

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAKARYA D-100 KARAYOLU CADDE
TOZLARINDA BAZI AĞIR METALLERİN ARDIŞIK
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ (BCR) İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hülya İSEN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Aralık 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA D-100 KARAYOLU CADDE
TOZLARINDA BAZI AĞIR METALLERİN ARDIŞIK
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ (BCR) İLE TAYİNİ

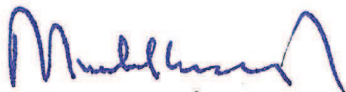
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hülya İSEN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 19/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
Üye



Yrd. Doç. Dr. Asude ATEŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında beni destekleyip tez konumun belirlenmesi, planlanması ve bitirilmesinde en büyük paya sahip, bitirme çalışması boyunca her zaman desteğini gördüğüm danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a,

Çalışmamız esnasında bizden desteğini esirgemeyen, bilgilerinden yararlandığımız Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve Araştırma Görevlilerine,

Çalışmalarım esnasında bana her türlü yardımda bulunan çalışma arkadaşlarıma, aileme, tezimin hazırlanmasında katkılarından dolayı Nilüfer ÖZCAN'a ve Hasan ÇİFÇİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2011-50-01-016 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ağır Metallerle İlgili Genel Bilgiler.....	3
2.1.1. Kurşun.....	3
2.1.2. Çinko.....	4
2.1.3. Mangan.....	4
2.1.4. Nikel.....	5
2.1.5. Krom.....	5
2.1.6. Kadmiyum.....	6
2.1.7. Bakır.....	6
2.1.8. Vanadyum.....	7
2.1.9. Stronsiyum.....	7
2.1.10. Baryum.....	8
2.1.11. Demir.....	9

2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	10
2.2.1. ICP-OES	11
2.2.2. ICP-OES çalışma prensibi.....	12
2.2.3. Numune girişi.....	13
2.2.3.1. Sıvı numune girişi.....	13
2.2.3.2. Gaz numune girişi.....	13
2.2.3.3. Katı numune girişi.....	13
2.2.4. Girişimler.....	14
2.2.4.1. Ortam girişimi.....	14
2.2.4.2. Kimyasal ve fiziksel girişimler.....	14
2.2.4.3. İyonlaşma girişimleri.....	14
2.2.4.4. Spektral ya da zemin değer girişimleri.....	14
2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi.....	
2.3.1. Elektron optik ünitesi.....	16
2.3.2. Numune odası ve vakum sistemi.....	16
2.3.3. Elektron dağılım spektroskopisi.....	17
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	19
3.1. Çalışma Alanı ve Toz Örneklerinin Alınması.....	19
3.2. Toz örneklerinin urutulması ve analize hazırlanması.....	20
3.3. Sakarya ve Türkiye deki Taşıt Sayısı.....	20
3.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması.....	21
3.5. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler.....	21
3.6. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi.....	22
3.6.1. 1. Basamak Değiştirilebilir ve asitte çözünebilenler.....	24
3.6.2. 2. Basamak İndirgenenler (Fe- ve Mn- oksitlere bağlı)...	24
3.6.3. 3. Basamak Yükseltgenenler.....	24
3.6.4. 4. Basamak Kalıntı (mineral matrikse bağlı).....	25
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR	26

4.1. Toz Örneklerinin pH'sı	26
4.2. Uygulan Kral Suyu İşleminin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi İle Uyumluluğu.....	27
4.3. Standart Referans Madde Analizi.....	28
4.4. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	30
4.4.1. Ağır metal konsantrasyonları	30
4.4.2. Metallerin kimyasal fraksiyonları	32
4.4.3. Elektron dağılım spektrometresi analizleri.....	35
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	44

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 ³	: 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.....	11
Şekil 2.2.	Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.3.	Bir SEM cihazının işlem şeması.....	15
Şekil 2.4.	Gümüşe ait EDS histogramı	17
Şekil 3.1.	Sakarya D-100 Karayolu haritası.....	19
Şekil 3.2.	Ardışık ekstraksiyon yöntemi genel akış şeması.....	23
Şekil 4.1.	Cadde tozu ekstraktlarındaki metallerin yüzde derişimleri.....	33
Şekil 4.2.	Ekstraksiyon işlemi uygulanmamış örneğin EDS analizi	35
Şekil 4.3.	I. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	36
Şekil 4.4.	II. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	36
Şekil 4.5.	III. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	37
Şekil 4.6.	IV. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi.....	37

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Toz numunesi alınan yerler.....	20
Tablo 3.2.	2010 yılı Türkiye ve Sakarya'daki taşıt sayıları.....	20
Tablo 3.3.	ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin dalgaboyu ve korelasyon katsayıları.....	22
Tablo 4.1.	Toz numunelerinin pH değerleri	26
Tablo 4.2.	Numune alınan gündeki hava koşulları	27
Tablo 4.3.	Sakarya D-100 karayoluna ait cadde tozu örneklerinin ardışık ekstraksiyon işlemi ve aynı örneklerin doğrudan kral suyu metal içerikleri ve elementlerin ortalama geri kazanma değerleri (n=3).....	28
Tablo 4.4.	Standart referans madde (BCR 701) için sertifika değerleri ($\mu\text{g/g}$) ve bulunan sonuçlar.....	29
Tablo 4.5.	Numunedeki eser elementlerin her fraksiyonda ardışık ekstraksiyon analizi ile ortalama sonuçlarının belirlenmesi ($\mu\text{g/g}$).....	31
Tablo 4.6.	Literatürde yayınlanan diğer çalışmalarla Sakarya D-100 karayolundaki toz çalışmasının karşılaştırılması ($\mu\text{g/g}$).....	32

ÖZET

Anahtar kelimeler: Eser Element, BCR, ICP-OES, EDS, D-100 Karayolu.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, Ağustos 2010'da Sakarya D-100 Karayolunun Adapazarı-Sapanca arasında toplanan 24 adet cadde tozu numunelerindeki ağır metal derişimleri (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Ba ve Fe) ICP-OES ve taramalı elektron mikroskobu ile tayin edildi. Sakarya D-100 karayolu cadde tozu numunelerinde eser elementlerin alınabilirliği ve hareketliliğini belirlemek amacıyla numunelere sırasıyla 0,11 M CH₃COOH, 0,5 M H₂NOH.HCl, 8,8 M H₂O₂ + 1 M CH₃COONH₄ ve kral suyu (3 HCl + 1 HNO₃) ilave edildi. Bu yöntem, asitte çözünebilir, indirgenebilir ve yükseltgenebilir olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu için örnekler ekstraksiyon işlemi 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.

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS IN SAKARYA D-100 HIGHWAY STREET DUST WITH SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE(BCR)

SUMMARY

Key words: Trace Element, BCR, ICP-OES, EDS, D-100 Highway.

The concentrations of heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, V, Sr, Ba, Fe, Ni, Pb and Zn) in 24 dust samples collected from August 2010 the streets of the D-100 Highway, 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_3COOH , 0,5 M $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$, 8,8 M $\text{H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONH}_4$ and aqua regia (3 $\text{HCl} + 1 \text{ HNO}_3$), 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

Yaklaşık bir asırdır insanlığa hizmet veren otomobiller ve taşıt araçlarının faydaları yanında, çevreye zarar veren birçok zararlı atıkları da bulunmaktadır. Motorlu araçlar, tasarım aşamasından üretim sürecine, yoldaki kullanılışlarından hurdaya ayrılıp imha edilmelerine kadar bütün yaşamları boyunca çevre ile etkileşim içindedirler. Bir taşıt aracı ömrü boyunca çevreyi üç yönden etkiler. Bunlardan birincisi, imalat esnasında oluşan atıklardır. İkincisi, kullanım esnasında egzozdan havaya atılan karbondioksit, karbon monoksit, partikül üçüncüsü ise, aracın kullanım ömrünü tamamlamasından sonraki, yani hurda halindeki atıklarıdır [1].

Daha üretime geçmeden önce acaba otomobiller, daha kolay bir biçimde geri dönüştürülebilir olarak tasarlanamaz mı? Otomotiv fabrikaları, yeni araçlar üretirken enerji ve malzeme kullanırlar. Doğal olarak da atık üretirler. Acaba bu üretim atıklarını en aza indirmek mümkün değil midir? Motorlu araçlar trafiğe çıktığında, daha az yakıt tüketecek ve dolayısıyla daha az atık çıkaracak şekilde üretilemez mi? Gerçekten de otomotiv sanayi, motorlu taşıtların çevreye verdiği zararı azaltmada, son yıllarda, büyük gelişmeler sağlamıştır. Bu arayışların geri planında, taşıtların neden olduğu sera gazlarını azaltma çabaları yatmaktadır. Çünkü taşımacılık sektörü, tek başına dünya karbondioksit emisyonlarının dörtte birinden sorumludur [1].

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 değer kazanmıştır [2].

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 çok gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması bir diğèrinin az 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 [3].

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 [4].

Bu çalışmada, ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, Ağustos 2010'da Sakarya D-100 karayolundan toplanan 24 adet cadde tozu numunelerindeki Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Ba ve Fe gibi ağır metaller ekstrakte edildi. Çözelti fazına geçen metaller, ICP-OES tekniği ve taramalı elektron mikroskobu ile tayin edilmiştir. Motorlu taşıtların meydana getirdiği kirliliğin Sapanca gölüne olan etkileri nedenli olduğu da izlenmiştir. Sakarya D-100 karayolu cadde tozundaki ağır metallerin belirlenmesine yönelik olarak yapılan bu çalışmanın ilk defa yapıyor olması da bu çalışmanın orijinalliğini ortaya koymaktadır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metallerle İlgili Genel Bilgiler

Ağır metal deyimi, periyodik cetvelin geçiş elementleri adı verilen atom kütlesi nispeten büyük, kendine özgü fiziksel yapıları olan ve özgül ağırlığı 5 g/cm^3 ten daha fazla olan elementleri ifade etmektedir. Fakat bu gruba atom ağırlığı 24 olan krom ile metal olmayan arsenik ve selenyumda dahil edilir [5].

Bu çalışmada analiz edilen kurşun, çinko, nikel, bakır, demir, kadmiyum, mangan, vanadyum, baryum, stronsiyum ve kromun özellikleri şöyledir:

2.1.1. Kurşun

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlarında önemli rol oynar. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımlarını azaltmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımlarını devam ettirmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1,300,000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600,000 ton seviyelerine ulaşır [6]. Her yıl dünya genelinde yaklaşık 2,5 milyon ton kurşun, sanayi üretir. Bu kurşun çoğu piller için kullanılır. Geri kalanı ise, kablo kaplamaları, sıhhi tesisat, mühimmat ve yakıt katkı maddeleri kullanılmaktadır. Diğer kullanır boya pigmentleri ve PVC plastik, X-ray koruyucu, kristal cam üretimi ve böcek ilaçlarıdır [7].

Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobinin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır. Özellikle çocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara yol açar. Çocukluk dönemindeki kronik maruz kalma, yetişkinlikte kalıcılaşan obeziteye yol açabilir [7].

2.1.2. Çinko

Çinko mavimsi açık gri renkte, kırılabilir bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Dökülmüş halde sert ve kırılabilir [8].

Bağışıklık sisteminin düzenli çalışabilmesi için vücutta bol miktarda çinko bulunması gerekiyor. Yaraların iyileşmesi, görme duyusunun güçlenmesi diyabet hastalığı, böbrek hastaları, çinko eksikliği tehlikesiyle karşı karşıyadırlar. Çinko eksikliği sizi enfeksiyon hastalıklarına karşı savunmasız bırakır. Ayrıca tat ve koku duyularını da zayıflatır. Kırmızı et, karaciğer yumurta, deniz ürünleri, fasulye, bezelye ve fındık bol miktarda çinko içerir [9]. Çinko, demir konstrüksiyon malzemelerine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik ile en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

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 [3].

2.1.3. Mangan

Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler görülür. Mangan bitkiler için de çok önemli bir elementtir ve

günümüz modern tarım sektöründe vazgeçilmez bir gübre içeriğidir. Kemiklerin ve birçok enzimin yapısına giren mangan, kepekli tahıllarda, yeşil yapraklı sebzelerde, fındık, fıstık, ceviz ve çayda bol miktarda bulunur [10]. Grimsi metal renklidir. Çeliğin dayanımını geliştiren bir alaşım elementidir. Bu özelliği içinde bulunan karbon miktarına bağlıdır. Yüksek karbonlu çeliklerde manganın etkisi sertlik ve dayanımı artırmaktadır [3].

2.1.4. 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 yer kabuğundaki 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^3 'ü solunum yoluyla akciğerlere girdiği takdirde kansere neden olabileceği tespit edilmiştir [2].

Nikel kirliliği başta endüstriyel faaliyetler olmak üzere, mineral ve organik gübreler, kimyasal ilaçlar, nikel katkılı dizel yakıtlar ve motor yağlarının egzozla yayılması, yerleşim yeri, endüstri, rafineri ve kanalizasyon atıklarından kaynaklanmaktadır. Bu atıklardaki nikel ağır metali toprağa ve havaya dağılır, bitkilere de geçişi kolay olur [5].

2.1.5. Krom

Krom çok sert olması ve erime noktasının $1857 \text{ }^\circ\text{C}$ olması nedeniyle, metallere sertlik sağlanması ve zırhlı araç yapımı için kullanılır. En önemli kullanım alanı Ni ile beraber paslanmaz çeliklerdedir. Oluşturduğu krom oksit tabakası çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplar ve kimyasal korozyona karşı dayanıklılık sağlar.

Krom kandaki şekerin hücrelere aktarılmasına yardımcı olur. Krom yer fıstığı, yumurta sarısı, peynir, üzüm suyu, maya, istiridyede bulunur. Kemiklere de faydası vardır. Kepekli un, et, peynir, bira, karaciğer, böbrek, mantar ve baharatlar krom açısından zengindir. Zehirlilik açısından Cr^{+6} , Cr^{+3} 'den 100 kat daha toksiktir [7].

2.1.6. 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 yer kabuğunda 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 türü plastikler, aşınan lastikler, fosil yakıtlar ve metal atıkların yakılması atmosferdeki kadmiyum miktarının artmasına sebep olmaktadır. Atmosfere ulaşan kadmiyum çok çabuk oksitlenerek kadmiyum oksit haline dönüşür ve serpinti yoluyla tekrar yeryüzüne döner. Kadmiyumun insanlarda özellikle karaciğer ve böbrekte biriktiği belirlenmiştir [6].

Kadmiyum kirliliği jeolojik kaynaklardan değil, başta kaplama olmak üzere, atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kadmiyum zehirlenmesi karaciğer hasarı, böbrek yetmezliği ve akciğer hastalıklarına neden olur. Bu zehirlenmenin nedeni enzimlerde çinko yerine kadmiyumun geçmesidir. Çinko kullanımı arttıkça, çinko içinde bulunan kadmiyumdan ileri gelen zehirlenmeler de artar [8].

2.1.7. Bakır

Bakır atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546 olan ($^{29}\text{Cu}_{63,546}$) 1 B grubu elementidir. Kırmızımsıtrak renkli bir metaldir. Zengin bakır yataklarına sahip olmasından dolayı Kıbrıs'ın adı bu elementten gelmektedir. Metal işletmelerinde, yakıt olarak kullanılan bazı maddelerde, elektrik kablosu, ev aleti imalinde kullanılmaktadır.

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriği gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve

3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır.

Bakır, proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır.

İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Kalıtsal protein seruloplazmin (Kan plazmasında bulunan protein) eksikliği aşağı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir [11].

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/m³'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 [9].

2.1.8. Vanadyum

Vanadyum, sembolü V olan 23 atom numaralı kimyasal elementtir. Yumuşak, gümüşü gri renkli, bir geçiş metalidir. Andres Manuel del Rio tarafından 1801 yılında vanadinit mineralinin (Pb₅(VO₄)₃Cl) analizi sırasında keşfedildi. 1831 yılında Nils Gabriel Sefström, vanadyumun keşfedilmemiş bir element olduğunu ispatladı [12].

Çin'de ve Rusya'da çelik üretiminde ortaya çıkan cürufun işlenmesiyle diğer ülkelerde ise ağır baca tozunun geri dönüşümü ya da uranyum madenciliğinin bir yan ürünü olarak üretir. Özellikle yüksek hız çeliği benzeri yüksek alaşımlı çeliklerin üretiminde kullanılır. Vanadyum pentoksit (V₂O₅) bileşiği sülfürik asit üretimi için bir katalizördür [12].

2.1.9. Stronsiyum

Stronsiyum, atom numarası 38 olan, gümüşümsü beyaz metalik katı bir elementtir. Alkalın bir yer metali stronsiyum, kimyasal olarak son derece reaktif olduğu bir yumuşak gümüş-beyaz renk ya da sarımtırak metalik ögedir. Stronsiyum metali eritilmiş SrC₁₂ tuzunun

elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Tabiatta bol bulunmayan stronsiyumun en önemli mineralleri sölestin (SrSO_4) ve stronsiyanit (SrCO_3) tir [3].

Daha ziyade metalin bileşikleri kullanılır. Stronsiyum nitrat, havai veya işaret fişeklerinde ve kibritlerde kızıl rengin meydana gelmesine sebep olur. Suda çözünen tuzları şeker üretiminde, stronsiyum bromür (SrBr_2) sinir ilâcı olarak kullanılır. Stronsiyumla yapılan sabunlardan makina yağı olarak istifade edilir. Stronsiyum sülfür kıl dökücü olarak kullanıldığı gibi, luminesans yapıcı özelliğinden dolayı boyalara katılır. Bazı gıdalarda kalsiyumun yerini alabilen Sr-90, kemiklerde ve dişlerde birikebilir. Elektron salmayı sürdürdüğünden ışınım sebebiyle sağlığa zarar verir. Kemik kanserinin tedavisinde belirli dozda radyoaktif stronsiyum kullanılmıştır. Radyoaktif bozunması sırasında açığa çıkan enerji elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bu yüzden radyoaktif bozunmaların meydana getirdiği ısının elektriğe çevrildiği, yardımcı nükleer güçlü cihazlarda kullanılabilir [8].

2.1.10. Baryum

Baryum element halinde beyaz-gri metalik rengindedir fakat yüksek reaktivitelikten dolayı element halinde bulunmaz. Baryumun neredeyse bütün bileşikleri ise zehirlidir. Metalik Baryum yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca reaksiyon verir. Bu sınıftaki metallerin özellikleri birbirine benzemesine karşın bilhassa Kalsiyum, Stronsiyum, Baryum diğerlerinden ayrılır. Bu üç element adi derecede suyu ayrıştırarak hidrojen açığa çıkarır ve Hidroksit(OH) oluştururlar. Bu Hidroksitler de ısıtıldığında su kaybederek Oksit haline dönmektedirler. Karbonatlı ısı karşısında kolay ayrışmasına karşın Baryum Karbonat (BaCO_3) en zor ayrışanıdır. Sülfatları suda hemen hemen hiç çözülmez [11].

En sık bulunan ve en çok kullanılan Baryum kaynağı Barit madenidir. Doğada sedimanter (tortul, çökme ile) meydana gelmiş olarak bulunur. Denizlerin ya da suların taşınmasıyla tabakalar meydana gelmiştir. Genellikle sıcak su çıkan bölgelerde görülür. Kurşun, gümüş, çinko üretiminde kullanılır. En son kullanım alanlarından birisi ise fren balatalarının altlık malzemesi olmasıdır.

$BaSO_4$: Zehirlidir. Florosans (Gama ve X ışını saçar) özelliğe haiz olduğundan tıpta kanser teşhişlerinde, kâğıt kaplamalarda, boya sanayinde, plastik, tekstil, mürekkep, kauçuk, batarya ve pil yapımında kullanılır [8,13].

$BaCO_3$: Zehirlidir. Özel camların yapımında, Klor ve NaOH üretiminde kullanılır.

BaO: Solventlerden suyun uzaklaştırılmasında ve petrol sanayinde kullanılır.

$Ba(NO_3)_2$: Havai fişeklerde, sıçan zehirlerinde, seramik sırlarda kullanılmaktadır

Baryum insanı zehirleyebilir. Saf baryum, suya karıştırılınca zararsız olduğu halde, baryum tuzları, suda ya da asitlerde erimiş olarak, vücuda girerlerse, şiddetli zehirlenmelere yol açabilirler. Baryum tuzlarıyla zehirlenmiş bir kimsede, kusma, ishal ve karın ağrıları görülür [8,13].

2.1.11. Demir

Demir gümüş parlaklığında, gri renkte, dövülebilen, işlenebilen, kolayca tel ve levha haline getirilebilen orta sertlikte (kobalt ile nikel arasında) bir metaldir. Çekme direnci 20-25 kg/mm², uzama kabiliyeti % 40-50'dir. Isı ve elektrik akımını iyi iletirse de bakıra göre düşüktür. Nemli havalarda kolay paslanır. Üç tane allotropik kristal şekli gösterir. Kristal yapısı iç merkezli kübik olan delta demir yaklaşık 1400 °C'nin üzerinde kararlıdır ve bu sıcaklığın altında gamma demire (ostenit) dönüşür. Yumuşak ve gri-beyaz renkte bir metal olan alfa demirin çekme direnci yüksektir. Demirin allotropik özellikleri alaşımların meydana gelmesinde ve sıcak şekillendirmede çeliklerin ısı işlemlere elverişlilik özelliklerinde önemli rol oynarlar. Demirin en belirli fiziksel özelliği, bir manyetik alan veya elektrik akımı tesiriyle manyetik olabilmesidir ki, bu özellik kobalt ve nikel gibi diğer metallere nazaran çok üstündür. Karbon, kobalt ve nikel gibi elementlerin mevcudiyeti, demirin manyetik olabilme gücünü artırır [14,15].

