E., Gümüş nanopartiküllerin polifenollerle sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [28] <http://www.sosb.org.tr/> (20 Aralık 2010).
- [29] BAĞDA, E. Sediment örneklerinin ultrasonik destekli ardışık ekstraksiyon ve mikrodalga çözündürme yöntemleri ile kimyasal analize hazırlanması, yüksek lisans tezi, Cumhuriyet üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, 2006.
- [30] NARIN, I., TUZEN, M., SOYLAK, M., Comparison of sample preparation procedures for the determination of trace heavy metals in house dust, Tobacco and tea samples by atomic absorption spectrometry, *Annali di Chimica*, 94, 2004.
- [31] TOKALIOĞLU, S., KARTAL, S., ELÇİ, L., Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four stage sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, 2000.
- [32] KARTAL, S., AYDIN, Z., TOKALIOĞLU, S., Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data, *Kayseri*, 2006.
- [33] TOKALIOĞLU, S., KARTAL, S., Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metal in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri, Turkey, 2006
- [34] TOKALIOĞLU, S., KARTAL, S., BIROL, G., Application of a three stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils, *Turk J. Chem.*, 2003.
- [35] TOKALIOĞLU, S., KARTAL, S., Comparison of Metal Fractionation Results Obtained from Single and BCR Sequential Extractions, 2005.
- [36] TUZEN, M., Determination of trace metals in the river Yeşilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure, *Microchemical journal*, 2003.

- [37] <http://www.dmi.gov.tr/> (26 Temmuz 2010)
- [38] OMAR, A., KHASMAN, A., Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan, 2004.
- [39] CHRISTOFORIDIS, A., STAMATIS, N., Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece, 2009.
- [40] BCR 701, European Commission Joint Research Center, Institute for Reference Materials and Measurements IRMM, Geel, Belgium, 2001.
- [41] DUNDAR, M.S., PALA, M.F., Monitoring of lead, zinc, cadmium, nickel, chromium and copper in street dust samples in Adapazarı, Turkey, after earthquake, Trace elem. Electrol. 20(2); 104-107, 2003.

## ÖZGEÇMİŞ

Nilüfer ÖZCAN, 17.04.1987'de İzmit'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmit'de tamamladı. 2005 yılında İzmit Atılım Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. Aynı yıl yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Analitik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. Eylül 2009 ve Mayıs 2011 tarihleri arasında Neutec İlaç A.Ş'de kalite kontrol analisti olarak çalıştı.