2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES elementlerin aynı anda nicel tayinin de kullanılan analitik metotlardan bir tanesidir. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı

iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Argon gazı akımında ilk elektronları oluşturulması, bir elektron kaynağı ile sağlanır. Argon gazı ile çarpışmalar böylece argon iyonları daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlar. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 K'e kadar yükselir. Plazmanın içine giren örnek çözeltisi, atomlaşır ve uyarılır. ICP yönteminin avantajları; yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi, plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşmaması, örnek çözeltinin plazma içerisinde oldukça uzun alıkonma süresine sahip olması ve atomlaştırılması, uyarma işlemlerinin inert kimyasal çevrede gerçekleşmesi [8].

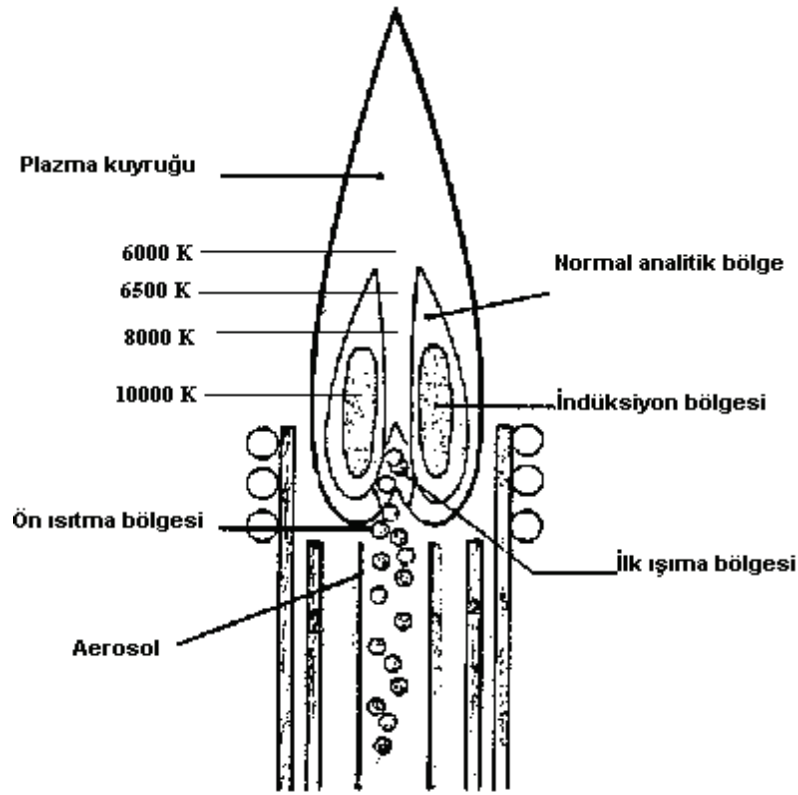
2.2.1. ICP-OES

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun ölçülmesidir

Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanma olayı yoktur. ICP kaynağı iyonlaşmış bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyo frekans alanını eşleştirmesi ile elde edilir. Örnek genellikle sıvı fazda, aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. ICP-OES cihazında, aerosol tanecikleri plazmada sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir bilgisayarla değerlendirilerek analizlenir [12].

Bir radyo frekansı 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 çarpışmalar 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 akısı 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 [16].



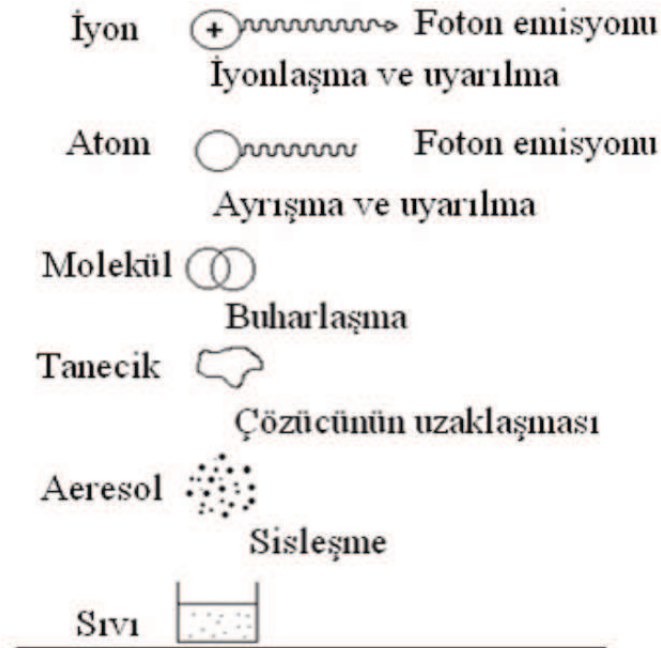
Şekil 2.1. Plazma geometrisi ve dikey sıcaklık profili

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer 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 [16,17].

2.2.2. ICP-OES çalışma prensibi

İç içe yerleştirilmiş üç kuartz tüpten en içteki, bir sisleştirme odacığı ve nebulizöre bağlanır. Diğer iki tüp ise argon gazı gönderilir. İçinden su geçen bakır boru şeklindeki indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dış boruya, boru çeperine teğet şekilde 15 L/dak hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar, soğutucu görevi görür ve böylece plazmanın kuartz tüpü erimesini engeller. En içteki borudan 1 L/dak hızla akan argon ise örneğin plazmaya taşınması sağlanır. Organik çözücülerde çalışıldığında ortadaki tüpe argon gazı 1 L/dak hızla da gönderilebilir

Plazmayı başlatmak için tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır ve oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişimi ve enerjisindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucu alev benzeri boşalım gözlenir. Aerosol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur. Örnek çözeltisi sis biçiminde uzun ve dar merkez kanalı boyunca ilerleyip, 5000-10000 °C sıcaklığa erişmiş plazma ortamına ulaşır [18].



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 [19].

2.2.3. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır [3].

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 [3].

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 [3].

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 [20,10].

2.2.4.1. Ortam girişimi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici 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 çözünmüş katı madde içeriği en fazla % 0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştiricide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metodlarının kullanımı ile giderilebilir [20,17].

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 [3].

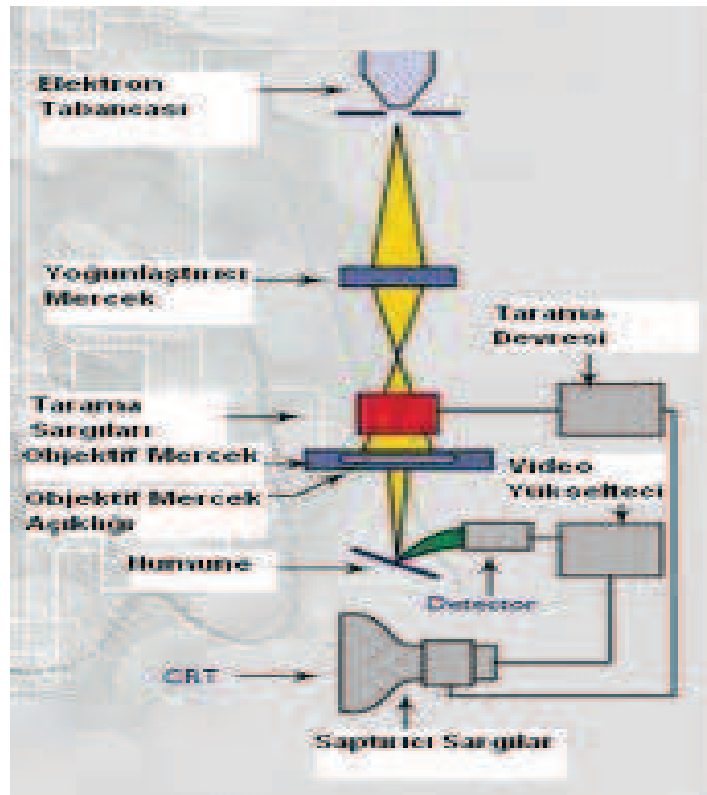
2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Taramalı Elektron Mikroskopu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar [21].

Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ısımlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları geri yansımaya uğramış elektronlar, karakteristik X ışınları, Auger elektronları, vs'dir [21].

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 bulunmaz, 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 [3].

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



Şekil 2.3. Bir SEM cihazının işlem şeması [12].

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 tüpü (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 [3].

2.3.1. Elektron optik ünitesi

Elektron optik ünitesindeki tungsten katotlu elektron tabancası, elektron oluşturmalarını sağlayan bir çeşit enerji kaynağıdır. Filimandan düzenli bir akım geçmesi sonucu tungsten telinin ısınması ile termo iyonik olarak elektronlar oluşur. 0,1 mm kalınlığındaki tungsten filimandan yayılan elektronların hızı dereceli olarak artırılır. Yoğunlaştırıcı mercekler ile birkaç angströmden birkaç mikro metreye kadar azaltılıp ince ince odaklanarak örnek yüzeyine çarptırılır. Elektronlar anottan çıkınca, yoğunlaştırıcı merceklerle girer [14].

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu için gelen elektron demeti, objektif merceklerin altında bulunan taramalı bobinler ile örnek üzerinde TV taramaları üretilir. Düşey ve yatay bobinler ile ekrandaki bobinler aynı noktaya getirilir. Örnek üzerindeki demet konumları seti ve ekrandaki noktalar arasında birebir karşılık oluşturulur. SEM’de görüntü oluşumu örnek yüzeyinden ekran yüzeyine bilgiyi dönüştüren haritalama işlemi ile sağlanır [21].

2.3.2. Numune Odası ve Vakum sistemi

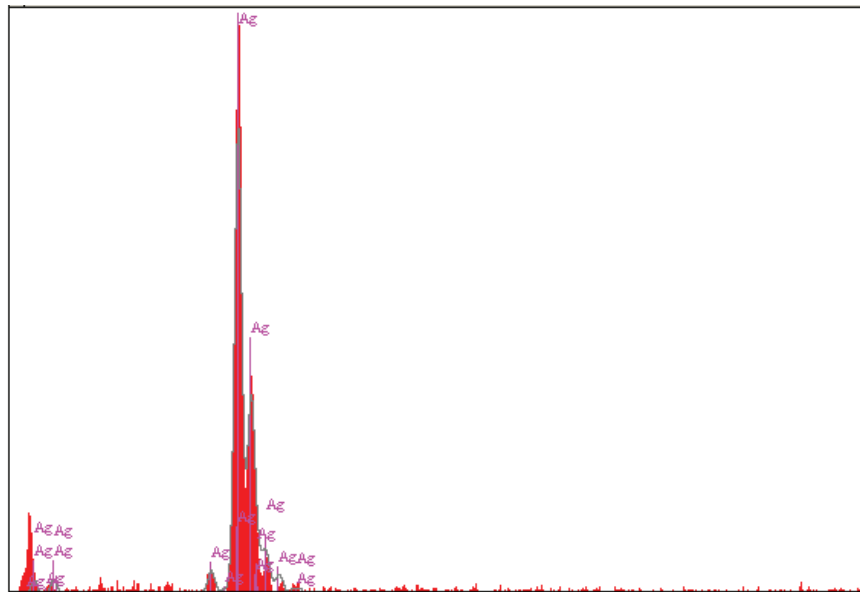
Numune odaları örneklerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu kullanıldığında kolon daima vakumlu olmalıdır. Eğer vakum yoksa ortamda bulunan gazlar elektron kaynağı ile etkileşime girebilecek, bu da kaynağın yanmasına sebep olacaktır [21].

Vakum örneklerin hazırlanmasında gereklidir. Kaplama yapılmadan vakumlu değil ise gaz molekülleri kaplama yapılan madde atomlarının yolunu kesecektir. Böylece kaplama işlemi eksik olacak hatta hiç gerçekleşmeyecek [12,3].

2.3.3. Elektron dağılım spektroskopisi

Katı maddedeki bir atomun çekirdek elektronlarından biriyle çarpışıp onu yörüngeden çıkardığında SEM'deki ek bir etkileşim olan birincil elektron meydana gelir. Uyarılmış atom ya karakteristik x-ışını fotonu ya da Auger elektron yayarak temel hale geçiş yapar. 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 meydana getirir. 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 yayınımını üreteceği ve sonuç olarak bu tip görüntülerin sınırlı çözünürlüklerinin 0,5 μm 'den daha iyi olacağı anlamına gelmektedir [22].

Enerji dağılım ve dalgaboyu dağılım x-ışını dedektörlerinin elementel tanımlama için SEM 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 [22].



Şekil 2.4. Gümüşe ait EDS histogramı [19]

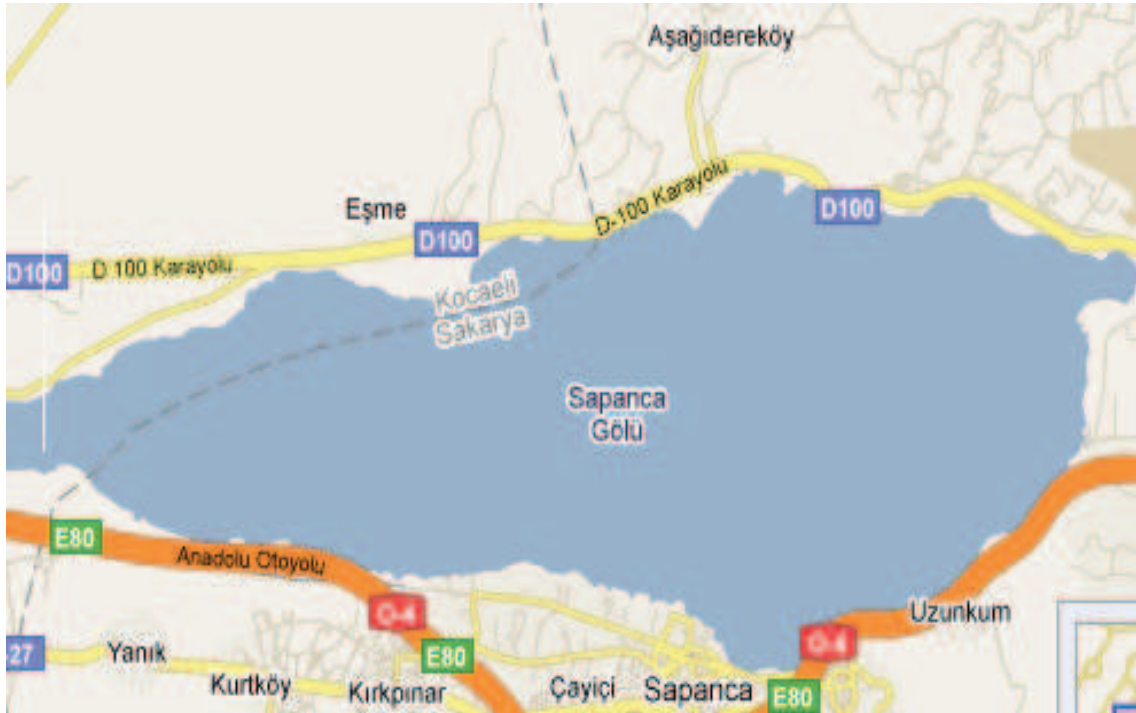
Elektron tabancasının fonksiyonu noktadan daha küçük bir yerden elektron kaynağı üretmektir. Lensler bu noktayı küçültmek ve numune üzerine odaklamakla görevlidir. Tabancanın kendisi küçük bir alandan elektron yayını üretir ve lens demetine yollamadan onları küçültür. Gerçek yayınım alanı birkaç mikrometre 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 arttırılarak odak uzunluğu azaltılır ve ayrılma artar. İlk lensten geçen akım arttırılarak 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 arttırılarak bu açı azaltılabilir [2,22].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışma Alanı ve Toz Örneklerinin Alınması

Bu çalışmada toz örnekleri Sakarya D-100 karayolu üzerinde Adapazarı-Sapanca gölü kenarından toplanmıştır. Cadde tozu örnekleri Ağustos 2010'da 12 farklı noktadan numuneler alınarak incelenmiştir. Örnekler tozun biriktiği D-100 karayolundan belli aralıklarla küçük fırça ile toplanıp hava ve nem geçirmez plastik torbalarda saklandı.



Şekil 3.1. Sakarya D-100 Karayolu haritası

Tablo 3.1.Toz numunesi alınan yerler

1.Aşağı Dereköy	7. Beşköprü
2.Beşköprü Sapağı	8. Good Year Fabrika yanı
3.Yukarı Dereköy	9. Aşağı Dereköy (2 km sonra)
4. Pekşenler	10. Bölge Trafik Yanı
5. Esentepe	11. Dört Yol
6.Yukarı Dereköy (3 km sonra)	12. Esentepe Göl Yanı

3.2. Sakarya ve Türkiye deki Taşıt Sayısı

2010 Yılında Sakarya ve Türkiye deki Taşıt Sayısı Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2. 2010 yılı Türkiye ve Sakarya'daki taşıt sayıları [27].

	Türkiye	Sakarya
Toplam	15 095 603	175 469
<i>Otomobil</i>	7 544 871	78 654
<i>Minibüs</i>	386 973	4 190
<i>Otobüs</i>	208 510	3 027
<i>Kamyonet</i>	2 399 038	28 769
<i>Kamyon</i>	726 359	9 917
<i>Motosiklet</i>	2 389 488	21 353
<i>Traktör</i>	1 404 872	29 064

3.3. Toz Örneklerinin Kurutulması ve Analize Hazırlanması

Toz örnekleri cam saati üzerinde 2-3 gün laboratuvar ortamında açık havada bekletilip kurutuldu. Kurutulan toz örnekleri 230 mesh'lik (63 µm gözenek çapı) elekten

elenerek tanecik boyutuna göre ayrıldı. Toz örnekleri analize hazır hale getirilmiş oldu. Kurutulan örneklerden 1,0 g alınarak ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulandı [23].

3.4. Kullanılan Laboratuvar Malzemelerinin Hazırlanması

Analizde kullanılan cam ve plastik malzemeleri kullanılmadan önce deterjanla yıkandı. Daha sonra % 10'luk nitrik asitte bekletilerek malzeme üzerinde kalmış olabilecek kimyasal kirliliğin çözünmesi sağlandı. Derişik asitten çıkan malzemeler kullanılmadan önce 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 [24].

3.5. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

İncelenen ağır metallere Pb, Cd, Zn, Cr, Cu, Co, Fe, Sr, V, Ni, Ba 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 analitik saflıkta CH_3COOH , $\text{H}_2\text{NOH-HCl}$, H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCl , destile su ve HNO_3 kullanıldı. Analizi yapılacak elementlerin (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe, V, Sr, Ba ve Zn) kalibrasyon çözeltileri için ICP multielement standart çözeltisi (10 $\mu\text{g/ml}$) kullanıldı. ICP-OES ile çalışılan tüm elementler için kalibrasyon noktaları (6 nokta) 10-320 ng/mL aralığında hazırlandı.

Table 3.3. ICP-OES ile analizi yapılan elementlerin dalga boyu ve korelasyon katsayıları

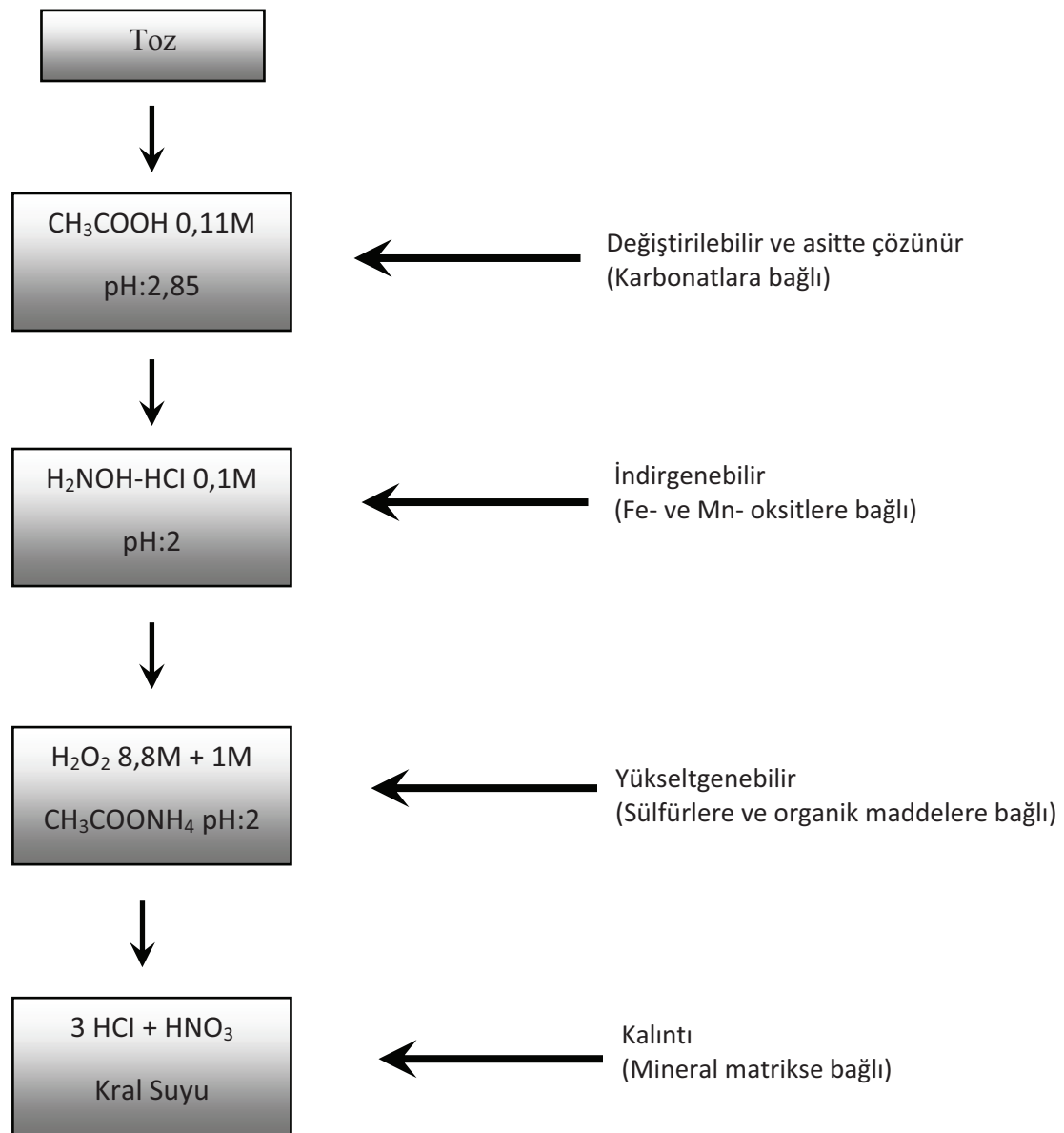
Element	Dalga Boyu (nm)	r
Kadmiyum	226,502	0,99976
Kobalt	230,786	0,99988
Krom	267,716	0,99996
Bakır	324,754	0,99991
Mangan	257,611	0,99994
Nikel	231,604	0,99921
Kurşun	220,353	0,99933
Çinko	213,856	0,99895

3.6. 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 artarda 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 yönteminin genel akışı şu şekildedir [3].



Şekil 3.2. Ardışık ekstraksiyon yöntemi genel akış şeması

3.6.1.1. Basamak: Değiştirilebilir ve Asitte çözünebilenler (karbonatlara bağlı)

1. Basamakta analiz için hazır hale getirilen toz numunelerinden 1,0 g tartıldı ve 50 mL lik polietilen tüpe konuldu. Üzerine 40 mL 0,11 M asetik asit (CH_3COOH) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 16 saat boyunca 200 rpm hıza ayarlanmış olan çalkalayıcıda çalkalandı. Çalkalanan çözelti 4000 rpm de 15 dakika boyunca santrifüj edildi. Çözelti pastör pipet ile numune kabına alınıp 0,11 M asetik asitle (CH_3COOH) 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 işleme asitte çözüdür ve karbonatlara bağlı metaller ekstrakte edildi [25].

3.6.2.2. Basamak: İndirgenebilenler (Fe- ve Mn- oksitlere bağlı)

2. Basamakta birinci basamakta kalan çökelek üzerine pH’ı 2’ye nitrik asitle (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. Çalkalanan çözelti 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 indirgenebilir formdaki metaller (Mangan ve demir oksitlere bağlı) ekstrakte edildi [26].

3.6.3.3. Basamak: Yükseltgenebilenler (sülfürlere ve organik maddelere bağlı)

3. Basamakta ikinci basamakta kalan çökelek üzerine azar azar 10 mL 8,8 M hidrojen peroksit eklendi. Çözelti bir beher içersine alınarak saat camı ile kapatıldı. 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 alınan 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. Çalkalanan çözelti 3000 rpm hızda 15 dakika santrifüj edildi. Pastör pipetle alınan çözelti 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 [3].

3.6.4.4. Basamak: Kalıntı (mineral matrikse bağlı)

4. Basamakta önceki basamaklarda çözünmeyen metaller için kral suyunda çözme işlemi uygulandı. Bu işlemde 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 kâğıdından çözelti süzüldü. Süzüntü % 1’lik nitrik asit (HNO_3) ile 50 mL ye tamamlandı. Analiz için 4 °C’de bekletildi. Bu basamakta önceki üç basamakta ekstrakte edilmeyen metaller ekstrakte edildi [19].

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Toz Örneklerinin pH'ı

Toz örneklerinde numune asitliliğinin belirlenmesi amacıyla pH ölçümü yapıldı. Bu amaçla, ultra saf su kullanarak 1:5 (w/v) oranında hazırlanan süspansiyon ortamına daldırılan pH elektrodu ile toz örneklerindeki pH değerleri ölçüldü. Sonuçlar incelendiğinde pH 7,2 ve 8,2 arasında değerler aldığı görülmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Toz numunelerinin pH değerleri

<i>Toz Numunelerinin Alındığı Bölgeler ve pH değerleri</i>						
pH Değerleri	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge	4. Bölge	5. Bölge	6. Bölge
	8.2	7.8	7.9	7.2	8.1	7.8
	7. Bölge	8. Bölge	9. Bölge	10. Bölge	11. Bölge	12. Bölge
	8.2	8.3	7.4	7.3	8.1	8.2

Numune alınan gündeki hava koşulları ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Numune alınan gündeki hava koşulları [28]

AĞUSTOS	Sıcaklık, (°C)	Bağıl nem, (%)	Rüzgâr hızı, (km/h)	Hava basıncı, Mbar
	37	58	10	984

4.2. Uygulanan Kral Suyu İşleminin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BCR) ile Uyumluluğu, ($\mu\text{g/g}$)

Yapılan bu çalışmadaki metodun doğruluğunu kanıtlamak için 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 ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Buharlaşmayan kısım, 1 M HNO_3 kullanılarak mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Böylece kral suyunda çözünen metaller 1 M HNO_3 ile 5 ml'ye alındı ve ICP-OES ile ağır metal içeriği tayin edildi. % Geri kazanma değerleri, her bir örnek için ardışık ekstraksiyon basamaklarının toplamı, aynı örneğin doğrudan kral suyu işleminden elde edilen derişimine oranlanarak hesaplandı. % Geri kazanım değerlerine bakıldığında 6. numaralı bölge tüm elementler için kantitatif olarak belirlenmiştir (Tablo 4.3.).

Tablo 4.3. Sakarya D-100 karayoluna ait cadde tozu örneklerinin ardışık ekstraksiyon işlemi ve aynı örneklerin doğrudan kral suyu metal içerikleri ve elementlerin ortalama geri kazanma değerleri (n=3)

Elementler	Toz miktarı, (g)	Σ 1234, $\mu\text{g/g}$	Kral suyu, $\mu\text{g/g}$	% Geri kazanma&
<i>Bakır (Cu)</i>	0,5	69,42	72,31	96
	1,0		70,84	98
<i>Nikel (Ni)</i>	0,5	47,70	46,76	102
	1,0		42,23	101
<i>Kobalt (Co)</i>	0,5	21,92	22,60	97
	1,0		21,70	101
<i>Kadmiyum (Cd)</i>	0,5	6,65	6,93	96
	1,0		6,86	97
<i>Krom (Cr)</i>	0,5	166,52	168,20	99
	1,0		163,25	102
<i>Kurşun (Pb)</i>	0,5	227,60	224,75	101
	1,0		229,90	99
<i>Çinko (Zn)</i>	0,5	229,07	238,61	96
	1,0		236,15	97
<i>Mangan (Mn)</i>	0,5	129,20	136,00	95
	1,0		134,58	96
<i>Demir (Fe)</i>	0,5	113,80	111,57	102
	1,0		112,67	101
<i>Stronsiyum (Sr)</i>	0,5	35,60	35,96	99
	1,0		37,08	96
<i>Baryum (Ba)</i>	0,5	41,36	43,54	95
	1,0		42,64	97
<i>Vanadyum (V)</i>	0,5	20,72	21,14	98
	1,0		21,58	96

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

4.3. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

Ardışık ekstraksiyon metodunun (BCR) doğruluğunu kanıtlamak amacıyla, standart referans madde (BCR 701) kullanılarak % geri kazanımlara bakıldı. Geri kazanma değerlerinin % 94,25 ve % 101,36 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

Standart Referans Madde	Elde Edilen Değer	Onaylanmış Değer	Geri Kazanım (%)
BCR-ardışık ekstraksiyon			
BCR-701			
Basamak 1			
<i>Krom (Cr)</i>	2,13±0,12	2,26±0,16	94,25
<i>Bakır (Cu)</i>	47,59±1,21	49,30±1,70	96,54
<i>Kurşun (Pb)</i>	3,04±0,36	3,18±0,21	95,67
<i>Çinko (Zn)</i>	203,30±2,31	205,00±6,00	99,16
<i>Nikel (Ni)</i>	14,98±1,3	15,4±0,9	97,25
<i>Kadmiyum (Cd)</i>	7,02±0,51	7,34±0,35	95,68
Basamak 2			
<i>Krom (Cr)</i>	46,32±1,16	45.70±2,00	101,36
<i>Bakır (Cu)</i>	122,30±2,14	124.00±3,00	98,61
<i>Kurşun (Pb)</i>	121,31±1,98	126±3,00	96,28
<i>Çinko (Zn)</i>	109,66±3,46	114.00±5,00	96,19
<i>Nikel (Ni)</i>	25,95±0,8	26,6±1,3	97,54
<i>Kadmiyum (Cd)</i>	3,65±0,69	3,77±0,28	96,76
Basamak 3			
<i>Krom (Cr)</i>	139,64±4,65	143.00±7,00	97,65
<i>Bakır (Cu)</i>	54,44±2,35	55.20±4,00	98,62
<i>Kurşun (Pb)</i>	8,77±1,56	9.30±2,00	94,28
<i>Çinko (Zn)</i>	45,45±1,67	45.70±4,00	99,45
<i>Nikel (Ni)</i>	15,07±0,3	15,3±0,9	98,51
<i>Kadmiyum (Cd)</i>	0,26±0,1	0,27±0,06	96,30

4.4. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.4.1. Ağır metal konsantrasyonları

Sakarya D-100 karayolu cadde tozlarındaki Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ba, Fe, Sr, V ve Zn elementlerinin, BCR metodu ile elde edilen ortalama değerleri, yüzde standart sapmaları ve yüzde oranları her ekstraksiyon basamağı için ayrı ayrı hesaplanarak çalışmadaki tüm elementlerin ortalamaları 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 Kadmiyum her bir fraksiyonda ve kalıntıda en düşük değeri gösteren element olarak bulunmuştur.

Tablo 4.5. Numunedeki eser elementlerin her fraksiyonda ardışık ekstraksiyon analizi ile ortalama sonuçlarının belirlenmesi (µg/g)

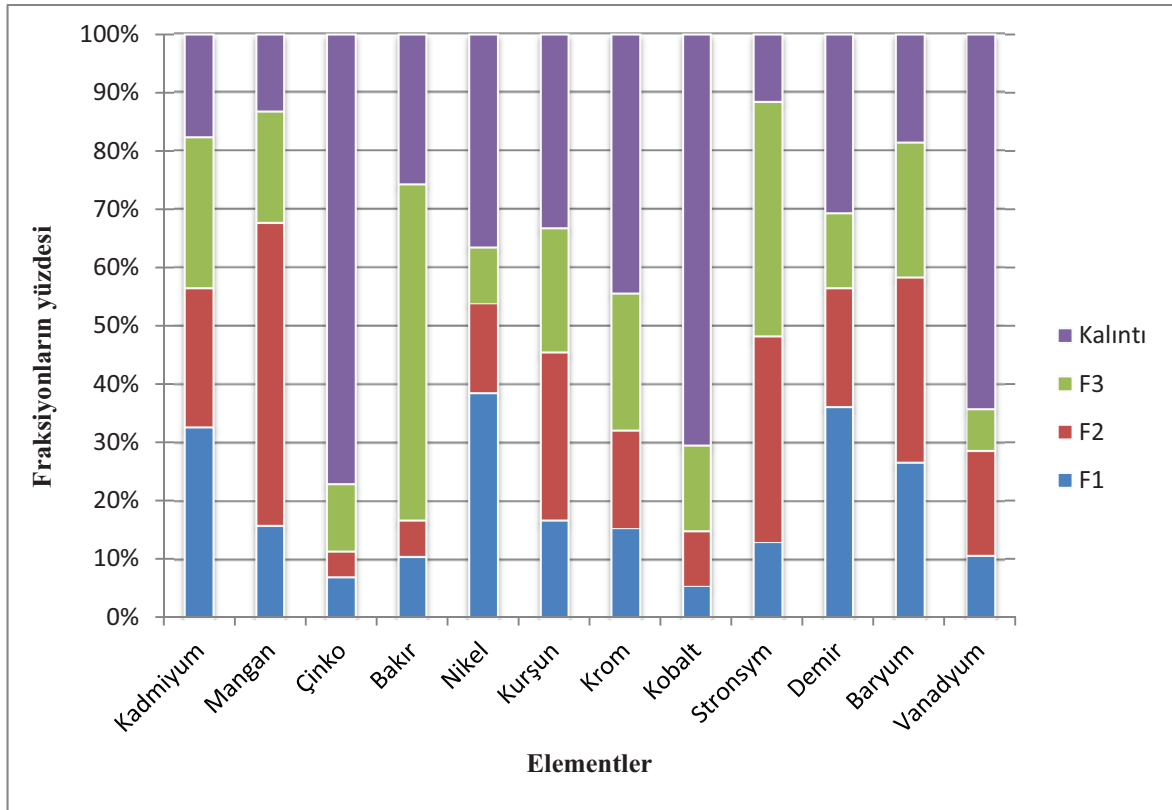
Elementler	FRAKSİYONLAR												Σ (F1+F2+F3+Kalıntı)
	F1		F2		F3		R						
	Ortalama±RSD%	% Oran	Ortalama±RSD%	% Oran	Ortalama±RSD%	% Oran	Ortalama±RSD%	% Oran	Ortalama±RSD%	% Oran	Ortalama±RSD%	% Oran	
Pb	38,1±0,14	16,73	65,35±1,98	28,71	48,21 ±2,02	21,18	75,6±2,04	33,21					227.6
Ba	11,02±1,1	26,64	13,08±1,23	31,62	9,57±1,65	23,13	7,66±0,86	18,52					41.36
Sr	4,5±1,84	12,83	12,41±1,34	34,85	14,05±2,12	39,46	4,1±1,54	11,51					35.6
Cu	7,34±0,15	10,57	4,21±0,15	6,3	40,12±1,22	57,79	17,9±1,76	25,78					69.42
V	2,1±2,06	10,13	3,5±1,2	16,89	3,07±1,34	6,75	12,5±0,19	60,32					20.72
Mn	20,04±1,60	15,81	67,02 ±2,02	51,87	24,4±0,67	18,88	17,2±1,34	13,31					129.2
Co	1,21±0,5	5,5	2,1±1,1	9,5	3,2±2,1	14,5	15,42±1,2	70,34					21.92
Fe	41,2±0,9	36,2	23,2±1,02	20,38	14,6±0,8	12,82	34,8±0,45	30,57					113.8
Ni	18,02±1,54	37,77	7,1±1,01	14,88	5,04±0,12	9,46	17±1,23	35,63					47.7
Cr	11,57±0,89	11,92	18,05±2,23	18,83	24,05±1,03	24,04	47,7±1,98	47					101,37
Cd	2,87±0,64	43,15	1,93±0,18	29,02	1,10±0,43	16,54	0,75±0,09	8,86					6.65
Zn	58,06±1,34	25,34	34,31±0,67	14,97	63,05±1,98	27,52	73,04±1,27	3,13					229.07

Tablo 4.6. Dünya çapında büyük şehirlerdeki cadde tozu ağır metal konsantrasyonları ($\mu\text{g/g}$).

Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Açıklamalar (Örnekleme, yıl)
15,8	700	230	130	205	330	Yoğun trafik alanı, Hindistan [29]
-	-	57	-	52	214	Trafik alanı, Kore [30]
1,62		466,7	41,1	48	534	Birmingham, İngiltere [31]
0,9		226,4	129,7	47,1	385,7	Coventry, İngiltere [31]
	44	100	38	70	240	Gela Kasabası, Sicilya [32]
2,3	31	46	91	167	144	Trafik Alanı, Ürdün [33]
-	-	342	-	1120	2119	Londra, [34]
-	61	188	44	1927	476	Madrid, İspanya [35]
1,4	-	123	41	180	412	Oslo, Norveç [35]
3,77	-	173	-	181	1450	Cadde tozu, Hong Kong [36]
0,3	-	191,1	27,1	368,3	431,2	E5-karayolu otobüs durağı, İstanbul [37]
-	-	360	-	2000	2900	Bearn Caddesi, Paris [38]
0,5	436	162	260	313	439	Honolulu, Havayi [39]
0,73	80,8	107,7	36,1	71,7	238,6	Beijing, Çin [40]
6,65	101,37	69,42	47,7	227,6	229,07	Bu çalışma (genel ortalama)
- : Veri yok						

4.4.2. Metallerin kimyasal fraksiyonları

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 ardışık ekstraksiyon işlemiyle elde edilen cadde tozu numuneleri element içerikleri için yüzde derişimler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Cadde tozu ekstraktlarındaki metallerin yüzde derişimleri

Demir, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 36.2, indirgenebilir fraksiyonda % 20.38, yükseltgenebilir fraksiyonda % 12.82 ve kalıntıda % 30.57 olarak hesaplanmıştır. Kadmiyum, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 43.15, indirgenebilir fraksiyonda % 29.02, yükseltgenebilir fraksiyonda % 16.57 ve kalıntıda % 8.86 olarak hesaplanmıştır. Mangan, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 15.81, indirgenebilir fraksiyonda % 51.87, yükseltgenebilir fraksiyonda % 18.88 ve kalıntıda % 70,34 olarak hesaplanmıştır. Çinko, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 25.34, indirgenebilir fraksiyonda % 14.97, yükseltgenebilir fraksiyonda % 27.52 ve kalıntıda % 3.13 olarak hesaplanmıştır. Bakır, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 10.57, indirgenebilir fraksiyonda % 6.3, yükseltgenebilir fraksiyonda % 57.79 ve kalıntıda % 25.78 olarak hesaplanmıştır. Nikel, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 37.77, indirgenebilir fraksiyonda % 14.88, yükseltgenebilir fraksiyonda % 9.46 ve kalıntıda % 35.63 olarak hesaplanmıştır. Kurşun, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 16.73, indirgenebilir fraksiyonda % 28.71, yükseltgenebilir

fraksiyonda % 21.18 ve kalıntıda % 33.21 olarak hesaplanmıştır. Krom, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 11.92, indirgenebilir fraksiyonda % 18.83, yükseltgenebilir fraksiyonda % 24.04 ve kalıntıda % 47.64 olarak hesaplanmıştır. Kobalt, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 5.5, indirgenebilir fraksiyonda % 9.5, yükseltgenebilir fraksiyonda % 14.5 ve kalıntıda % 70.34 olarak hesaplanmıştır. Vanadyum, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 10.13, indirgenebilir fraksiyonda % 16.89, yükseltgenebilir fraksiyonda % 6.75 ve kalıntıda % 60.32 olarak hesaplanmıştır. Stronsiyum, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 12.83, indirgenebilir fraksiyonda % 34.85, yükseltgenebilir fraksiyonda % 39.46 ve kalıntıda % 11.51 olarak hesaplanmıştır. Baryum, değiştirilebilir ve asitlere bağlı fraksiyonda % 26.64, indirgenebilir fraksiyonda % 31.62, yükseltgenebilir fraksiyonda % 23.13 ve kalıntıda % 18.56 olarak hesaplanmıştır

Cadde tozlarındaki metallerin ilk üç fraksiyondaki toplam derişim yüzdeleri; kadmiyum % 91.14, mangan % 86.69, çinko 96.87, bakır % 74.22, nikel % 64.37, kurşun % 66.79, krom % 71.36, kobalt % 29.66, baryum % 81.48, stronsiyum % 88.49, vanadyum % 39.68 ve demir % 69.43 olarak hesaplanmış ve sıralaması Zn>Cd>Sr>Mn>Ba>Cu>Cr>Pb>Ni>V>Co yapılmıştır. Bu sonuçlara göre kadmiyum, stronsiyum ve çinko hareketliliği en yüksek metallerdir.

Cadde tozlarındaki metaller her bir fraksiyon için aşağıdaki sıralama yapılmıştır:

Cd>Ni>Fe>Ba>Zn>Pb>Mn>Sr>Cr>Cu>V>Co F1 (Değiştirilebilir ve asitte çözünebilenler)

Mn>Sr>Cd>Ba>Cd>Pb>Cr>Ni>Zn>Co>V>Cu F2 (İndirgenebilenler)

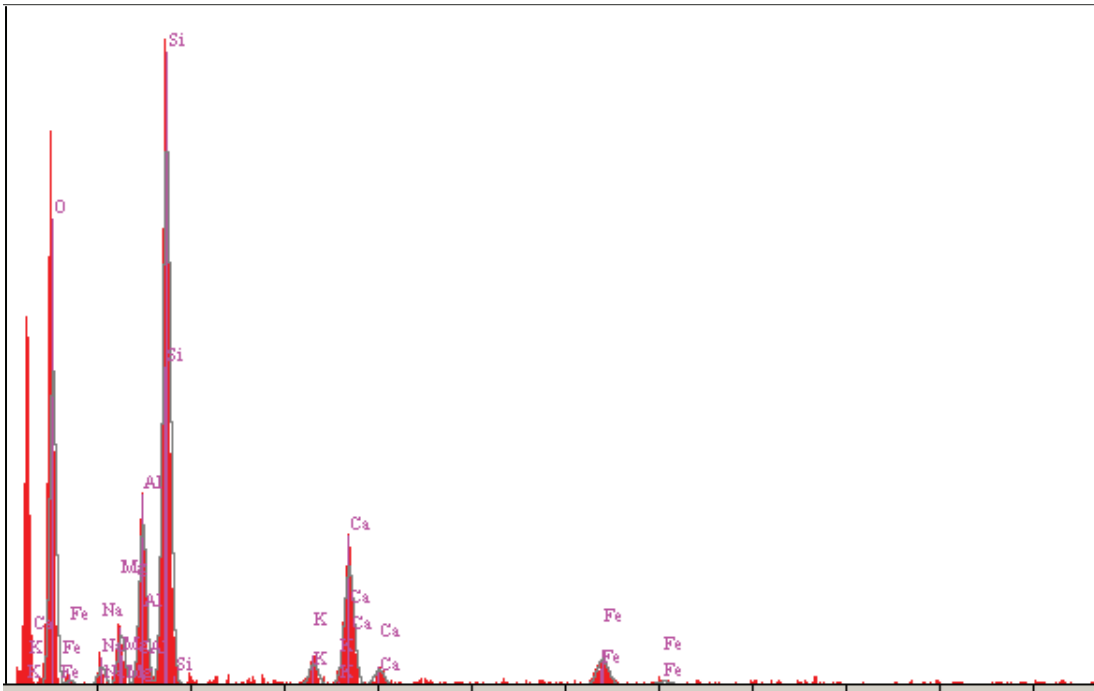
Cu>Sr>Zn>Cr>Ba>Pb>Co>Mn>Cd>Fe>Ni>V F3 (Yükseltgenebilenler)

Co>V>Cr>Ni>Pb>Fe>Cu>Ba>Mn>Sr>Cd> Zn R (Kalıntı)

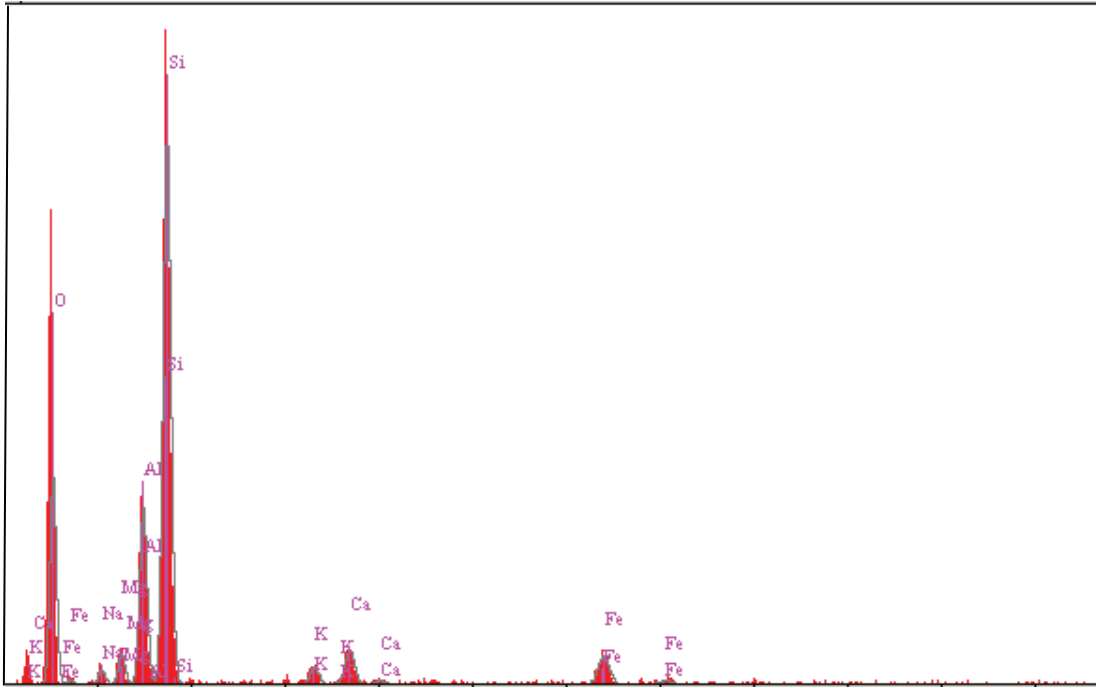
Bu sıralamaya göre asitte çözünebilir ve değiştirilebilir fraksiyonda çözeltilmeye alınan element kadmiyum, yükseltgenebilir basamakta bakır, indirgenebilir basamakta mangan ve kalıntıda ise kobalttır.

4.4.3. Elektron dağılım spektrometresi (EDS) analizleri

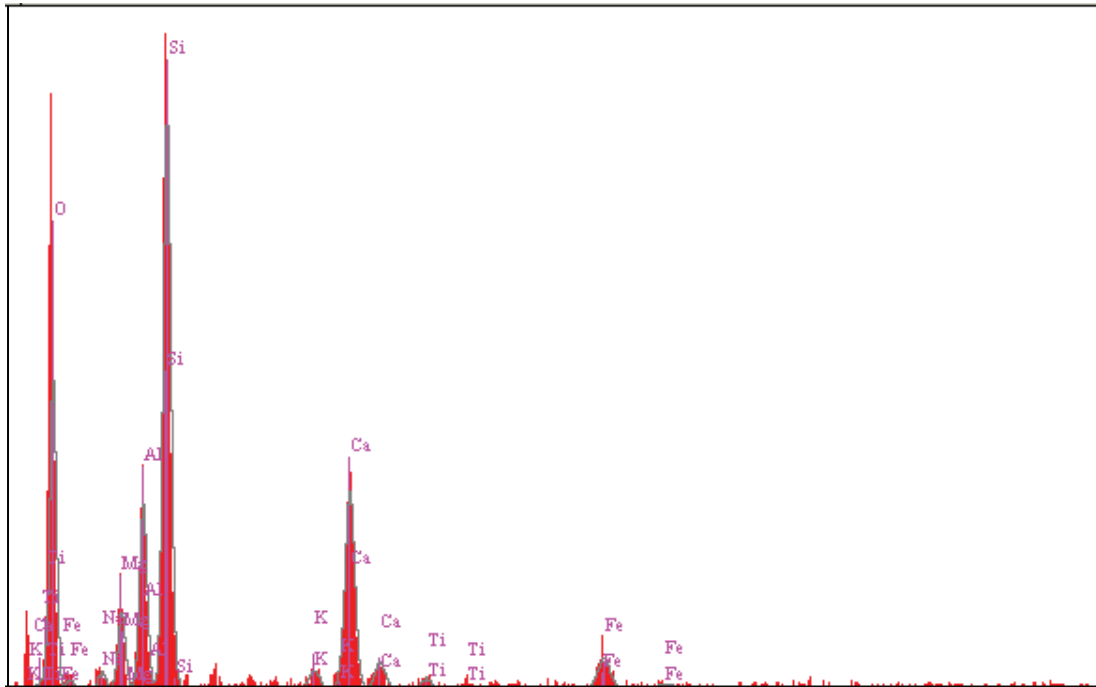
EDS analiz sonuçları her ekstraksiyon basamağından sonra alınmıştır. Grafiklerde sayım değerine karşı enerji grafiğe alınmış ve grafiklerde de görüldüğü gibi silis, karbon, oksijenin sayım değerleri artmasına rağmen diğer elementlerin sayım değerleri azalmıştır. Bu da bize her ekstraksiyon basamağından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



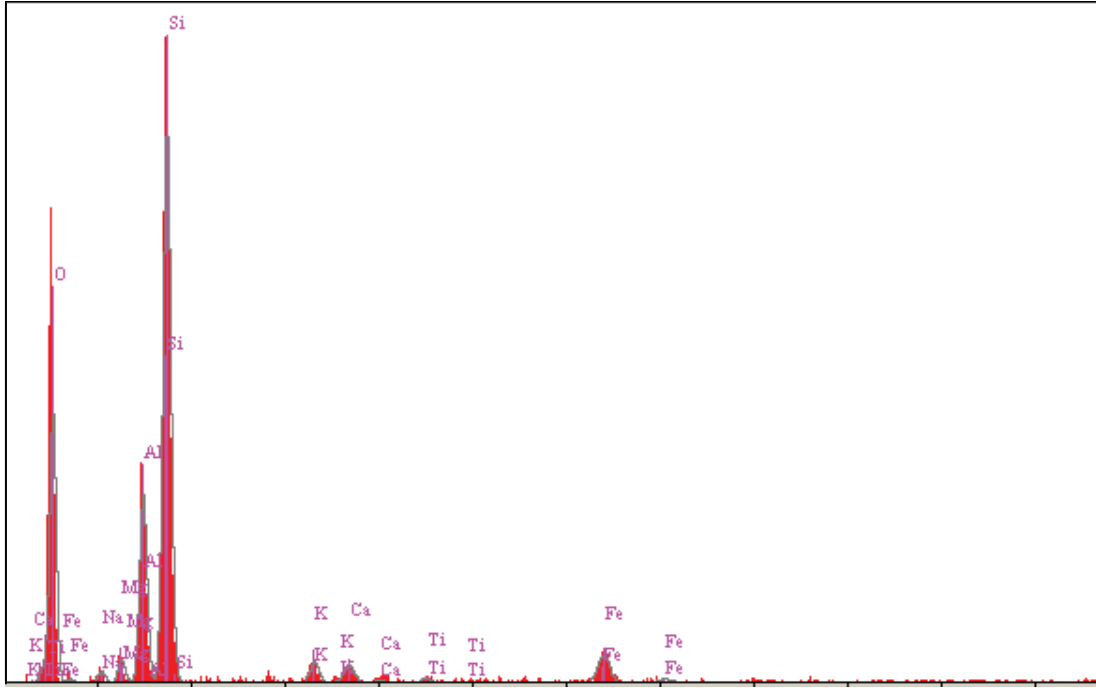
Şekil 4.2. Ekstraksiyon işlemi uygulanmamış örneğin EDS analizi (Ekstraksiyon işlemi uygulanmadığından toz içinde bulunan tüm metaller şekilde görülmektedir)



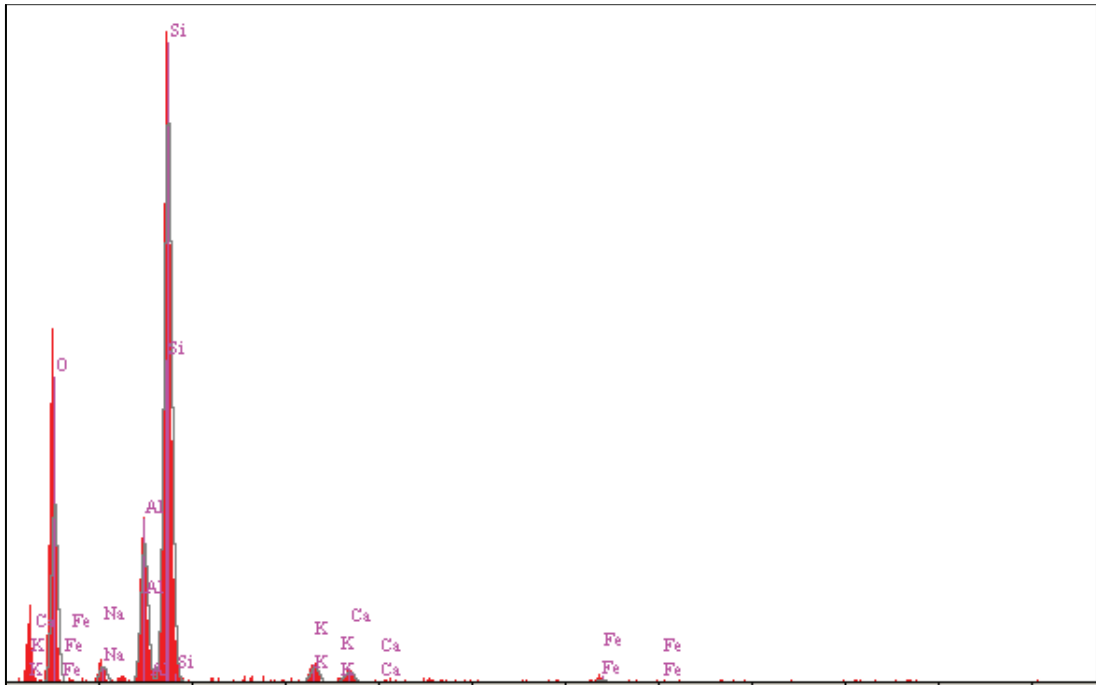
Şekil 4.3. I. Ekstraksiyon basamağından sonra örneğin EDS analizi (Değiştirilebilir ve asitte çözünebilen metaller I. ekstraksiyon basamağından sonra çözelti fazına geçtiğinden kalıntıda azalmıştır)



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



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



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

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmadaki amaç, Ağustos 2010'da Sakarya D-100 karayolu cadde tozlarında ardışık ekstraksiyon yöntemi ve doğrudan kral suyu ile numune çözünürleştirme işleminden sonra Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Co, Ba, V, Sr, Fe ve Mn gibi ağır metallerin konsantrasyonlarını ve hareketliliğini ICP-OES ve taramalı elektron mikroskobu ile belirlemektir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, tozlarda saptanan eser elementlerin değişik bağlanma şekillerinin ve hareketliliğinin saptanmasının yanında yayılma ya da zehirliliği hakkında toplam element içeriği açısından daha çok bilgi verdiği için tercih edilmiştir.

İlk ekstraksiyon basamağında 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 ardışık ekstraksiyon işlemi elde edilen sonuçlara göre, cadde tozlarındaki metallerin ilk üç fraksiyondaki toplam derişim yüzdeleri; kadmiyum % 91.14, mangan % 86.69, çinko 96.87, bakır % 74.22, nikel % 64.37, kurşun % 66.79, krom % 71.36, kobalt % 29.66, baryum % 81.48, stronsiyum % 88.49, vanadyum % 39.68 ve demir % 69.43 olarak hesaplanmış ve sıralaması $\text{Zn}>\text{Cd}>\text{Sr}>\text{Mn}>\text{Ba}>\text{Cu}>\text{Cr}>\text{Pb}>\text{Ni}>\text{V}>\text{Co}$ şeklinde yapılmıştır. Bu sonuçlara göre kadmiyum, stronsiyum ve çinko hareketliliği en yüksek metallerdir. Toz numunelerine uygulanan EDS analizleri sonucunda ise, elementlerin örnek içerisindeki yüzde derişimlerinin her ekstraksiyon basamağından sonra azaldığı gözlenmiştir. Sonuçların güvenilirliği için ardışık ekstraksiyon basamaklarından sonra sertifikalı referans materyal BCR-701 kullanılarak metodun hassaslığı ve doğruluğu da değerlendirilmiştir.

Yapılan bu çalışmada taşıtların sebep olduğu ağır metallerin miktarları incelenmiştir. Türkiye ve Sakarya'daki mevcut taşıt sayısına bakıldığında kirliliğin artmasındaki önemli etkenlerden biri olduğu sonucu çıkarılabilir [27].

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Dünya çapında büyük şehirlerde yapılan cadde tozu ağır metal çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Sakarya D-100 karayolunda bulunan elementlerin konsantrasyon değerleri Hindistan da bulunana değerlerden düşük çıkmıştır. Bu çalışmada ki kurşun, çinko ve bakır değeri Paris, İspanya ve Londra da yapılan çalışmalardan daha düşük bulunmuştur. Çin de yapılan çalışmadaki sonuçlar kadmiyum ve kurşun değerleri hariç bu çalışma ile yakın değerler çıkmıştır. İstanbul E-5 karayolunda yapılan çalışmadaki değerler incelendiğinde kadmiyum ve nikel hariç yapılan diğer element konsantrasyonları bu çalışmaya göre daha yüksek bulunmuştur.

Sakarya D-100 Karayolunu Sapanca gölüne yakınlığı itibariyle kara yolu taşıtlarının sebep olduğu eser elementlerin göle kirliliği azımsanmayacak değerdedir ve bu konuda gerekli tedbirlerin alınması gerekmektedir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalar, yalnızca ardışık ekstraksiyon yöntemi, tane boyu dağılımları ve cadde tozu kimyasal kompozisyonları arasındaki ilişkisini soruşturması olmayıp, aynı zamanda kirlilik kaynaklarının partikül büyüklüğüne göre tanımlanması üzerine yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] AYVAZ, Z., Sıfır emisyonlu çevreci araçlara doğru, Ekoloji dergisi, 2005
- [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] ÖZCAN, N., Sakarya I. Organize Sanayi Bölgesi Cadde Tozlarında Eser Element Türlendirme Çalışması 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] AKGÜÇ, N., Muğla ilinde ağır metal kirliliğinin tespiti i in pyracantto coccinanin biyomonitör olarak kullanılması, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007
- [6] KAHVECİOĞLU, Ö. ve arkadaşları, Metallerin Çevresel etkileri -I İTÜ. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm, 2005
- [7] <http://www.lef.org/protocols/prtel156.shtm> (Erişim tarihi:16 Ekim2011)
- [8] <http://www.wikipedia.com> (Erişim tarihi:18 Aralık 2011)
- [9] <http://www.genetikbilimi.com> (Erişim tarihi:24 Ekim 2011)
- [10] DEMİREL, Ş., Bazı gıda maddelerinde atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle eser metal tayini, Yüksek lisans tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Tokat, 2006
- [11] 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
- [12] <http://www.icp-oes.com> (Erişim tarihi:24 Kasım 2011)
- [13] KIM, K.W., KIM, S.O., Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis, Journal of Hazardous Materials, 2000

- [14] <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi>(Erişim tarihi:18 Kasım 2011)
- [15] PATNAIK, P., Handbook of inorganic chemicals, 2002
- [16] ALTUNDAĞ, H., Katı faz ekstraksiyon tekniği İle talyum türlendirme çalışması, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007
- [17] GÜNDÜZ, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık, Ankara 1989.
- [18] <http://www.perkinelmer.com> (Erişim tarihi:18 Kasım 2011)
- [19] OMAR, A., KHASMAN, A., Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan, 2004
- [20] 2001 GÜNDÜZ, T., İnrümental Analiz, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 556- 560, 1999
- [21] ÇAKIR, I., Enerji dağılımlı X- Işını analiz, taramalı elektron mikroskobu ile sıkça karşılaşılan katı adli delillerinin incelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimler Anabilim Dalı, İstanbul, 2003
- [22] BULUT, E., Gümüş nanopartiküllerin polifenollerle sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007
- [23] TOKALIOGLU, 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., 413, 33-40, 2000
- [24] KARTAL, S., AYDIN, Z., TOKALIOGLU, S., Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data, Kayseri, 132, 80-89, 2006
- [25] TOKALIOGLU, S., KARTAL, S., Comparison of Metal Fractionation Results Obtained from Single and BCR Sequential Extractions, 75, 180-188, 2005
- [26] TUZEN, M., Determination of trace metals in the river Yeşilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure, Microchemical Journal, 74, 105-110, 2003

- [27] <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim tarihi:24Ekim 2011)
- [28] <http://www.dmi.gov.tr> (Erişim tarihi:15 Kasım 2011)
- [29] BANERJEE, A.D.K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dust of Delhi, India. *Environ. Pollut.*, 2003
- [30] KIM, K.W.; Myung, J.H.; Ahn, J.S.; Chon, H.T. Heavy metal contamination dust and stream sediments in the Taejon area, Korea. *J. Geochem. Explor.* 1998
- [31] CHARLESWORTH, S.; Everett, M.;McCarthy, R.; Ordonez, A.;Miguel, E. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dust in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *Environ. Int.* 2003
- [32] MANNO, E.; VARRICA, D.; DONGARRA, G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmos. Environ.* 2006
- [33] AL-KHASHMAN, O.A. The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Environ. Geochem. Health.* 2007
- [34] WANG, W.H.; WONG, M.H.; LEHARNE, S.; FISHER, B. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dust collected from Hong Kong and London. *Environ. Geochem. Health.* 1998
- [35] MIGUEL, E.D.; LLAMAS, J.; CHACON, E.; Berg, T.; Larssen, S.; Royset, O.; Vadset,M..Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.* 1997
- [36] LI, X.D.; POON, C.S.; LIU, P.S. Heavy metal contamination of urban soils and street dust in Hong Kong. *Appl. Geochem.* 2001
- [37] YETİMOĞLU, E.K.; ERCAN,O.; TOSYALI, K. Heavy metal contamination in street dust of Istanbul (Pendik to Levent) E-5 Highway. *Anal. Chim.* 2007
- [38] BRIS, F.J.; APPERRY, N.; GONZALEZ, A.; MOUCHEL, J.M.; CHEBBO, G.; THEVENOT, D.R.; GARNAUD, S. A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *Sci. Total Environ.* 1999
- [39] SUTHERLAND, R.A.; TOLOSA, C.A. Multi-element analysis of road deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environ. Pollut.* 2000
- [40] LI XIANG, YINGXIA LI, ZHIFENG YANG, JIANGHONG SHI, Seasonal difference and availability of heavy metals in street dust in Beijing, *Journal of Environmental Science and Health*, 2010

ÖZGEÇMİŞ

Hülya İSEN 02.06.1985 Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kuşadası'nda tamamladı. 2004 yılında Kuşadası Kaya Aldoğan Süper Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl başladığı Marmara Üniversitesi Kimya öğretmenliği Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya başladı. Şu an özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır.