

T.C.



KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER TIP ANA BİLİM DALI

**TERMOMİNERAL SULARDA VE MEYVE
SULARINDA KURŞUN, BAKIR VE NİKEL TAYİNİ
İÇİN ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Hilal Yıldız KARAKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ**

KIRŞEHİR / 2019

T.C.



KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER TIP ANA BİLİM DALI

**TERMOMİNERAL SULARDA VE MEYVE
SULARINDA KURŞUN, BAKIR VE NİKEL TAYİNİ
İÇİN ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Hilal Yıldız KARAKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ER ÇALIŞKAN (2. Danışman)

KIRŞEHİR / 2019

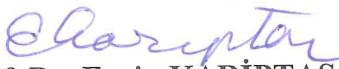
KABUL VE ONAY

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Moleküler Tıp Anabilim Dalı Yüksek Lisans 171212001 numaralı öğrencimiz Hilal Yıldız KARAKOÇ tarafından hazırlanan "Termomineral Sularda Ve Meyve Sularında Kurşun, Bakır Ve Nikel Tayini İçin Analitik Yöntem Geliştirilmesi" adlı tez çalışması 20.12.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



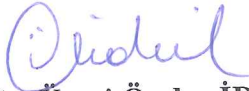
Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Moleküler Tıp Anabilim Dalı
(Danışman)



Prof. Dr. Ergin KARIPTAŞ
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Moleküler Tıp Anabilim Dalı
(Üye)



Doç. Dr. Belgin ERDEM
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu
(Üye)



Dr. Öğr. Üyesi Önder İDİL
Amasya Üniversitesi Eğitim Fakültesi
Temel Eğitim Bölümü
(Üye)



Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ER ÇALIŞKAN
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Ziraat Fakültesi
(2. Danışman)

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bu çalışma Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin ZRT.A4.19.011 ve TIP.A3.19.002 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Hilal Yıldız KARAKOÇ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, destek ve yardımlarını esirgemeyen, tez konusunun belirlenmesinden tezin son aşamasına kadar bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan tez danışmanım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye, tezin her aşamasında bilgi, tecrübe ve sabrıyla bana destek olan değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem Er ÇALIŞKAN'a ve aktif karbonu sentezleyerek çalışmamıza katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmam boyunca da yanımda olan, benimle ağlayıp benimle gülen canım aileme, arkadaşlarım Esra YEL, Büşra ACAR ve Burcu YAZICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ZRT.A4.19.011 ve TIP.A3.19.002 numaralı projelerimizi destekleyen Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Aralık, 2019

Hilal Yıldız KARAKOÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ BİLDİRİMİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Gıda Güvencesi ve Gıda Güvenliği	3
2.1.1. Gıda Güvencesi.....	3
2.1.2. Gıda Güvenliği	4
2.1.3. Gıda Güvencesi ve Gıda Güvenliğinin Sağlanamamasının Nedenleri	4
2.2. Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler.....	5
2.3. Termomineral Sular	6
2.4. Ağır Metaller	7
2.4.1. Kurşun	8
2.4.2. Bakır.....	9
2.4.3. Nikel	9
2.5. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması.....	10
2.5.1. İyon Değişirme	12
2.5.2. Elektrolit Biriktirme.....	13
2.5.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu.....	13
2.5.4. Uçurma.....	13
2.5.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	13
2.6. Eser Element Tayin Yöntemleri.....	15
2.6.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi.....	16
2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	18
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	25
3.1. Cihazlar ve Malzemeler	25

3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.....	25
3.1.2. pH Metre.....	25
3.1.3. Cam Kolonlar ve Peristaltik Pompa.....	25
3.2. Kimyasallar	26
3.2.1. Hidroklorik Asit Çözeltisi	26
3.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi.....	26
3.2.3. Hidrojen Peroksit Çözeltisi	26
3.2.4. Amonyak Çözeltisi	26
3.2.5. Standart Metal Çözeltileri.....	27
3.3. Adsorbanların Sentezi ve Karakterizasyonu	27
3.3.1. ACVS Sentezi ve Karakterizasyonu	27
3.4. Örnek Temini ve Hazırlanması.....	29
3.4.1. Örneklerin Temini	29
3.4.2. Termomineral Su Örneklerinin Analizi.....	29
3.4.3. Meyve Suyu Örneklerinin Analizi.....	29
3.5. Spe ile Zenginleştirme İşlemleri	29
3.5.1. Kolonun Hazırlanması.....	30
3.5.2. Model Çözelti pH' nın Etkisi.....	30
3.5.3. Geri Alma Çözeltisinin Etkisi	31
3.5.4. Model Çözelti Akış Hızının Etkisi	31
3.5.5. Örnek Hacminin Etkisi.....	31
3.5.6. Adsorban Miktarının Etkisi.....	31
3.5.7. Diğer İyonların Etkisi	32
4. BULGULAR	33
4.1. Geri Kazanma Verimlerine pH'nın Etkisi	33
4.2. Geri Kazanma Verimlerine Geri Alım Çözeltilerinin Etkisi.....	34
4.3. Geri Kazanma Verimlerine Örnek Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi.....	34
4.4. Geri Kazanma Verimlerine Geri alma Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi	35
4.4. Geri Kazanma Verimlerine Örnek Çözelti Hacminin Etkisi	36
4.5. Geri Kazanma Verimlerine Adsorban Miktarı Etkisi	36
4.6. Geri Kazanma Verimlerine Diğer İyonların Etkisi (Girişim Etkisi).....	37
4.7. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği	38
4.8. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)	40

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	52
Ek 1	53
Ek 2	54
Ek 3	54



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılması.....	15
Şekil 2.2. AAS cihazının blok akış şeması	16
Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı	25
Şekil 3.2. Cam kolon.....	26
Şekil 3.3. ACVS FT-IR spektrumu	28
Şekil 3.4. ACVS' nin 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü.....	28
Şekil 3.5. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	30
Şekil 4.1.pH'ın geri kazanma verimi üzerine etkisi (%).....	34
Şekil 4.2.Numune akış hızının geri kazanma verimi üzerine etkisi.....	35
Şekil 4.3. Geri alma çözeltisinin akış hızının geri kazanma verimi üzerine etkisi	36
Şekil 4.4.Örnek hacminin geri kazanma verimi üzerine etkisi	37
Şekil 4.5.Adsorban miktarının geri kazanma verimi üzerine etkisi	38

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Gıda güvencesinin 4 temel ilkesi	4
Tablo 2.2. Meyve sularındaki ağır metallerin kabul edilebilir en yüksek değerleri	6
Tablo 2.3. Özel termomineralli sular ve içerikleri.....	6
Tablo 2.4. Yaygın kullanılan spektrometri çeşitleri	15
Tablo 3.1. ACVS' ninelementel analiz sonuçları	28
Tablo 4.1. HR CS-FAAS cihazı için değişkenler	33
Tablo 4.2. Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsi, hacmi ve konsantrasyonunun etkisi	34
Tablo 4.3. Geri kazanma verimlerine yabancı iyonların etkisi.....	39
Tablo 4.4. ACVS dolgulu kolonda farklı meyve suyu örneklerindeki Pb, Cu ve Ni düzeyleri	40
Tablo 4.5. ACVS dolgulu kolonda farklı termomineralli su örneklerindeki Pb, Cu ve Ni düzeyleri	41
Tablo 5.1. Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ tayini için önerilen yöntemin analitik performans değerleri ve optimum koşulları	45
Tablo 5.2. Analitik değişkenlerin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması	45

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler ve	Açıklama
Kısaltmalar	
ACVS	Asma dalından elde edilen aktif karbon
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AFS	Atomik Floresans Spektrometrisi
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
ECAK	Eucalyptuscamaldulensis
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometrisi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
HR-CS FAAS	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-OES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti
Ppm	Partpermillion
PTFE	Politetrafloretilen
RSD	Bağlı Standart Sapma
SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TGDF	Türkiye Gıda ve İçecek Sanayi Dernekleri Federasyonu
USEPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ZF	Zenginleştirme Faktörü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOMİNERAL SULARDA VE MEYVE SULARINDA KURŞUN, BAKIR VE NİKEL TAYİNİ İÇİN ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Hilal Yıldız Karakoç

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Moleküler Tıp Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Ağır metallerin çoğu hayatsal fonksiyonlar için gereksiz olup belirli bir konsantrasyonda insan vücuduna zarar verebilir. Çevre kirliliği nedeniyle; göl, okyanus ve toprakta artış gösteren ağır metaller insanlık için ciddi riskler getirmektedir. Bu nedenle, çevresel örneklerin ağır metal içeriğinin belirlenmesi için yeni ve hassas yöntemler geliştirmek gerekli ve önemlidir.

Bu çalışmada, Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR CS- FAAS) kullanılarak meyve suları ve termomineral sularda eser miktarda kurşun, bakır ve nikel miktarının belirlenmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada, asma dalından (ACVS) elde edilen bir aktif karbon, adsorban olarak kullanılmıştır. Kolon tekniği ayırma ve zenginleştirme işleminde uygulanmıştır. En uygun koşulları belirlemek için; örnek çözeltinin pH'ı, geri kazanım çözeltisinin türü ve konsantrasyonu, örnek çözeltinin ve geri kazanım çözeltisinin akış hızı, örnek çözeltinin hacmi ve yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanım verimine etkisi incelendi.

ACVS içeren kolonda, kurşun, bakır ve nikel için tespit sınırları (LOD) 0,36, 0,69 ve 0,28 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü 60 olarak belirlendi. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmalarıyla kontrol edildi. Geliştirilen metot, çeşitli meyve sularına ve termomineral su örneklerine başarıyla uygulandı.

Aralık 2019 – xiii+ 55 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Meyve Suyu, Termomineral Sular, Aktif Karbon, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri, Ağır metaller

ABSTRACT

M. Sc. THESIS

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF LEAD, COPPER AND NICKEL IN THERMOMINERAL WATERS AND FRUIT JUICES

Hilal Yıldız KARAKOÇ

Kırşehir Ahi Evran University

Health Sciences Institute

Department of Molecular Medicine

Supervisor: Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Most heavy metals are unnecessary for life functions and all heavy metals above a given concentration can damage the human body. Due to environmental pollution, heavy metals entering increasing amounts of lakes, oceans and soil bring serious risks to humanity. Therefore, it is necessary and important to develop new and sensitive methods for the determination of the heavy metal content of environmental, biological and food samples.

In the present study, a new solid phase extraction (SPE) method was developed for the determination of trace amount of lead, copper and nickel in fruit juices and thermomineral waters by using High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS- FAAS). In the study, an activated carbon obtained from the vine shoots (ACVS) was used as adsorbents. The column technique has been applied in the separation and enrichment process. In order to determine the most favorable conditions; the pH of the sample solution, the type and concentration of the recovery solution, the flow rate of the sample solution and the recovery solution, the volume of the sample solution, the effect of foreign ions on the yield of recovery of analyte ions was investigated.

In the column containing ACVS, for the lead, copper and nickel the detection limits (LOD) 0.36, 0.69 and 0.28 $\mu\text{g L}^{-1}$, the enrichment factor 60. The accuracy of the method was checked by recovering of the known amount analyte ions added to the actual sample. The developed method has been successfully applied to a variety of fruit juices and thermomineral water samples.

December 2019- xiii+ 55 Pages

Keywords: Fruit Juice, Thermoimineral Waters, Activated Carbon, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Heavy metals

1. GİRİŞ

Besin piramidindeki beş temel besin gurubundan biri olan meyveler; besin değerleri, hoşagiden tatları, sindirim sistemindeki olumlu etkileri ve özellikle antioksidanca zengin olmaları nedeniyle günlük beslenmede önemli bir yer tutmaktadır. Meyveler kolay elde edilebilir, bol ve ucuz oldukları zamanlarda daha zor elde edilebilecekleri zamanlar için belirli yollarla işlenerek değerlendirilmektedirler. Meyve suları da meyve üretimlerinin değerlendirilmesinde ekonomik bir yoldur [1].

Son yıllarda tüketicilerin daha sağlıklı ve doğal hassasiyetleri farkındalık oluşturmuş ve yapay aromalı içecekler tercih dışına itilmiştir. Meyve suyu diğer içeceklere göre daha doğal ve sağlıklı olduğu için dünyada ve Türkiye’de hem üretimi hem de tüketimi yıldan yıla artış gösteren bir içecek grubu haline gelmiştir [2,3].

Sağlıklı beslenmeye katkıda bulunduğu için meyve suyu tüketimindeki artış aynı zamanda tağşiş (hile) ve taklit riskleriyle de karşı karşıya kalmaktadır [3]. Bu yüzden satın alınan ürünlerin emniyetini ve kalitesini garanti altına alan, tüketicilere içerdikleri maddeler ve beslenmedeki faydaları hakkında gerekli tüm bilgileri sağlayan mevzuatlara tabidirler. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı’nın hazırladığı 6 Ağustos 2014 tarihli resmi gazetede belirtilen ‘Türk Gıda Kodeksi Meyve suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği’ ne göre meyve suyu: ‘meyvenin sağlam ve olgun aynı zamanda taze veya dondurularak uygun ortamlarda saklanmış, yalnız bir meyvenin veya çok daha fazla meyvenin yenilebilir bölümlerinin karışımından elde edilen, hangi meyveden elde edildiyse o meyvenin veya meyvelerin kendilerine özgü renk, aroma ve tat gibi özelliklerine sahip, henüz fermente olmamış ancak fermente olabilen ürünlerin tamamıdır.’ [4].

Tedavi edici balneoterapi alanında kullanılan termomineral sular; litrelerinde 1 gramdan fazla çözünmüş mineral içeren ve doğal sıcaklıkları 20°C’den yüksek olan sulardır. Termomineral suların vücuda etki mekanizmalarını termal, kimyasal, mekanik etkiler ve eğer kür halinde uygulanıyorsa ortaya çıkan genel etkiler oluşturur.

Metaller; sayısız mesleki ve çevresel koşulda karşılaşılan önemli bir toksik madde sınıfını oluştururlar. Genel olarak yoğunluğu 5 gr cm⁻³ ten büyük olan elementlere ise ağır metaller denir [5]. Kurşun, krom, kobalt, bakır, nikel gibi 60 ve üzeri birçok metal ağır metal grubuna girmektedir.

Bakır, çinko, demir, mangan, krom, kobalt gibi ağır metallerin bir kısmı küçük miktarlarda sağlığı korumak için gereklidir. Aynı zamanda büyük miktarlarda toksik veya tehlikeli hale gelebilirler. Bu ağır metaller genellikle çevre ve diyetle bulunur. Uzun süreli ağır metal maruziyeti, nörolojik bozukluklara, metabolizma hastalıklarına, genetik hastalıklara ve kanser gibi istenmeyen durumlara neden olabilir [6].

Genel olarak, metal iyonlarının memeliler sistemine toksisitesi bu iyonların proteinlerle, enzimlerle ve membran sistemi ile kimyasal olarak reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. Ağır metal toksisitesi, enerji seviyelerini düşürebilir ve beyin, akciğerler, böbrek, karaciğer, kan kompozisyonu ve diğer önemli organların işlevine zarar verebilir. Belirli metal toksisitelerinin hedef organları genellikle, *in vivo* olarak metalin en yüksek konsantrasyonlarını biriktiren organlardır. Bu, sıklıkla maruz kalma yoluna ve metalin kimyasal bileşiğine, yani valians durumuna, uçuculuk ve lipit çözünürlüğüne bağlıdır [7].

Ağır metallerin kullanımı teknolojinin sürekli gelişim halinde olması nedeniyle son yıllarda artmış ve bu da hava, su, toprak ve çevre kirliliği gibi pek çok sorunu beraberinde getirmiştir. Bu durum canlılar için oldukça tehlikeli bir hale gelmiş ve özellikle de gıdalar bundan fazlasıyla etkilenmiştir. Bu doğrultuda çalışmamızda termomineral ve meyve sularında kurşun, bakır, nikel tayini için analitik yöntem geliştirilmesi amaçlandı. Kurşun (Pb), bakır (Cu), nikel (Ni) tayinleri Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS kullanılarak yapıldı. Adsorban olarak asma dalı aktif karbon (Activated Carbon from Vine Shoots; ACVS) kullanıldı. Zenginleştirme işlemleri kolon tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Pb, Cu, Ni iyonlarının geri kazanım verimleri üzerine çeşitli analitik değişkenlerin etkisi araştırılarak en uygun şartlar belirlendi ve yeni bir analitik yöntem geliştirildi. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği ayrıca araştırıldı. Adsorban miktarı 300 mg alınarak yapılan çalışmalarda Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının en yüksek geri kazanım veriminin pH:4' te olduğu tespit edildi. ACVS içeren kolonda, kurşun, bakır ve nikel için tespit sınırları (LOD) 0,36, 0,69 ve 0,28 $\mu g L^{-1}$, zenginleştirme faktörü 60 olarak belirlendi. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmalarıyla sınılandı. İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlendi (Bağıl hata < %5).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Gıda Güvencesi ve Gıda Güvenliği

Ekonomi, çevre, insan sağlığı gibi konularla doğrudan ilgili olan gıda üretimi ve tarımsal üretim, çeşitli uluslararası kuruluşların ve ülkelerin ana çalışma alanları arasında yer almaktadır. Tüm dünya, gıda ve tarım alanında çeşitli stratejiler belirlerken politika ve yasal düzenlemelerine 'gıda güvencesi ve gıda güvenliği' kavramlarını entegre etmektedir. Birbiriyle bağlantılı olan bu iki kavram sürekli gelişmekte ve güncel çalışmalara konu olmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde, kimi zaman gıda güvencesi ve gıda güvenliği kavramlarının birbiri yerine kullanıldığı görülmektedir [8].

2.1.1. Gıda Güvencesi

Sağlık ve refah için beslenme hakkını temel insan hakkı olarak tanımlayan 1948 Birleşmiş Milletler İnsan Hakları Evrensel Bildirgesi'nden başlamak üzere gıda güvencesi konusu üzerinde yıllar boyu önemle durulmuştur [8,9]. Gıda, tarım ve beslenme ile ilgili sorunların arttığı 70'li yıllara gelindiğinde Dünya Gıda Konferansı düzenlenmiş ve gıda güvencesi (food security), 'dünyada temel gıda maddelerinin, gıda tüketiminin sürekli artışına olanak veren üretim ve fiyat dalgalanmalarını karşılamaya uygun gıda arzının her zaman var olması' olarak arz odaklı bir şekilde tanımlanmıştır [10]. Arz talep dengesi için ulaşılabilirlik ve eşitliğin vurgulanmış olduğu 80'li yılların başında gıda güvencesi tanımı FAO tarafından 'bütün insanların, ihtiyaç duydukları temel gıdalara fiziksel ve ekonomik olarak her zaman erişebilmeleri' olarak güncellenmiştir. 1996 yılındaki Dünya Gıda Zirvesi'nde, 2015 yılına kadar açlık olgusunun azaltılması, yetersiz beslenen insan kalmaması üzerine planlamalar yapılmıştır. Son olarak FAO'nun 2001 yılı raporunda gıda güvencesi; 'bütün insanların her zaman aktif ve sağlıklı yaşamı için gerekli olan besin ihtiyaçlarını ve gıda önceliklerini karşılayabilmek amacıyla yeterli, sağlıklı, güvenilir ve besleyici gıdaya fiziksel ve ekonomik bakımdan sürekli erişebilmeleri' olarak değiştirilmiş ve günümüzdeki tanımı ortaya çıkmıştır. Mikro açıdan bakıldığında gıda güvencesi, aile halkının sağlıklı ve yeterli beslenebilmesiyle, makro açıdan bakıldığında ise tüm dünyada yeterli gıda temininin sağlanması ve bu nedenle ulusal ve uluslararası düzenlemelerin, politikaların, işbirliklerinin ve izlemlerin oluşturulmasıdır. Türkiye'de de gıda güvencesi kavramı tüm dünya ile eş anlamlı olarak ele alınmıştır [8,11].

Türk Gıda ve İçecek Sanayi Dernekleri Federasyonu (TGDF)'nin 2011 raporuna göre gıda güvencesinin 4 temel ilkesi vardır. Temel ilkeler ve tanımları Tablo 2.1'de belirtilmiştir [12].

Tablo 2.1. Gıda güvencesinin 4 temel ilkesi

	TANIM
Sağlanabilirlik	Küresel düzeyde her insana yeterli gıdanın sağlanması
Yeterlilik ve Erişilebilirlik	Yeteri kadar gıdaya, her ihtiyaç sahibinin adil olarak erişebilmesi
Kabul Edilebilirlik	Temiz, sağlıklı, güvenilir olan gıdaların insan onuruna yakışır bir şekilde sağlanması
Sürdürülebilirlik	Bugünkü üretim çalışmalarının sonraki nesillerin gıdaya ulaşmasını engellemeyecek şekilde sağlanması

2.1.2. Gıda Güvenliği

Dünya Gıda Zirveleri'nde insanların güvenli gıdalara ulaşabilmesi gerekliliğinin üzerinde durulmuş ve genellikle gıda güvenliği kavramı gıda güvencesi içerisinde yer almıştır. 2003 yılında yayınlanan FAO raporunda 'Gıda güvenliği, akut veya kronik olarak tüketici sağlığına zarar verebilecek tehlikeler bütünü' ifade eder.' tanımı kullanılmıştır. TGDF tarafından da gıda güvenliği (food safety), 'sağlıklı ve kusursuz gıda üretimini sağlamak amacıyla gıdaların üretim, işleme, muhafaza ve dağıtımları sırasında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınması' şeklinde ifade edilmektedir. Bu doğrultuda gıda güvenliğinin temel amaçları; insan sağlığını korumak, taşıması engellemek ve tüketicilere güvenilir bilgiler vermektir [4].

TGDF'nin 2011 raporuna göre gıda güvenliğinin temel ilkeleri aşağıda belirtilmiştir [12].

- ✓ Gıda Zinciri İlkesi
- ✓ Üreticileri Sorumluluğu İlkesi
- ✓ İzlenebilirlik İlkesi
- ✓ Bağımsız Bilimsel Risk Değerlendirmesi
- ✓ Risk Değerlendirmesi ve Risk Yönetiminin Birbirinden Ayrılması
- ✓ İhtiyati Tedbir İlkesi
- ✓ Şeffaf Risk İletişimi

2.1.3. Gıda Güvencesi ve Gıda Güvenliğinin Sağlanamamasının Nedenleri

Gıda güvencesi ve güvenliğinin istenilen seviyeye getirilememesinin ana nedenleri olarak tarımda verim düşüklüğü, biyoyakıt üretiminin artması ve beraberinde arzdaki dalgalanmalar, iklim değişikliği, gelir seviyesindeki düşüş, fiyatlardaki artışlar, kurumsal problemler ve uygulanan yanlış stratejiler gösterilebilmektedir [13]. Ayrıca küreselleşme sonucu gıda ticareti gelişmekte, gıdaların taşınma, saklanma ve depolanma süreleri artmaktadır. Bu

uygulamaların gerekli şartlarda yapılamaması da gıda güvencesi ve güvenliği için olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir.

Kayıt dışı gıda üretimi, denetimlerin etkin bir şekilde yapılmaması, hazırlanan mevzuatların yetersiz olması ve kurumsal kararlılığın olmaması gibi nedenler ise gıda güvenliği ve güvencesinin sağlanamamasının politik nedenleridir [8].

2.2. Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler

Sebze ve meyveler içeriğindeki besinsel öğelerden dolayı insan diyetinde büyük öneme sahiptirler. Meyvelerden üretilen meyve suyu veya meyve posası temel alınarak yapılan içecekler, tüketiciler arasında çoğu zaman popüler olan doğal içeceklerdir [14]. Meyve suları su veya başka sıvılar ile seyreltikleri takdirde meyve suyu olarak adlandırılmazlar, başka bir isimle satılmalıdırlar. Ayrıca nitelikleri nedeniyle taklit ve tağşişe çok yatkın içeceklerdir. Bu nedenle meyve suyu ve meyve içeren diğer içecekleri kapsayan bazı yasal düzenlemeler yapılmıştır. Ülkemizde Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından 6 Ağustos 2014 tarihli resmi gazetede yayınlanan ‘Türk Gıda Kodeksi Meyve suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği’ hazırlanmış, meyve suyu ve meyve nektarı gibi benzer ürünler tanımlamıştır. Bu tebliğe göre meyve suyu: ‘meyvenin sağlam ve olgun aynı zamanda taze veya dondurularak uygun ortamlarda saklanmış, yalnız bir meyvenin veya çok daha fazla meyvenin yenilebilir bölümlerinin karışımından elde edilen, hangi meyveden elde edildiyse o meyvenin veya meyvelerin kendilerine özgü renk, aroma ve tat gibi özelliklerine sahip, henüz fermente olmamış ancak fermente olabilen ürünlerin tamamıdır.’ Meyve nektarı ise; ‘Meyve suyuna veya meyve suyu benzeri ürünler tebliğindeki meyveli içeceklere, meyve şekerleri ya da bal gibi tatlandırıcı maddelerin ilave edilmesiyle veya hiç ilave edilmeden seyreltilme amacıyla su ilave edilmesiyle elde edilen, minimum meyve suyu veya meyve püresi miktarı özelliklerine sahip, henüz fermantasyona uğramamış ancak fermantasyon yeteneği olan ürünlerin tamamıdır.’ Meyve suyu ve benzeri ürünleri tanımlayan bu tebliğde aynı zamanda ürünlerin üretiminden pazarlanmasına kadar geçen sürenin tekniğine uygun ve hijyenik bir şekilde ilerlemesi amaçlanmıştır [4].

Tağşiş ve hileye yatkın içecekler olan meyve sularında ağır metaller gibi bazı bulaşanların kabul edilebilir düzeyleri de yasal düzenlemelerle kontrol altına alınmıştır. Meyve suları ve kabul edilebilir bazı ağır metal düzeyleri Tablo 2.2’ de belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Meyve sularındaki ağır metallerin kabul edilebilir en yüksek değerleri [15]

AĞIR METALLER	KABUL EDİLEBİLİR EN YÜKSEK DEĞER (mg kg ⁻¹)
Bakır (Cu)	5
Civa (Hg)	0.01
Kadmiyum (Cd)	0.03
Kurşun (Pb)	0.05
Nikel (Ni)	-

2.3. Termomineral Sular

Toprak, yer altı, iklim ve su kaynaklı doğal tedavi edici faktörlerin bilimi olarak tanımlanan balneoloji; tedavi edici faktörleri biyolojik, hidrolojik, fiziksel, kimyasal, jeolojik, medikal ve ekolojik yönden incelediği için; belirtilen alanlarda ki bilim dallarını içine alan interdisipliner bir alandır. Balneoterapi ise yöntem ve miktarları belirlenmiş mineralli ve/veya termal suların, gazların belirli aralıklarla ve seri halde tekrarlanması ile kullanarak gerçekleştirilen bir uyarı-uyum tedavisidir. Bu alanda kullanılan sulardan biri olan termomineral sular ise litrelerinde 1 gramdan fazla çözünmüş mineral içeren ve doğal sıcaklıkları 20°C'den yüksek olan sulardır [16]. Termomineral suların vücuda etki mekanizmalarını termal, kimyasal, mekanik etkiler ve eğer kür halinde uygulanıyorsa ortaya çıkan genel etkiler oluşturur [17,18]. Özel termomineral sular ve içerikleri Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Özel termomineral sular ve içerikleri [19]

Karbondioksitli Sular	1 gL ⁻¹ ve üzeri çözünmüş serbest CO ₂ içeren sular
Kükürtlü Sular	1 mg L ⁻¹ ve üzeri (-2) değerli kükürt içeren sular.
Arsenikli Sular	0,7 mg L ⁻¹ ve üzeri arsenik içeren sular. (Tartışmalı değer)
Radonlu Sular	666 Bq L ⁻¹ veya 18 nCi L ⁻¹ ve üzeri radon ışınımı yapan sular
Tuzlu Sular	1 g L ⁻¹ ve üzeri NaCl içeren sular.
Tuzlalar	14 g L ⁻¹ NaCl içeren sular. (Deniz suları)
İyotlu Sular	1 mg L ⁻¹ ve üzeri iyot içeren sular.
Florürlü Sular	1 mg L ⁻¹ ve üzeri florür içeren sular.
Demirli Sular	20 mg L ⁻¹ ve üzeri (+2) değerli demir içeren sular.
Radyumlu Sular	10 ⁻⁷ mg L ⁻¹ ve üzeri radyum içeren sular.
Karışık Termomineral Sular	Birden fazla mineral ve molekölü eşik değerin üzerinde barındıran sular.
Tanımlanamayanlar	Yukarıdaki niteliklerden hiçbirini taşımayan fakat klinik çalışmalarla tedavi edici özelliği kanıtlanmış sular

2.4. Ağır Metaller

Günümüzde ağır metallerin kimyasal ve toksik özelliklerine, atomik ağırlıklarına ve yoğunluklarına bağlı olarak birçok tanımı yapılmıştır. Atom numarası 20'den, özgül ağırlıkları ise 5 gr cm^{-3} 'ten büyük olan metaller olarak tanımlanan ağır metaller literatüre çevresel problemler ile girmiştir. Bu metaller periyodik cetvelde geçiş elementleri olarak tanınırlar. Aynı zamanda düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etkileri olan metaller olarak da tanımlanabilirler. Bu gruba kurşun, nikel, bakır, civa gibi 60'tan fazla metal girmektedir [5,20].

Biyolojik proseslere etki düzeylerine göre ağır metaller yaşamsal (esansiyel) ve yaşamsal olmayan (non-esansiyel) olarak sınıflandırılırlar. Çoğunlukla organizmanın yapısındaki vitamin ve minerallerin bileşenlerinde bulunanlar ve kofaktör olarak rol oynayanlar 'yaşamsal ağır metaller' olarak adlandırılırlar. Bunlar (Fe, Cu, Zn, Ni ve Se) belirli bir konsantrasyondan (1-10 ppm: partpermillion/ milyonda bir) sonra toksik etki gösterebilirler. Buna karşın, başlangıç konsantrasyonundan itibaren toksik etki gösteren, sağlık problemlerine yol açan ağır metaller 'yaşamsal olmayan' sınıfındadırlar. Kurşun, civa, kadminyum bu sınıfa örnek gösterilebilir [6].

Ağır metaller su kaynaklarına; asit yağmurları ve endüstriyel atıkların, toprağı ve içinde bulunan ağır metalleri çözmesi ile geçer. Bu sayede ağır metaller yer altı suları, ırmak ve göllere ulaşır. Fakat bu metallerin ekolojik sistem yayılımları incelendiğinde doğal etmenlerden çok insan eliyle doğal çevreye yayıldıkları görülmektedir. Termik santraller, demir çelik sanayi, cam üretimi, çöp ve atık yakma tesisleri ağır metal yayılımında en etkili görülen endüstriyel faaliyetlerdir. Sürekli kullanıma bağlı olarak havaya bırakılan ağır metaller toprağı karıştırır. Bitkilerin topraktan iyon alımı seçici de olsa bazı ağır metaller topraktan bitkilere pasif yollarla geçerek besin zincirine dahil olmaktadır. Bunun sonucunda ağır metaller bitki ile beslenen insan ve hayvanlara geçerler. Aynı zamanda havada bulunan ağır metallerin solunumu ve atık suların karışmış olduğu içme sularının tüketimi de hayvan ve insanlarda ağır metal toksisitesine sebep olabilir [5,21].

Hava, su ve besin yolu ile organizmaya alınan ağır metallerin eser miktarlardaki alımı bile metabolizmadan atılımları çok yavaş olduğu için zamanla birikmeye yol açar ve tehlikeli dozlara ulaşabilir. Organizmaya alım şekli hangi dokuda biriktiklerini ve hangi toksik etkiyi yaptıklarını etkiler. Ağır metallerin vücuttaki etkileri, ağır metalin konsantrasyonuna bağlı olmakla birlikte; kimyasal özelliğine, çevrede bulunma sıklığına, metalin yapısına,

çözünürlüğüne, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine de bağlıdır. Hücre içi metabolik süreçlerde meydana getirdikleri bozukluklar, oluşturdukları toksik etkinin önemli nedenidir [21]. Otoimmün hastalıklar, nörolojik bozukluklar, organik hastalıklar, DNA hasarı, mitokondri hasarı ve apoptozisin indüklenmesi, oksidatif stres artışına bağlı olarak oksidatif protein yıkılımı ağır metallerin vücutta meydana getirdikleri bozukluklardır. Bu sağlık problemlerinin çoğu tedavi imkanı kısıtlı olan, ileri derecede tedavi olanağı gerektiren ve ölümlü sonuçlanabilen kronik hastalık ya da kanserlerdir. Kurşun ve bakır en fazla toksik etki gösteren metallerin başında gelmektedir [22,23].

2.4.1. Kurşun

Kurşun; doğada organik ve inorganik halde bulunan, atmosfere bileşik veya metal olarak yayılan ve her durumda toksik özellik taşıyan bir ağır metaldir. Organizmaya solunum, sindirim ve cilt yoluyla alınır. Bulaşma yollarından en sık rastlanılan solunum yoludur. Bu yol ile alınan kurşun akciğer aracılığıyla kana karışır. Sindirim yolu ile alınan kurşun mide sıvısında çözülür ve mideden emilerek kana karışır. Cilt yolu ile emilim ise çok sınırlıdır. Bu yolla vücuda giren kurşun cilt altı damarlar vasıtasıyla kana karışır. Kana karışan kurşun; kalp, dalak, beyin, karaciğer, böbrek, kas ve akciğere ulaşır. Kemikler ve dişler ise kurşunun esas yerleşim yerleridir. Yetişkinlerde vücuttaki total kurşunun yaklaşık %94' ü kemik ve dişlerde bulunur. Kurşunun vücuttan atılımı dışkı, idrar ve terlemeyle olur.

Sinir sistemi kurşunun organizmadaki asıl hedefidir. Kurşun etkilenimi sonucu; parmak ve bileklerde güçsüzlük, anemi, hipertansiyon, konsantrasyon bozukluğu, hafıza kaybı, beyin ve böbrek hasarı, erkeklerde sperm yapımı hasarı, fetüsün beyin gelişiminin tamamlanamaması ve dişetlerinde çizgilenme görülebilir [24].

Günümüzde kurşun ve bileşikleri; lehim, bronz gibi metal alaşımları, akümülatör, boya, seramik, vulkanize kauçuk, porselen, çocuk oyuncakları, kurşun boru yapımında, benzin, lastik, çatı yapımında, yiyecek muhafazalarında, böcek öldürücü ilaç yapımı, pil ve mermi çekirdeği yapımında kullanılmaktadır. Çevredeki en önemli kurşun kaynağı benzine katılan tetraetil veya tetrametil kurşundur. Katılan kurşun miktarı tüm dünyada 130 mg L⁻¹ ile 400 mg L⁻¹ arasında değişmekte iken Türkiye'de normal benzine 150 mg L⁻¹, süper benzine 400 mg L⁻¹ kurşun katılmaktadır. Bu bileşikler benzinin yanmasıyla birlikte egzoz gazlarıyla kurşun oksit karbonat, kurşun halojenür, kurşun oksit şeklinde havaya yayılırlar. Yoğun trafiğin olduğu kentlerde havadaki kurşun miktarı 1-10 µg m³ veya daha yüksek yoğunlukta olabilir. Cinsine bağlı olarak sıvı veya katı yakıtlar da havaya kurşun bırakabilir [25].

2.4.2. Bakır

Çevrede yaygın olarak bulunan bakır; kaya, hava su ve toprakta çeşitli bileşikler halinde bulunur. Bu bileşiklerin bazıları toza ve kire güçlü bir şekilde bağlandığı için bakırın vücuda solunum, ağız ve cilt yoluyla girmesi kolaylaşır. Vücuda giren bakır ince bağırsaklardan emilerek kana karışır.

Normal erişkin bir insanda ortalama 50-150 mg kadar bulunan ve vücut için esansiyel olan bakır; vitamin, protein ve yağ metabolizmasında önemli görevler üstlenir. Özellikle bazı iç organlar, saç, deri ve kemiklerin temel bileşenidir. Askorbik asit oksidaz, sitokrom c oksidaz, urat oksidaz, tirozinaz, süperoksit dismutaz insan vücudunda biyokatalizör olarak görev yapan bakırın en yaygın bilinen metalloenzimleridir. Ayrıca bakır olmadan demir hemoglobine bağlanamayacağı için demir metabolizması için de gerekli bir metaldir [26]. İleri derece emilim bozukluğu veya yetersiz beslenen hastalarda bakır eksikliğine rastlanılabilir. Bu durumda zekâ ve gelişim bozuklukları, kemik ve cilt kusuru ile anemi görülür [24].

Esansiyel olmasının yanı sıra dokularda birikebilen ve konsantrasyonu kritik değerlere ulaştığında toksik etkiler gösterebilen bir ağır metaldir. Eğer bakır emilimi bağırsakta artarsa 'Wilson Hastalığı' görülür. Fazla bakır karaciğer ve beyinde birikir. Büyük kısmı dışkı ile çok azı ise idrar ile dışarı atılır. Bakır zehirlenmesine sebep olacak bir diğer etken ise bakır kullanılan kaplardan yemek yenilmesidir. Diyare, bulantı, kusma zehirlenme belirtileridir. Elementel bakırın 15 mg'dan fazla yutulması halinde ise karın ağrısı, diyare, kusma belirtileri ortaya çıkar. Koma ve ölüm de görülebilir [27].

Bakır mutfak eşyalarının yapımında, tesisat borularının üretiminde, elektrik ve boya sanayinde kullanılmaktadır. Bakır tuzları ise tarımda fungusit, veterinerlikte antelmintik olarak kullanılmaktadır.

2.4.3. Nikel

Doğada oksit, sülfid ve silikatlar halinde bulunan nikel yer kabuğunun %0,008'ini oluşturur ve çekirdeğin derin kısımlarında en fazla bulunan beşinci elementtir. Taşıdığı fiziksel ve kimyasal nitelikleri nedeniyle nikel, kullanım alanı çok geniş olan bir metaldir. Genelde toz, levha, külçe veya pelet halinde satılır. Yaklaşık %85'i diğer metaller ile alaşım yapılarak kullanılır. Bu sayede nikel ve alaşımları çağdaş yaşamın birçok alanına kayda değer katkılar yapmaktadır. Para yapımı, paslanmaz çelik, altyapılar, kimyasal üretimi, petrol sanayi, mutfak eşyaları, motorlu araçlar ve parçaları, ev aletleri, elektrikli makineler, böcek ve mantar

öldürücüler, gübre yapımı, elektrikli makineler gibi birçok alanda nikel girdi maddeleri arasındadır [28].

Nikel vücuda oral, solunum ve deri yolu ile girer. Oral yol ile alınan nikel ince bağırsakta, demirin emildiği bölgede emilmektedir. Solunum yolu ile alınan nikel akciğerlerden emilir ve akciğerlerdeki nikelin temizlenmesi uzun zaman alır. Nikelin deri yoluyla alınma oranı, oral ve solunum yoluyla alınma oranlarına göre düşüktür. Bu yol ile maruz kalınan nikel ise dermatit gelişiminden sorumludur. Böbrek üstü bezleri, akciğer ve böbrekler vücutta nikelin en çok bulunduğu yerlerdir. Kandaki nikel ise albümin ile taşınmaktadır. Nikelin atılımı idrar, gaita, ter, saç ve hatta anne sütü ile olabilmektedir [29].

Nikel maruziyeti sonucunda kardiyovasküler hastalıklar, karaciğer hasarı, böbrek hasarı, hematolojik bozukluklar görülebilmektedir. Akut toksisitede nörolojik sistem, gastrointestinal sistem, akciğer ve böbrek hasarı görülürken, kronik toksisitede solunum yolları fonksiyon bozuklukları, dermatit, egzama ve sperm anormallikleri görülmektedir. Nikel zehirlenmesinde ise baş dönmesi, baş ağrısı, bulantı, kusma, nefes darlığı, öksürme, bilinç kaybı ve ölüm gibi sonuçlar ortaya çıkmaktadır [30].

2.5. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Kompleks ortamlarda bulunan eser elementler, girişim ve konsantrasyon etkileri nedeniyle doğrudan tayin edilemezler. Bu sebeple, tayin yapılmadan önce bir ayırma-zenginleştirme işlemi uygulanmak zorundadır. Kompleks ortamlarda eser element yoğunluğunun tayin sınırı altında olması ve ortamın tayin yöntemine uygun olmaması durumunda zenginleştirme işlemi kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu işlem ile eser element hem yöntemine uygun ortama alınır hem de daha küçük bir hacimde toplanarak deriştirilir.

Ayırma; bir maddenin birbiriyle temastaki iki faz arasında farklı oranlarda dağılması esasına dayanır. Bütün bu yöntemlerde katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı şeklinde görülebilen iki faz bulunmaktadır. Eser element çalışmalarında görülen ayırma işlemlerinde ise genel olarak üç ayrı uygulama vardır. Bu uygulamalar aşağıda sıralanmıştır;

1. Eser element çözeltide kalırken ana bileşenin ayrılması,
2. Ana bileşen çözeltide kalırken eser elementin çözülmüş veya katı örneklerden ayrılması,
3. Eser elementin diğer eser elementlerden ayrılması.

Ana bileşen çözeltilerden uzaklaştırılırken eser elementlerin de ayrılabilmesi için tayinlerde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. İkinci uygulama başta olmak üzere, diğer iki uygulama tayinlerde en çok kullanılan yöntemlerdir. Üçüncü uygulama genellikle spektral girişim gibi elementlerin birbiri üzerine girişimleri varsa tercih edilir.

Ayırma- zenginleştirme yöntemleriyle eser element zenginleştirme yöntemlerinde sağlanan iyileştirmeler aşağıda verilmiştir;

1. Eser element yoğunluğu artırıldığı için yöntemin duyarlılığı artar.
2. Eser elementler uygun ve bilinen ve bir ortama alındığı için, ortamdaki girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri kullanıldığı için örneğin homojen olmamasından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Eser elementler ayırma işlemiyle bilinen bir ortama alındığı için, ortam ve standartları benzetmek kolaylaşır.
5. Zemin girişimleri, bozucu ortam ile uygun etki gösteren ortam yer değiştirdiği için azalır [31].

Zenginleştirme faktörü (ZF) ve geri kazanma verimi (R) zenginleştirmenin en önemli iki ölçütüdür.

$$R = (QT / Q^{\circ}T) 100$$

$$ZF = (QT / QM) / (Q^{\circ}T / Q^{\circ}M)$$

$Q^{\circ}T$: Zenginleştirmeden önce ilgilenilen türün örnekteki miktarı, g,

QT : Zenginleştirme yapıldıktan sonra ilgilenilen türün miktarı, g,

$Q^{\circ}M$: Zenginleştirmeden önce ilgilenilen türün örnek içindeki yoğunluğu, mol L⁻¹,

QM : Zenginleştirme yapıldıktan sonra ilgilenilen türün yoğunluğu, mol L⁻¹, dir [28].

Eser element yoğunluğunun belirli bir seviyenin üzerinde olması ve analiz tekniğine bağlı olarak gerekli sinyalin alınabilmesi halinde çeşitli ortamlardaki eser elementlerin analizlerinin yapılması mümkün olmaktadır. Analiz edilecek eser element dışındaki bileşenler eser element tayinlerine negatif etki yaparak, değişik büyüklükte analitiksel sinyaller oluşturabilirler. Bu sebeple de yeterince doğruluk, kesinlik ve duyarlılıkta sonuç alınamaz.

Eser element yoğunluğunun tayininde çoğu zaman negatif etki gösteren elementi, matriks ortamından alıp başka bir ortama aktarmak uygun olmayabilir. Çünkü eser element yoğunluğunun tayin sınırının üstünde olması gerekir. Eğer tayin sınırının üstünde olmazsa gözlemlenebilir bir sinyal oluşamaz. Genelde eser metallerin direkt tayini modern spektroskopik aletlerle zor olmaktadır. Bu sınırlamaların yalnızca duyarlılığın düşük olmasıyla değil, aynı zamanda matriks etkisi ile de alakası vardır. Bu sebeple, eser metallerin ilk önce matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesine gerek duyulmaktadır [32].

Zenginleştirme teknikleri sayesinde, fazla miktarlardaki bileşenden oluşan matriks içerisinde çok düşük yoğunlukta bulunan eser elementler, daha küçük hacme sahip ve daha uygun olan ikinci faz içine alınarak orijinal fazdan ayrılmış olurlar. Böylece eser elementler daha küçük bir hacim içerisinde deriştirilip ortamdaki bozucu bileşenlerden ayrılmış olmaktadır. Bu sorunları gidermek için eser element analizlerinde zenginleştirme adı verilen ön deriştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler sayesinde, eser elementin yoğunluğu artırıldığından işlemin tayin kapasitesi artar. Matriksten kaynaklanabilecek girişimler azaltılır ve yöntemin duyarlılığı artırılır. Örneğin homojen olmamasından meydana gelebilecek hatalar önlenerek, örnek ile standart ortamını birbirine benzetmek kolaylaşmaktadır. Aşağıda yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerine dair bilgiler sunulmaktadır [32].

2.5.1. İyon Değişirme

Katı bir maddenin içindeki iyonların, temasta bulunduğu çözeltinin içindeki aynı yükten iyonlarla bir dengeye göre değiştirilmesi esasına dayanan bu teknikte iyon değiştiriciler kullanılır. Bu amaçla çözelti içerisinde çözünmeyen, büyük moleküllü yapay veya doğal katı maddeler kullanılır. Bu maddeler organik veya inorganik olabilir. İnorganik katı maddeler uzun yıllardan beri bilinen killer ve genellikle $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formüllü, yapısındaki Na^+ iyonlarını Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} iyonlarıyla değiştirme özelliğine sahip olan zeolitlerdir. Katyonik ve anyonik değiştiriciler olarak ikiye ayrılan organik maddeler ise uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu maddeler büyük moleküllü, çapraz bağlı, yapılarında birçok iyonu ayırabilen fonksiyonel grup içeren polimer maddelerdir.

İyon değiştirme yöntemiyle küçük bir hacimden geçirilen büyük hacimli çözeltilerdeki eser elementler seçimli olarak adsorplanır. Adsorplanan elementler ikinci faza alınarak küçük hacimli bir elüentle zenginleştirilir. Eğer eser elementin kendi dağılma katsayısı büyük iken, matriks elementinin dağılma katsayısı küçük ise eser element iyon değiştirme kolonunda tutulur.

İyon değiştirici seğiminde dikkat edilecek hususlar; değiştirme hızı ve kapasitesi, fonksiyonel grup seğimliliği, iyon değiştiricinin yenilenmesi ve elverişli eluent kullanılmasıdır [33].

2.5.2. Elektrolit Biriktirme

Elektroliz; iz miktardaki ağır metallerin, türlü çözeltilerden ayrılabilmesi için uygun bir yöntemdir. Bir eser elementin elektrolitik birikmesine etki eden hususlar; elektroliz hücresi, elektrot türü, elektrot şekli, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenlerdir. Zenginleştirmede çok sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanında sıyırma teknikleri de sıkça kullanılır [33].

2.5.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi; birbiriyle karışmayan farklı iki çözelti arasında kimyasal içeriğin ilgisine göre dağılımı esasına dayanır. Bu yöntemde fazlardan biri suyla karışmayan organik bir çözücü iken diğeri sudur. Ekstraksiyon yönteminde ana bileşen ortamdan uzaklaştırılıp elementler sulu fazda bırakılabilirken, sulu fazdaki yüklü olmayan kimyasal türler, iyonik kompleks veya şelatlar şeklinde organik faza da geğirilebilir. Fakat daha yaygın kullanılan ikinci uygulamadır [34].

2.5.4. Uçurma

Bu yöntem uçuculuğu çok yüksek olan elementler için uygulanmaktadır. Matriks ile iz element arasında uçuculuk farkı yüksek olmalıdır. Matriks ve eser elementten hangisinin daha uçucu olduğu belirlenir ve o uçurulur. Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi'nde kullanılan bir teknik olan hidrür tekniği iz elementlerin uçurulması prensibine dayanır [29].

2.5.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

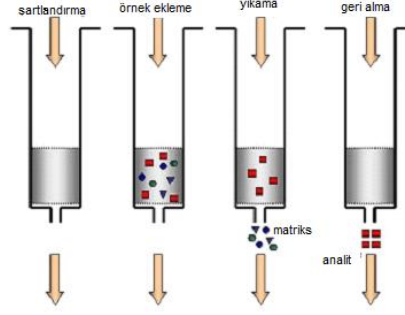
Yüzey aktif maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle bazı iz elementler ve organik kimyasal maddelerin önderiştirilmesinde kullanılması esasına dayanır. Bu maddelerin monomerlerinin misel oluşturmayacak şekilde sulu fazda kalacağı en düşük yoğunluğa kritik miseller yoğunluğu denir. Bu yoğunlukta çözeltide bulunan monomerlerin kimyasal potansiyelleri en üst seviyeye ulaşır. Sulu çözeltideki yüzey aktif madde yoğunluğu arttıka yüzey gerilimi azalmaktadır ve kritik miseller yoğunluğuna yaklaştıka da en alt seviyeye ulaşılır. Düşük sıcaklıkta bu maddeler kristal halinde çöker. Sıcaklık yükseldikçe kristaller monomer olarak çözeltiliye geçer, misel oluşumu başlar. Monomer, misel ve kristal katı fazının dengede olduğu sıcaklığa ise kraft noktası adı verilir.

Miseller, yoğunluğu çok az çözeltilerde monomer halinde bulunurken yoğunlukları belirli bir alt sınırın üzerine çıkarıldığında, monomerler birleşip misel denilen koloidal yapıları oluştururlar. Bunlar amfifilik moleküllerdir. Moleküllerin üst kısmı hidrofilik, alt kısmı ise hidrofobiktir [35].

2.5.6. Katı Faz Ekstraksiyon

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniklerinin fazla miktarda çözücü kullanılması, maliyetinin yüksek olması, çok uzun zaman alması, hassas kantitatif sonuçlar oluşturulamaması, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, yeteri kadar saf olmayan ekstraktlar oluşturulması, çözücülerin gerekli olduğu kadar uzaklaştırılamaması gibi birtakım dezavantajları vardır. Bu sonuçlar sadece sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde değil santrifüj etme, süzme, distilasyon gibi diğer ekstraksiyon tekniklerinde de görülebilir.

1970'li yıllarda bunlara alternatif olarak, yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, katı faz ekstraksiyon yöntemi (solid phase extraction, SPE) olarak adlandırılır. SPE; tek kullanımlık olan küçük ekstraksiyon kolon veya disklerine birtakım adsorbanların doldurulması ve sıvı numunelerin, ayırma-zenginleştirme yapmak amacıyla hazırlanmış bu kolon veya disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı numune yerçekimi aracılığıyla kolon veya disklerden geçirilir. Fakat zaman kaybını engelleyebilmek için bazen vakum manifoldları da kullanılabilir. SPE' de kolondan geçirilme sırasında numune molekülleri ile tutucu madde yani adsorban arasında fiziksel-kimyasal etkileşimler oluşur. Bu etkileşimlerden dolayı maddelerin ayrılma işlemi meydana gelir. Ayrılma işlemi iki farklı yol ile yapılabilir. Birincisinde ilk önce, analizi yapılacak olan bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutunur. Bu sayede bozucu bileşenler ve istenmeyen çözeltiler analizi yapılacak maddeyle etkileşime giremez. Sonrasında istenmeyen bileşenler uygun bir yıkama çözeltisi vasıtasıyla uzaklaştırılır. Son olarak uygun bir çözelti kullanılıp analizi yapılan bileşen tutucu maddeden çözdürülerek ayrılır. İkinci yöntem ise, birinciye göre daha az tercih edilir. Bu yöntemde istenmeyen bileşenlerin tutucu maddeye sıkı bir biçimde bağlanması söz konusudur. Genel olarak atık yağların analizi yapılırken kullanılan bir yöntemdir. Analizi yapılacak olan madde tutucu madde ile etkileşime girmez. Uygun bir çözelti kullanılarak çözdürülüp toplanır. Bu yöntemde, kolondaki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre görevi görür. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma işlemi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılması

SPE, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırıldığında daha ucuz, hızlı, çok çözücüye ihtiyaç duyulmayan, emülsiyon oluşumun görülmediği bir tekniktir [36].

2.6. Eser Element Tayin Yöntemleri

Günümüzde eser elementlerin analizleri için doğru, güvenilir, tekrarlanabilen sonuçların alındığı, hızlı, maliyeti düşük, seçiciliği yüksek olan yeni yöntemler geliştirebilmek için çalışmalar devam etmektedir. Bu analiz tekniklerinden en yaygın kullanılanlar tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Yaygın kullanılan spektrometri çeşitleri

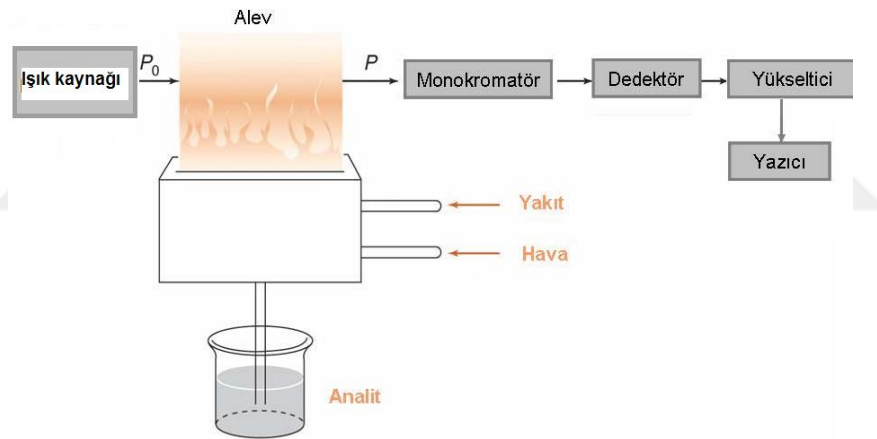
Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS)
Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS),
İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES)
Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS)
X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi
İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)
Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

2.6.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi; Lambert-Beer yasasına göre elektromanyetik ışınları, yüksek sıcaklıklarda gaz haldeki element atomlarının absorplaması esasına dayanır. Atomlar temel halden uyarılmış hale, ışını uygun bir dalga boyunda absorplayarak geçerler. Bir elementin bu cihazda analizini yapabilmek için o elementin ilk önce nötral hale, daha sonra atomik buhar haline gelmesi gerekir. Son olarak da bir kaynak üzerinden elektromagnetik ışın demetine dağılıp etkileşmesi gerekir.

AAS 1950'den beri seçici ve basit olmasından dolayı en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. AAS metalurjik, biyolojik, farmakolojik, jeolojik, atmosferik, çimento, cam, yağ sedimenti gibi birçok örneğe uygulanır [37].

AAS, 70' ten fazla yarı metal veya metalin nicel tayini için kullanılan hassas bir tekniktir. En önemli kısımları; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektördür (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. AAS cihazının blok akış şeması [38].

AAS; ışın kaynağı, ışığın şiddetinin ölçüldüğü dedektör, numune çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, monokromatör ve kayıt sistemi olmak üzere 5 bölümden oluşmaktadır.

2.6.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik teknikler, her elemente özgü elektronik geçiş enerjilerinin olması ve atomik absorpsiyon çizgilerinin ciddi derecede dar olması (0.002-0.005 nm) nedeniyle oldukça spesifikdir. Öte yandan, çizgilerin ciddi derecede dar olması beraberinde moleküler spektroskopide karşılaşılmayan bir problem getirir. Absorbans yani analitik sinyal ve yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki olabilmesi için ışık kaynağında bir

absorpsiyon pikinden daha dar bant genişliğinin olması gerekir. İyi kalitedeki monokromatörlerde bile atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden ciddi derecede geniş bant genişliği vardır. Sonuç olarak; sürekli ışık kaynaklı spektrometrelerle yapılan atomik absorpsiyon ölçümlerinde, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrilerinin görülmesi kaçınılmaz olmakla birlikte eğrilerin eğimleri de küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışığın sadece küçük bir kısmı örnek tarafından absorplanır ve duyarlılık düşük olur. Bu problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanılmasıyla çözülmüştür. Başlıca ışık kaynakları;

I. Oyuk Katot Lambaları

II. Kaynak Modülasyonu

III. Elektrotsuz Boşalım Lambaları şeklindedir [39].

2.6.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar numunedeki molekül veya iyonları gaz fazdan temel düzeydeki atom haline getirmektedir. Analizin başarılı olup olmaması atomlaştırıcıyla doğrudan ilgilidir. Analizi yapılan elementin duyarlılığı atomlaşma derecesi ile doğru orantılıdır. Alevli ve alevsiz atomlaştırıcı olmak üzere iki tür atomlaştırıcı vardır. Alevli atomlaştırıcıda analitin bulunduğu numune, sıvı halde alevi meydana getiren gaz karışımıyla karışır. Bu gaz karışımında numunenin dağılması sağlanır. Ortaya çıkan karışım, alev başlığında yanma bölgesindeki aleve gönderilir. Atomlaşma alev bölgesinde olur. Bu atomlaştırıcı türünde alevin sıcaklığı gaz karışımlarına bağlıdır. Son dönemlerde en fazla kullanılan karışım hava/asetilendir [40]. Alevdeki atomlaşmada oksitleyiciler, yakıt ve ikisi arasındaki oran çok önemlidir ve bu oranlar deneysel yolla hesaplanır.

Alevli atomlaştırıcı daha ucuz ve pratiktir. Bu sebeple de daha çok kullanılır. Fakat bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar; vakum ultraviyole çalışmaya uygun olmaması, sınırlı sayıda element analizinin yapılabilmesi, az miktardaki numunenin analiz edilememesi ve duyarlılıkta yetersiz olmasıdır. Alevsiz atomlaştırıcıların geliştirilmesi sayesinde bu tür problemler çözüme kavuşmuştur. Bu atomlaştırıcı; hidrür atomlaştırma, elektrotermal atomlaştırma ve soğuk buhar atomlaştırma olmak üzere üç çeşittir. Bunlardan spesifik olanlar hidrür atomlaştırıcı ve soğuk buhar atomlaştırmadır. Elektrotermal atomlaştırma ise daha genel olup alevli atomlaştırıcılardan daha üstündür [40].

2.6.1.3. AAS' de Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)

Atomik Absorpsiyon spektrometrisinde monokromatör olarak prizmadan yapılan düzenekler kullanılmaktadır. Prizmalarda dalga boyunun belirlenmesi farklı dalga boylarına sahip ışığın prizmaya girip çıkarken farklı miktarlarda kırılması esasına dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülür. Bu sayede farklı dalga boylarına sahip ışığın bir aralıktan geçip maddeyle etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılan ışık, prizmanın diğer yüzünden çıkar ve çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasındaysa prizmanın bir yüzeyi alüminyum ayna ile kaplanır. Prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden farklı dalga boylarına ayrılarak prizmadan çıkar [39].

2.6.1.4. Dedektör

Dedektörler monokromatörden çıkmış olan ışınları elektrik sinyallerine dönüştürür. AAS'de bu dönüştürme işlemi fotoğrafçılıkta kullanılır. Dedektörlerin fotokatot yüzüne foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru hızlandırılır ve dinoda çarpan elektronların her biri dinot yüzeyinden elektronlar kopartır. Bu sayede gittikçe fazlalaşan elektronlar bir anotta toplanır ve elektrik akımına çevrilir [41].

2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

AAS'de nicel tayinler referans maddeyle karşılaştırma yöntemi ile yapılır. Örnek kabında atomlaştırıcıya kadar yapılan işlemlerde çözeltinin sahip olduğu fiziksel özellik ve atomlaşma sırasında ortamın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri, analizi yapılan elementin soğurma sinyalini negatif veya pozitif olarak etkilemesi, numunenin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranış göstermesine yol açabilir. Bunun gibi sonucu etkileyen her etken girişim olarak isimlendirilir [39].

- *Kimyasal girişimler*

Kimyasal girişim; atomlaştırıcıda meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda oluşur. Alevli AAS'de analizi yapılacak elementin oksijen ile kararlı bileşikler meydana getirmesi sonucu atom derişimi azalır. Bu sebeple absorpsiyon değeri normal değerinden daha küçük elde edilir. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde (GFAAS) ise kimyasal girişimler öncelikle atomlaşma sıcaklığına gelinmeden, analitin uçucu bileşikler oluşturup tamamen ya da kısmen grafit tüpten uzaklaşması; olması gereken atomlaşma sıcaklığında ya da daha önce analit ve kısmen atomlaşmış (veya atomlaşmadan kalan) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturup atomlaşmayı önlemesi veya geciktirmesinden kaynaklanır. Kimyasal

girişimler, kimyasal çevreyi değiştirerek veya alev/grafit fırın sıcaklığını arttırarak yok edilebilir. Girişime sebep olan veya analiti maskeleyen türleri engelleyen reaktifler numuneye eklenecek kimyasal girişimler engellenebilir [37].

- *Spektral girişimler*

Spektral girişimler, analizi yapılan elementten başka türlerin emisyon veya absorpsiyon hatlarının, tayin edilen elementin hattı ile çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı derecede yakın olması halinde meydana gelir. Oyuk katot lambalarında emisyon hatları çizgiseldir. Bu yüzden hatların çakışması durumunda bozucu etkinin görülmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler özellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması halinde ortaya çıkar. Genellikle spektral girişim durumu varsa, tayin edilen elementin bir başka hattı seçilir [31].

- *Zemin girişimi*

Atomlaştırıcı ortamında meydana gelen radikal ve moleküllerin emisyon ve absorpsiyon yapması, küçük taneciklerin de ışın saçması sebebiyle tayin edilen elementin dalga boyunda ölçülen absorbans değerinde artışlar oluşur. Zemin absorpsiyonu adı verilen bu etkilerin kesinlikle düzeltilmesi gerekmektedir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmek için kullanılan tüm yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür, zemin girişimi sebebiyle oluşan absorbans değeri ise toplam absorbans değerinden çıkarılır.

Bu girişim türü birtakım zemin düzeltme yöntemleri ile giderilebilir. Bu yöntemler; zeeman yöntemi, dalga boyu değiştirme, smith-hieftje yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımıdır. Ticari aletlerde bu yöntemlerden daha çok zeeman yöntemi ve sürekli ışın kaynağı (alevli AAS) kullanılmaktadır [31].

- *Fiziksel Girişimler*

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında kullanılan standart çözeltilerin viskozite, konsantrasyon, yüzey gerilim ve bunlar gibi fiziksel özelliklerinin analit çözeltisinin sahip olduğu fiziksel özelliklerden farklı olması sebebiyle oluşur. Standart ve örnek çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek bu girişimler giderilebilir. Benzetme işlemi ya standart çözeltinin aynı matrikste hazırlanması ya da örneğin seyreltilmesi ile sağlanır. Standart ekleme yöntemi fiziksel girişimleri ortadan kaldırmanın en iyi yollarından biridir [37].

- *İyonlaşma Girişimleri*

Elementler atomlaştırıcılarda sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma olması durumunda temel düzeydeki atom sayısı azalır ve tayin edilen elementin sinyali küçülür. İyonlaşmayı engelleyen analitten daha kolay iyonlaşan reaktif eklemesi yapılarak veya atomlaştırıcının sıcaklığını ayarlayıp bu girişim engellenebilir [37].

2.7. Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar

Orhan ve Erdem (2017) yapmış oldukları bir çalışmada üzüm sapından yeni bir aktif karbon hazırlamış ve sulu çözeltilerde Ni adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ni iyonunun adsorpsiyonunun üzerine pH, akış hızı, başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak aktif karbon üzerine nikel adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu tespit edilmiştir. 25°C sıcaklıkta yürütülen deneylerde; en yüksek giderim veriminin (%92.3), 20 mg L⁻¹ başlangıç Ni(II) konsantrasyonu için pH 4 ve 2 mL dk⁻¹ akış hızında elde edildiği bulunmuştur [42].

Belen'in (2019) çalışmasında atık espresso ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun kesikli düzenekteki tepkime kaplarında Cu(II) iyonu ve Ni(II) iyonu giderimi araştırılmıştır. Çalışmada Ni ve Cu için stok çözeltiler hazırlanıp; pH, adsorbent miktarı, başlangıç metal iyonu derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Araştırılan parametrelerde; aktif karbon espresso için en uygun pH'nın 5, en uygun adsorbent miktarının 0,5 g, başlangıç metal iyonu derişiminin ise 150 mg L⁻¹ olduğu görülmüştür [43].

Demir ve Elbinsoy'un (2019) yapmış olduğu bir çalışmada, yüksek oranda kükürt içeren kömür, aktif karbon üretmek için hammadde olarak kullanılmıştır. Aktif karbon üretiminde fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde etkili olan aktivasyon sıcaklığı (350-950⁰ C), aktivasyon süresi (5-120 dakika), tane boyut (0,25-2 mm) gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan kömür örneğinin BET yüzey alanı 56 m²gr⁻¹ iken en uygun çalışma koşullarında herhangi bir gaz girişinin olmadığı işlemde elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 485 m²gr⁻¹ ve inert bir gaz olan N₂ ile yapılan işlem ile elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 510 m²gr⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca elde edilen yeni aktif karbonun çözeltiden Cu⁺² iyonlarını uzaklaştırma yetenekleri incelenmiştir. Her iki çalışma şartlarında çözeltideki Cu⁺² iyonlarının yaklaşık %97'si uzaklaştırılabilmıştır [44].

Baytar'ın yapmış olduğu çalışmada iğde ağacının (*Eleagnus* sp) çiçeği ve kayın ağacı (*Fagus sylvatica*) talaşından yeni bir aktif karbon üretilerek boyarmadde ve ağır metal giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmasında, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , Na_2CO_3 aktifleştiricileri kullanılarak kimyasal emdirilme oranı, kimyasal emdirilme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmasında ise aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin etkileri incelenmiştir. Seçilen aktif karbonlar kullanılarak metilen mavisi, malahit yeşili, krom(VI) ve kurşun(II) adsorpsiyonu üzerine çözelti başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, ortam sıcaklığı ve aktif karbon miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Regresyon eşitliği ile tahmin edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçların birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir [45].

Büyükkıdan'ın (2016) yapmış olduğu çalışmada hurma çekirdeği ve kauçuğun aktif karbon olarak kullanılabilme özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak hurma çekirdeği ön işlemde geçirilip parçalanmıştır. Sonrasında parçalanmış hurma çekirdekleri ve kauçuk, çinko klorür kullanılarak aktive edilmiştir. BET cihazında gözenek hacmi ve yüzey alanına bakılan aktif karbonların elementel analiz ile karbon miktarları incelenmiştir. Son olarak atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak atık sularda kurşun adsorplama kapasitesine bakılmıştır. Analiz sonuçlarına göre hurma çekirdeği %84,950 karbon miktarı ile aktif karbon üretmek için uygun bir materyal olduğu, kauçuğun ise %31,383 karbon miktarı ile aktif karbon üretmek için uygun bir materyal olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [46].

Akçakal'ın yapmış olduğu çalışmada kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğunun karışımından hazırlanan hammaddeden fiziksel ve kimyasal aktivasyon teknikleri ile farklı iki basamakta aktif karbon üretilmiştir. Birinci basamakta; farklı sıcaklıklarda saf karbondioksit atmosferinde fiziksel aktivasyon ile, ikinci basamakta ise farklı süre ve sıcaklıklarda, farklı $ZnCl_2$ /üçlü karışım oranlarında çinko klorürle kimyasal aktivasyonu yapılan üçlü karışımın saf karbondioksit atmosferinde farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu ile aktif karbonlar üretilmiştir. Çalışmalar sonucunda fiziksel aktivasyon ile istenilen özelliklere sahip aktif karbonların üretilmediği görülmüştür. Buna karşın $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile ticari aktif karbon özelliğinde yeni aktif karbonların üretilbildiği saptanmıştır [47].

Balcı ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada düşük maliyetli bir aktif karbon kullanılarak halk sağlığına karşı tehdit oluşturan fenolün sulardan uzaklaştırılması

amaçlanmıştır. Aktif karbon olarak *Eucalyptus camaldulensis* (ECAK) kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH, temas zamanı, sıcaklık, ECAK miktarı ve başlangıç fenol derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon üzerine pH'ın, ECAK miktarının ve başlangıç fenol derişiminin önemli derecede etki ettiği görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/L fenol için 20 °C'de, pH 5'te ve 1 gram ECAK miktarı ile 107,25 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur [48].

Bayrak'ın (2019) yapmış olduğu çalışmada çeşitli pekmezlerin içersindeki ağır metal derişimlerinin tespit edilmesi ve bu verilerin Türk Gıda Kodeksi TGK ile Dünya Sağlık Örgütü WHO'nun belirlemiş olduğu standartlar ile karşılaştırılarak sonuçların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Elma, armut, kuşburnu pekmezi; hurma ve ceviz karşımı bir pekmez, keçiboynuzu, üzüm, dut, karadut, şekerpancarı pekmezi; andız, keçiboynuzu, hurma, dut ve üzümünden oluşan karışım pekmezi numuneleri yaş yakma yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan pekmez örneklerinin Fe, Mn, Zn, Cu ve Pb gibi ağır metal içerikleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Deney sonuçları Türk Gıda Kodeksi ve Dünya Sağlık Örgütü ile karşılaştırılmış ve özellikle kurşunun sınır değerini aştığı bulunmuştur [49].

Berkdemir'in (2019) yaptığı bir çalışmada, eser düzeyde bulunan Cu(II) ve Pb(II)'nin sentezlenen aktif karbon kompoziti (AC@FexMnyOz) üzerinde ayırma ve zenginleştirilmesi için yeni bir dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Numunelerde bulunan Cu ve Pb tayini FAAS kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen aktif karbon kompoziti, taramalı elektron mikroskobu, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı, X-ışını kırınımı ve zeta potansiyel ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma verimi üzerinde pH, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süreleri, geri alma çözeltisi cinsi, derişimi ve hacmi, örnek çözeltisi hacmi, adsorban miktarı ve matriks etkisi gibi analitik parametrelerin etkisi araştırılmıştır. En uygun şartlarda Cu(II) ve Pb(II)'nin geri kazanma verimleri ≥ % 95 olarak elde edilmiştir. En uygun pH değeri 6, en uygun geri alma çözeltisi ise 3 mL 2 M HNO₃ olarak tespit edilmiştir. Metodun zenginleştirme faktörü ise 33,3 olarak elde edilmiştir. Bu zenginleştirme faktörü değeri dikkate alınarak, yöntemin LOD değerleri, Cu(II) için 0,46 µg L⁻¹ ve Pb(II) için 2,68 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem, su, çay ve liken numunelerinde eser düzeydeki Cu(II) ve Pb(II) tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır [50].

Yavuz'un (2017) yapmış olduğu çalışmada farklı örneklerdeki Pd, Rh, Be, Hg ve Cu eser elementlerinin vorteks yardımcı katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmeleri için yeni adsorbanlar sentez edilmiştir. Bu adsorbanlar, X-ışını kırınımı, SEM, FT-IR, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı ve zeta potansiyel ölçümleri kullanarak karakterize edilmiştir. İlk sentezlenen malzeme nano boyuttaki Mn_2O_3 olup, en uygun şartlarda hazırlanan katı faz ekstraksiyonu sonrası çözeltilerdeki Pd ve Rh tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. İkinci sentezlenen malzeme tannik asit tutturulmuş indirgenmiş grafen oksit olup, çeşitli numunelerdeki Be(II)'nin ayırma ve zenginleştirilme çalışmaları için adsorban olarak kullanılmıştır. Çözeltilerdeki Be tayini ise GFAAS ile yapılmıştır. Sentezlenen üçüncü malzeme manyetik grafen- $ZnFe_2O_4$ olup, Hg(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilme işlemlerinde adsorban olarak kullanılmıştır. Hg tayini soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dördüncü malzeme polidopamin kaplı manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri olup, Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon tekniğinde adsorban olarak kullanılmıştır. Çözeltilerdeki Cu tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yeni katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin doğruluğu için sertifikalı referans madde analizleri ve örneklerde geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen yöntemler ile kompleks matrisli çeşitli örneklerde Pd, Rh, Be, Hg ve Cu tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [51].

Francisco ve arkadaşlarının (2015) yapmış oldukları bir çalışmada farklı malzemelerle paketlenmiş alkolsüz içeceklerdeki metallerin Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ETAAS) tarafından belirlenmesi amaçlanmıştır. Yöntem, numune ortamında piroliz ve atomizasyon eğrilerinin oluşturulması ve kalibrasyon yaklaşımının değerlendirilmesiyle optimize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, metot doğruluğunun değerlendirilmesinde %92-104 aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir. Al, Cu, Cr, Fe ve Ni için miktar tayin limitleri sırasıyla 2,3; 0,93; 0,17; 0,90 ve 1,2 $\mu g L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, paketleme malzemesi ve tat vermek için kullanılan çeşniler, numunelerdeki her metalin konsantrasyonları üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Lezzetin veya ambalaj malzemesinin numunelerde Al ve Fe konsantrasyonlarını etkilemediği kanıtlanmıştır. Öte yandan, ambalaj malzemesi Cu, Cr ve Ni konsantrasyonu etkilediği ifade edilmiştir. Bu sonuçlar, %95 güven düzeyinde iki yönlü ANOVA değerlendirmesi uygulamasından elde edilen verilere dayandırılmıştır [52].

Brangaça ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Brezilya'daki marketlerden tedarik edilen meyve sularında (üzüm, şeftali, mango, çarkıfelek ve guava meyvesi) çeşitli

elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Kadmiyum, kurşun, bakır, çinko, alüminyum, demir, krom, manganez ve molibden için atomik absorpsiyon analizleri grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Düzeyler bakır için 0,02-0,08 mg L⁻¹, çinko için 0,05 ila 0,23 mg L⁻¹, alüminyum için 0,1 ila 0,4 mg L⁻¹ ve demir için 0,02 ila 0,45 mg L⁻¹ arasında değiştiği gösterilmiştir. Numunelerin hepsinde kadmiyum, kurşun ve krom seviyelerinin ya çok düşük ya da tespit edilemez seviyede olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre Brezilya marketlerinden toplanan meyve suyu numunelerindeki metal konsantrasyonlarının yerel mevzuatın belirlediği sınırların altında olduğu tespit edilmiştir [53].

Gomaa ve arkadaşlarının (2019) yapmış oldukları çalışmada; Mısır piyasasında bazı alkolsüz içeceklerin (aromalı yoğurttan üretilen içecekler ve meyve suyu) güvenliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu sebeple bahsedilen içecek türlerinde kurşun, bakır, nikel, kadmiyum, krom, manganez, demir miktarları tayin edilmiştir. İncelenen ağır metallerin analizi ICP-OES kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda, Mısır pazarında alkolsüz içecek örneklerinin çoğunlukla kurşun, kadmiyum ve krom kirliliğinden yoksun olduğu görülmüştür. Öte yandan, mevcut içecek örneklerinin sonuçları, meyve suyunda ve gazlı içeceklerde Mn hariç, demir ve nikelin Dünya Sağlık Örgütü ve Mısır Sağlık Bakanlığı'nın izin verdiği sınırların üzerindeki konsantrasyonlarda sunulduğunu göstermiştir. Cu konsantrasyonları ise izin verilen sınırların altında bulunmuştur [54].

2018 yılında yapılan bir çalışmada Portekiz'deki çeşitli marketlerden alınan 4 farklı markadan 21 meyve suyunda arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, mangan ve nikel konsantrasyonu tayin edilmiştir. Arsenik tayini, Hidrit Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile (HGAAS), Cd, Cr, Pb, Mn ve Ni tayini Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS) ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, WHO (Dünya Sağlık Örgütü), USEPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) tarafından belirlenen izin verilen seviyelerle, Portekiz yasalarıyla ve diğer ülkelerde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, on üç örnekte Ni ve yirmi bir numunenin hepsinde Mn'nin, Portekiz Mevzuatında belirtilen maksimum değerlerin üstünde olduğu gösterilmiştir [55].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar ve Malzemeler

3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Çalışmalarda metal tayinleri Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS kullanılarak yapıldı (Şekil 3.1). Aletsel parametreler katalogta verilen değerlere göre ayarlanıp; en yüksek analit sinyalinin elde edebilmek için alev başlığı yüksekliği ve alev bileşimi araştırıldı.



Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı

3.1.2. pH Metre

pH ölçümleri için, HANNA marka HI 2211 model dijital pH metre kullanıldı.

3.1.3. Cam Kolonlar ve Peristaltik Pompa

Metal iyonlarının ayrılması / önderiştirilmesi için 10,0 cm uzunluğunda ve iç çapı 0,8 cm olan cam kolon kullanıldı. Ayırma, sütunun üstünde 250 mL'lik bir hazneye ve sütunun altında bir musluğa sahiptir (Şekil 3.2).

Yapılan çalışmalarda ISMATEC REGLO peristaltik pompa kullanılmıştır.



Şekil 3.2.Cam kolon

3.2. Kimyasallar

Yapılan deneylerde 18,3 M Ω .cm ultra saf su kullanıldı.

3.2.1. Hidroklorik Asit Çözeltisi

% 37'lik (m/m), konsantrasyonu 1,19 g mL⁻¹ olan hidroklorik asit (HCl) çözeltisinden (Merck) 82,9 mL alınıp su ile son hacim 250 mL olacak şekilde 4 mol L⁻¹ HCl çözeltisi hazırlandı. 0,1 mol L⁻¹, 1,0 mol L⁻¹ ve 2,0 mol L⁻¹ 'lik HCl çözeltileri de 4 mol L⁻¹ HCl çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlandı.

3.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi

% 65'lik (m/m), konsantrasyonu 1,39 g mL⁻¹ olan nitrik asit (HNO₃) çözeltisinden (Merck) 69,7 mL alınıp su ile son hacim 250 mL olacak şekilde 4 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi hazırlandı. 1,0 mol L⁻¹ ve 2,0 mol L⁻¹ 'lik HNO₃ çözeltileri de 4 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlandı.

3.2.3. Hidrojen Peroksit Çözeltisi

% 30'luk (m/m), konsantrasyonu 1,11 g mL⁻¹ olan hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.4. Amonyak Çözeltisi

% 25'lik (m/m), konsantrasyonu 0,91 g mL⁻¹ olan amonyak (NH₃) çözeltisinden (Merck) 0,75 mL alınarak su ile son hacim 100 mL olacak şekilde 0,1 mol L⁻¹ NH₃ çözeltisi hazırlandı.

3.2.5. Standart Metal Çözeltileri

Bu çalışmada, kullanılan metallerin standart çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ konsantrasyona sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlandı.

3.3. Adsorbanların Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında Pb, Cu ve Ni zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere asma dalından üretilmiş aktif karbon (ACSV) kullanıldı.

3.3.1. ACSV Sentezi ve Karakterizasyonu

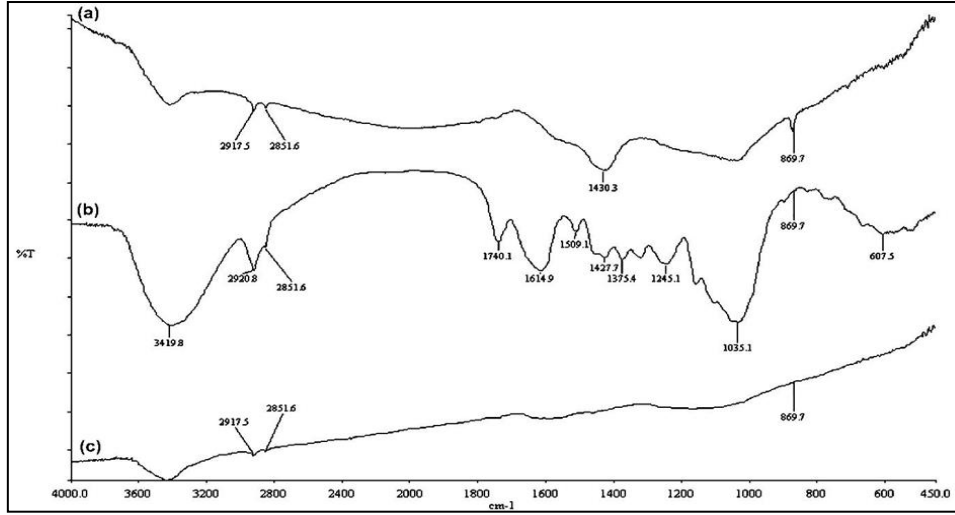
Aşağıda sentezi ve karakterizasyonu verilen aktif karbon Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mehmet ERDEM ve ekibi tarafından üretildi.

Yapılan çalışmada kurutulup toz haline getirilen asma dallarının, ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen ACSV kullanıldı. ACSV, ağırlık oranı 40 g / 30 g (asma dalı/ ZnCl₂) olan örneklerin çinko klorürle aktive edilmesi ve 700 °C’de pirolizi ile hazırlandı. Elde edilen aktif karbonun % 89,65 karbon içerdiği, 842 cm³ g⁻¹ toplam gözenek hacimli ve 1649 m² g⁻¹ BET yüzey alanlı olduğu ve pH_{pzc} değerinin 4,8 olduğu bildirildi. ACSV’nin yüzeyde adsorplama özelliğini tayin etmek amacıyla iyot sayısı 1276 mg g⁻¹ olarak belirlendi [56].

Laktanlar, karboksilik gruplar ve fenolik gruplar “asidik” olan yüzey oksitlerdir. Bu asidik gruplar değişik bazlar ile nötralize edilerek Boehm tarafından tespit edilmiştir. Bu titrasyon yöntemiyle asidik gruplar sırası ile 0,0484, 0,1082, 0,095 ve 0,02367 meq g⁻¹ olarak belirlendi. ACSV’ye Boehm titrasyonu uygulanarak ciddi oranda asidik yüzey fonksiyonel grupların var olduğu aynı araştırmacılar tarafından belirlendi. Bilhassa karboksilik grupların var olması, Boehm titrasyonu ile ulaşılan değerlerle de uyum sağlamaktadır.

Asıl haldeki ve işlem görmüş asma dalı örneklerinin içeriğindeki fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenebilmesi için, fonksiyonel grupların absorbans veya transmitans değerleri belirlendi.

ACSV FT-IR spektrumu Şekil 3.2’de, analiz sonuçları Tablo 3.1’de ve 700 °C ısıtılma işlemde SEM görüntüsü Şekil 3.3 te gösterildi.

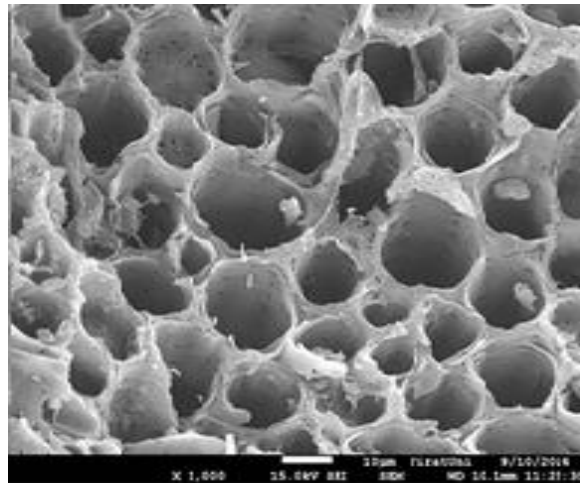


Şekil 3.3.ACVS FT-IR spektrumu

Şekil 3.3'te gösterilen ACVS'nin FT-IR spektrumunda a) 700 °C' de aktif karbon b) olgunlaşmamış asma dalı c) ZnCl₂ ile aktive edilen aktif karbon, her üç numunede de 3400 cm⁻¹'de meydana gelen pikler, O-H yapısının işareti olarak fenol, karboksilik grup ve alkolün varlığını göstermektedir. 2850cm⁻¹-2920 cm⁻¹arasında olan pikler C-H yapısını, 1740 cm⁻¹ arasındaki pikler de C=O yapısını, 1510 cm⁻¹ C-C, 1614 cm⁻¹ C=C yapısını göstermektedir. 600 cm⁻¹-870 cm⁻¹ ise iki bantta aromatik halka yapısının var olduğunu gösterir.

Tablo3.1.ACVS' nin elemental analiz sonuçları

C : 89,65	N: 1,58	H: 0,71	S: 0,062	O: 8,00
-----------	---------	---------	----------	---------



Şekil 3.4.ACVS' nin 700 °C ısıtılmasındaki SEM görüntüsü

Şekil 3.4' teki ACVS' nin SEM görüntüsünde bulunan boşluklar, kanallar ve büyük dış yüzey çatlakları, yüzey alanının geniş olması, gözenek büyüklüğünün yeterli olması, oldukça gözenekli bir yapısının olması iyi bir adsorpsiyon özelliğinin olacağını göstermektedir.

3.4.Örnek Temini ve Hazırlanması

3.4.1.Örneklerin Temini

Meyve suyu örnekleri Kırşehir ilindeki marketlerden temin edildi. Termomineral su örnekleri ise Kırşehir ilindeki çeşitli jeotermal su kaynaklardan temin edildi (Terme, Karakurt, Bulamaçlı ve Mahmutlu Kaplıcaları).

3.4.2. Termomineral Su Örneklerinin Analizi

Termomineral su örnekleri membran filtrelerden (Millipore, pore size 0,45 µm) geçirildi. Ölçülü kaplara uygun hacimde alınan su örneklerine belirlenen miktarda, çalışılacak pH değerini sağlayacak kadar tampon çözelti ve bilinen miktarda analit ilaveleri yapıp; elde edilen karışıma belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizler gerçekleştirildi.

3.4.3. Meyve Suyu Örneklerinin Analizi

Meyve suyu örneklerinin her birinden 30 mL alınarak vida kapaklı, basınca ve sıcaklığa dayanıklı PTFE (politetrafloretilen)'den imal edilmiş 6 adet 100 mL hacimli kaplara eşit hacimlerde (5 mL) konuldu. Üzerlerine 4mL derişik HNO₃ (65 %(m/m)) çözeltisi ve 1 mL derişik H₂O₂ (30 %(m/m)) çözeltisi eklendi. 30 dakika bekleme süresinin ardından mikrodalga sisteminde çözünürleştirme işlemine tabi tutuldu. Sonrasında PTFE kaplar oda sıcaklığına kadar soğutulup kapakları çeker ocak kabininde dikkatlice açıldı; numuneler 100 mL hacimli erlenlerde toplandı ve fazla asitleri uçuruldu. Kalıntıya 10 mL saf su ilave edilip süzme işlemi gerçekleştirildi. Süzme işleminin ardından 5 mL tampon çözelti eklenerek çalışma pH'sına 0,1 mol L⁻¹ NH₃ çözeltisiyle ayarlandı. Son hacmi saf suyla 50 mL'ye tamamlanan örneklere zenginleştirme prosedürü uygulandı.

3.5.SPE ile Zenginleştirme İşlemleri

Ayırma/zenginleştirme işlemlerinde kolon tekniği kullanıldı. Çalışmadaki en uygun koşulları belirlemek için; örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve konsantasyonu, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi ve analit iyonlarının

geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi araştırıldı. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla kontrol edildi ve yöntem gerçek örneklere uygulandı.

3.5.1. Kolonun Hazırlanması

Çalışmalarda iç çapı 0,8 cm olan, 10 cm uzunluğunda, musluklu, 250 mL hazneye sahip cam kolon kullanıldı. Aktif karbon (0,3-0,6 g), cam pamuğu yerleştirilen kolona konuldu. Dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenerek dağılması için kolonun üst kısmına da tıkaç görevinde bir cam pamuğu yerleştirildi (Şekil 3.5). Kolon her kullanımdan önce 2 mol L⁻¹ HCl ve 2 mol L⁻¹ HNO₃ asit çözeltileri ve saf su ile yıkandı, tampon çözelti ile çalışmaya en uygun pH değerine şartlandırıldı. Hazırlanan çözeltiler çalışmaya en uygun akış hızı ile kolondan geçirildi; kolon saf su yardımıyla yıkandıktan sonra kolonda tutulan analitler geri kazanma çözeltileri ile geri alınarak HR CS-FAAS cihazıyla tayin edildi.



Şekil 3.5. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

3.5.2. Model Çözelti pH'ının Etkisi

Farklı pH değerlerinde model çözeltiler hazırlanarak en uygun akış hızında kolondan geçirildi. Analit iyonlarının geri kazanma verimi yüzde olarak her bir pH değeri için tespit edilerek çözelti pH'ına karşı grafiğe yerleştirildi. % 95 ile % 105 arasında (kabul edilebilir geri kazanma verimleri) görülen pH değerleri en uygun pH değeri olarak kabul edildi.

3.5.3. Geri Alma Çözeltisinin Etkisi

Zenginleştirme prosedürlerinde adsorban aracılığıyla tutulanan alitlerin uygun bir çözücü kullanılarak geri alınması gerekmektedir. Her çözücünün analit ve adsorban üzerinde farklı etkisi olduğundan en iyi geri kazanma verimi için HCl, HNO₃, HClO₄ ve H₂SO₄ gibi inorganik asitler farklı hacim, karışım ve konsantrasyon oranlarında kullanılmaktadır. Çalışmada analitik değerlendirme yapabilmek için kabul edilebilir geri kazanma değerlerini (\geq %95) sağlayan geri alma çözeltileri kullanıldı.

3.5.4. Model Çözelti Akış Hızının Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanma verimlerini hesaplamak için, belirlenen en uygun pH değerlerine ayarlanan model çözeltiler, peristaltik pompa yardımı ile farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Akış hızına karşı geri kazanma verimi yüzde (%) olarak grafiğe geçirilerek, analitik değerlendirme yapabilmek için kabul edilebilir olan geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) sağlandığı akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlendi.

3.5.5. Örnek Hacminin Etkisi

Kullanılabilir en yüksek örnek çözelti hacminin tespit edilmesi amacıyla, analit miktarı aynı olan farklı hacimlerdeki uygun pH değerine ayarlı olan model çözeltiler en uygun akış hızıyla kolondan geçirildi. Analit iyonlarının geri kazanım işlemleri yapıldıktan sonra model çözeltinin hacmine karşı analit iyonlarının geri kazanım verimleri yüzde olarak grafiğe geçirilip, analit iyonlarının % 95 ve daha fazla geri kazanım verimine karşılık gelen model çözelti hacmi, kullanılacak en yüksek örnek hacmi kabul edildi. Kullanılacak maksimum örnek hacminin, en uygun geri kazanım çözeltisinin hacmine oranı zenginleştirme faktörü (ZF) olarak alındı.

3.5.6. Adsorban Miktarının Etkisi

Çalışma için hazırlanan model çözeltiler, farklı miktarda adsorban içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirildi. Adsorban miktarına karşılık olarak analit iyonlarının geri kazanım verimleri yüzde olarak grafiğe geçirilip en uygun adsorban miktarları belirlendi.

3.5.7. Diğer İyonların Etkisi

Model çözeltilere Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , K^+ vb. gibi çeşitli katyonlar farklı konsantrasyonlarda eklenerek analitin geri kazanma verimine diğer iyonların etkileri araştırıldı.



4. BULGULAR

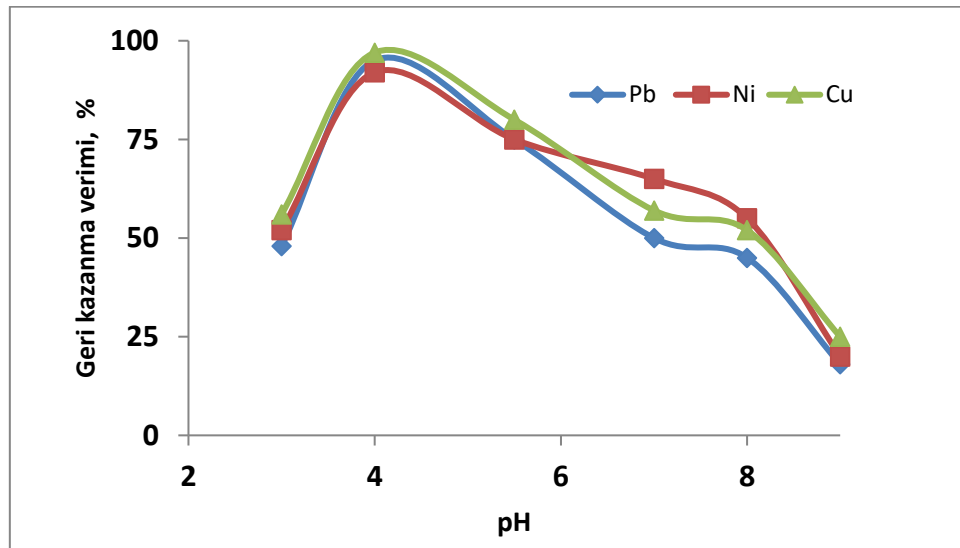
Analizler için kullanılan HR CS-FAAS cihazı için değişkenler Tablo4.1’de verildi.

Tablo 4.1. HR CS-FAAS cihazı için değişkenler

Parametreler	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
Dalga boyu, nm	217,00	324,754	232,00
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L h ⁻¹	0	0	0
Alev başlığı yüksekliği, mm	65	55	55
Değerlendirme pikselleri, pm	8	6	7
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli	Eş zamanlı ve sürekli	Eş zamanlı ve sürekli

4.1. Geri Kazanma Verimlerine pH’nın Etkisi

En uygun pH aralığını saptayabilmek için model çözeltiler (5 µg mL⁻¹, 50 mL Pb²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺) pH 2-8 aralığındaki değerlere uygun tampon çözeltiler kullanılarak hazırlandı. Devamında, aynı pH değerine kolonlar şartlandırıldıktan sonra peristaltik pompa yardımıyla model çözeltiler, akış hızı 4 mL min⁻¹ olacak şekilde kolondan geçirildi. Her bir pH değerinde elde edilen geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi grafiğe alındı (Şekil4.1).



Şekil 4.1. pH'nın geri kazanma verimi üzerine etkisi (%)

(Örnek hacmi: 50 mL, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ miktarı: 5 µg, eluent: 10 mL (4 mol L⁻¹ HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃(1/1: v/v)), numune akış hızı: 4 mL min⁻¹, adsorban miktarı: 300 mg)

Grafiğe göre en yüksek geri kazanma veriminin pH: 4' te olduğu tespit edildi ve sonraki çalışmalar bu pH' da çalışıldı.

4.2. Geri Kazanma Verimlerine Geri Alım Çözeltilerinin Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanma verimlerine geri alma çözeltisinin cinsi ve konsantrasyonun etkisini belirlemek amacıyla HCl ve HNO₃ çözeltilerinin farklı konsantrasyonları geri alma çözeltisi olarak denendi. Kullanılan her bir geri alım çözeltisinde elde edilen geri kazanma verimleri Tablo4.2' de verildi.

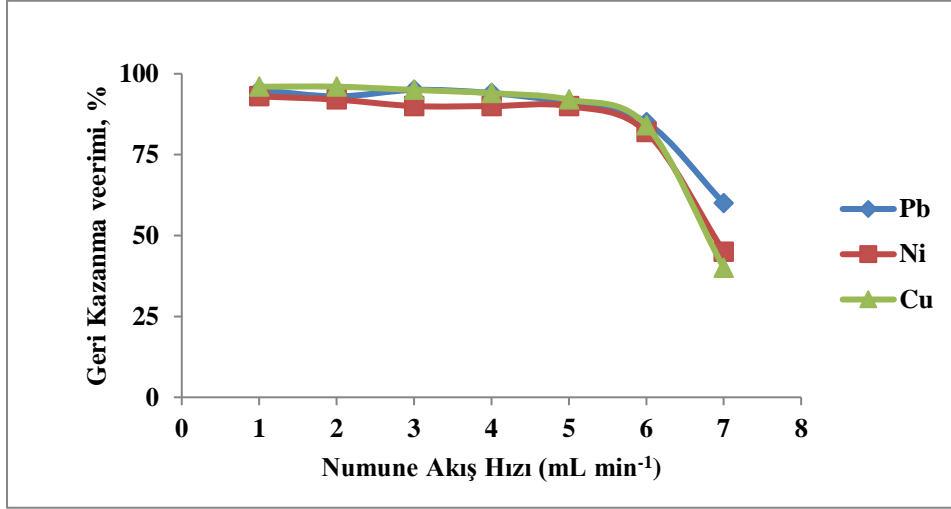
Geri alma çözeltileri	Pb²⁺ Geri kazanma verimi^a, %	Cu²⁺ Geri kazanma verimi^a, %	Ni²⁺ Geri kazanma verimi, %
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	90±2	90±2	88±3
2 mol L ⁻¹ HCl, 5mL	92±2	94±4	90±2
4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 5 mL	95±2	94±2	93±2
4 mol L ⁻¹ HCl, 4 mol L ⁻¹ HNO ₃ (1/1: v/v) 10mL	97±2	98±2	96±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	94±2	93±2	88±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	91±1	94±1	92±2

^aÜç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Tablodaki sonuçlara göre, 10mL(4 mol L⁻¹HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃(1/1: v/v)) çözelti karışımının analit iyonlarının geri kazanması için en uygun (Geri kazanma > %95) olduğu tespit edildi. En uygun geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 10mL (4 mol L⁻¹ HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃ (1/1: v/v)) çözeltisi kullanıldı.

4.3. Geri Kazanma Verimlerine Örnek Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi

Geri kazanma verimine numune akış hızının etkisi en uygun deney koşullarında incelendi. Model çözelti kolondan 1-7 mL min⁻¹ aralığındaki akış hızlarında, peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirildi. Geri kazanma verimi > %95 olarak en ideal akış hızı 4mLmin⁻¹ bulundu (Şekil 4.2). Bundan sonraki aşamalarda numune akış hızı 4 mL min⁻¹ olarak kullanıldı.

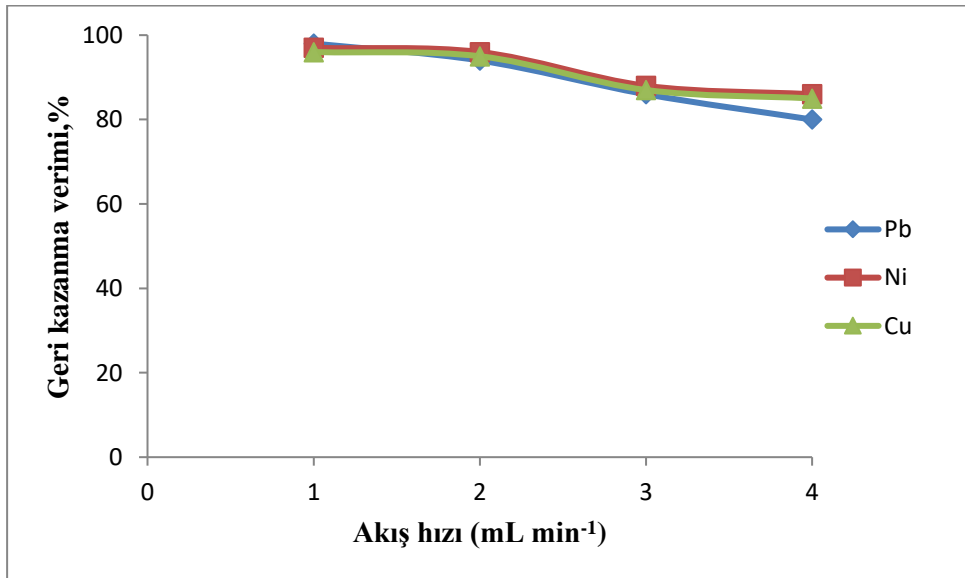


Şekil 4.2. Numune akış hızının geri kazanma verimi üzerine etkisi

(pH: 4, örnek hacmi: 50 mL, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ miktarı: 5 µg, eluent: 10 mL (4 mol L⁻¹HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃(1/1: v/v)) çözeltisi, numune akış hızı: 4 mL min⁻¹, adsorban miktarı: 300 mg)

4.4. Geri Kazanma Verimlerine Geri alma Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi

Geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelendi. Geri alma çözeltisi 1-4 mL min⁻¹'lık akış hızlarında, peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirildi ve en uygun geri alma çözeltisi akış hızının 2 mL min⁻¹'lık olmasına karar verildi. Daha yüksek akış hızlarında ise geri kazanma veriminde azalma olduğu görüldü (Şekil 4.3). Bundan sonraki deneylerde geri alma çözeltisi 2 mL min⁻¹ akış hızı kullanıldı.

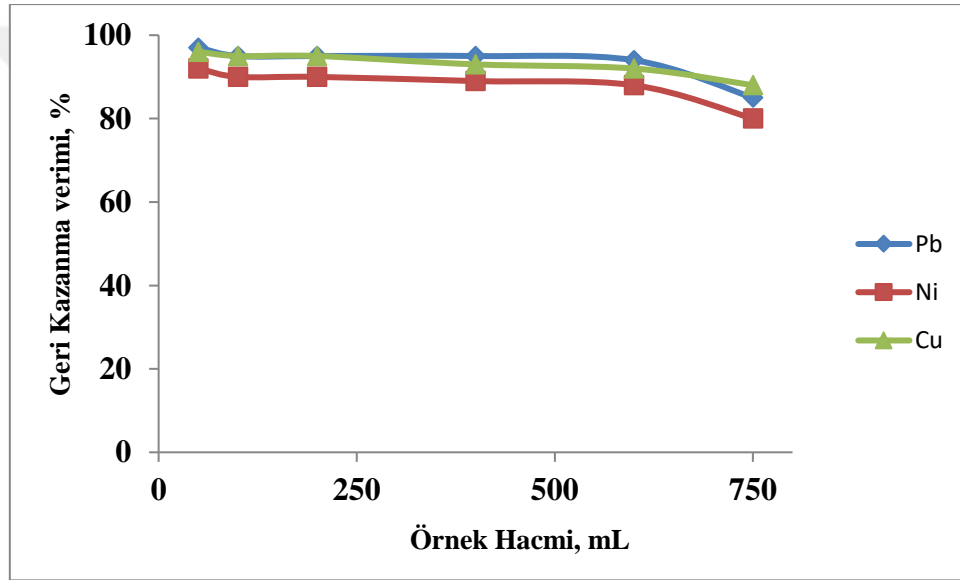


Şekil 4.3. Geri alma çözeltisinin akış hızının geri kazanma verimi üzerine etkisi

(pH: 4, örnek hacmi: 50 mL, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ miktarı: 5 µg, eluent: 10 mL (4 mol L⁻¹HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃ (1/1: v/v)) çözeltisi, numune akış hızı: 4 mL min⁻¹, Geri alma çözeltisinin akış hızı: 2 mL min⁻¹ adsorban miktarı: 300 mg)

4.4. Geri Kazanma Verimlerine Örnek Çözelti Hacminin Etkisi

Tayin edilecek element miktarı sabit tutulup örnek hacim artırılarak kullanılabilir en yüksek çözelti örnek hacminin saptanması amaçlayan çalışmalarda; sırasıyla 0,2; 0,1, 0,05; 0,025; 0,017 ve 0,013 µg mL⁻¹ analit iyonlarını içeren her bir konsantrasyona karşılık gelen 50, 100, 200, 400, 600 ve 750 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda kolonlardan geçirildi (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Örnek hacminin geri kazanma verimi üzerine etkisi

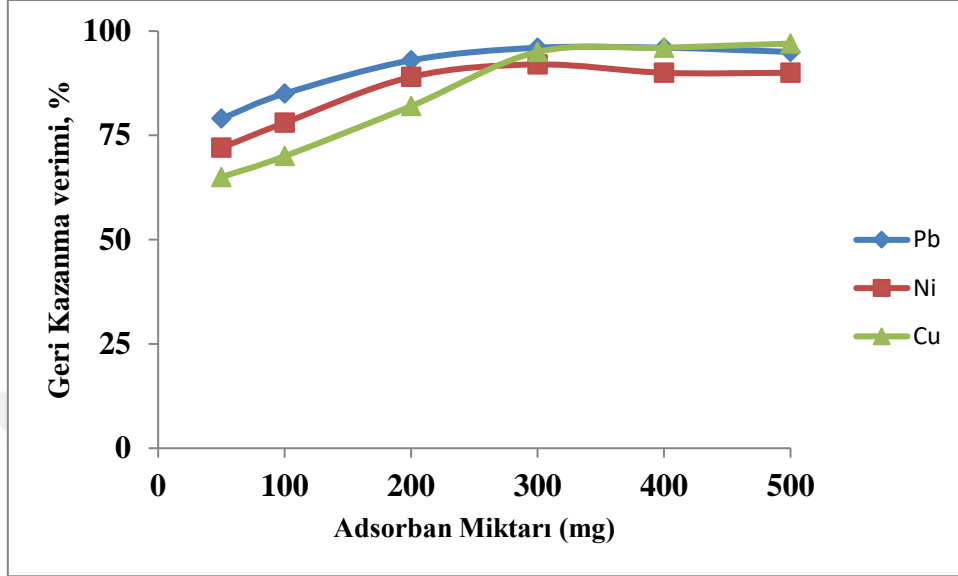
(pH:4, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ miktarı: 5 µg, eluent: 10 mL (4 mol L⁻¹HCl, 4 mol L⁻¹ HNO₃ (1/1: v/v)) çözeltisi, numune akış hızı: 4 mL min⁻¹, adsorban miktarı: 300 mg)

Deneyler sonucunda nicel olarak geri kazanma verimlerinin >%95 olduğu maksimum örnek hacimleri her bir analit iyonu için 600 mL olarak belirlendi. Kolonda tutulan analit iyonları en uygun geri alım çözeltisinin 10 mL'si ile geri alınıp zenginleştirme faktörü 60 olarak hesaplandı.

4.5. Geri Kazanma Verimlerine Adsorban Miktarı Etkisi

En uygun adsorban miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, hazırlanan model çözeltiler, farklı adsorban miktarları içeren kolonlarda en uygun şartlarda geçirildi. Kullanılan

adsorban miktarlarına karşılık elde edilen geri kazanma verimleri Şekil 4.5’ te gösterildi. Çalışmalar sonucunda en uygun adsorban miktarının 300 mg olarak belirlendi.



Şekil 4.5. Adsorban miktarının geri kazanma verimi üzerine etkisi

(pH:4, örnek hacmi: 50 mL, Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} miktarı: 5 μg , eluent: 10 mL (4 mol $L^{-1}HCl$, 4 mol $L^{-1}HNO_3$ (1/1: v/v)) çözeltisi, numune akış hızı: 4 mL min^{-1})

4.6. Geri Kazanma Verimlerine Diğer İyonların Etkisi (Girişim Etkisi)

Kimyasal analizlerde en önemli aşama analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmasının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} vb.) farklı konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle araştırıldı. Farklı konsantrasyonda yabancı iyonları içeren model çözeltiler kolondan geçirilerek analit iyonların geri kazanma verimleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’ te verildi.

Tablo 4.3. Geri kazanma verimlerine yabancı iyonların etkisi

İyonlar	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Pb ²⁺ Geri kazanma verimi (%) *	Cu ²⁺ Geri kazanma verimi (%) *	Ni ²⁺ Geri kazanma verimi (%) *
K ⁺	1000	100 ± 3	97±2	98 ± 2
Na ⁺	2000	95 ± 2	95±2	96 ± 2
Ca ²⁺	500	95 ± 2	96±1	101 ± 2
Mg ²⁺	200	98 ± 3	98±1	98 ± 2
Co ²⁺	25	98 ± 2	97±2	95 ± 2
Cd ²⁺	25	98 ± 2	96±2	96 ± 2
Cr ³⁺	25	96 ± 2	96±2	95 ± 2

*Üç tekrarlı analizin ortalaması± standart sapmasıdır.

Bu sonuçlardan katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak ACVS kullanılan çalışmada Cr³⁺, Cd²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının 25 mg L⁻¹'ye, Mg²⁺ iyonlarının 200 mg L⁻¹'ye, Ca²⁺ iyonları için 500 mg L⁻¹'yeve Na⁺ ve K⁺ iyonları için 2000 mg L⁻¹'ye kadar analit iyonlarının geri kazanma verimlerine anlamlı bir etkilerinin olmadığı belirlendi.

4.7. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi, Türkiye'de marketlerde satılan farklı markalardaki, meyve suları ve Kırşehir ilindeki termomineral sulardaki Pb, Ni ve Cu düzeylerinin belirlenmesi amacıyla uygulandı. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklerle ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınıandı (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlendi (Bağıl hata < %5).

Tablo 4.4. Meyve suyu örneklerindeki Pb, Cu ve Ni düzeyleri (meyve suyu örnekleri 30 mL)

Örnek	Pb			Cu			Ni		
	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$	Bağlı hata (%)	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$	Bağlı hata (%)	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$	Bağlı hata (%)
M1	0	70,5±2,1		0	130,1±3,5		0	ND ^b	-
	10,0	82,1±3,0	1,9	10,0	144,2±4,2	2,9	5,0	4,8±0,2	-4,0
M2	0	60,2±2,0		0	50,0±2,1		0	ND	-
	10,0	67,1±2,2	-4,4	10,0	57,4±2,3	-4,3	5,0	4,8±0,3	-4,0
M3	0	ND		0	70,2±3,2		0	ND	-
	5,0	4,79±0,5	-4,2	10,0	83,1±4,2	3,6	5,0	5,1±0,4	2,0
M4	0	ND		0	40,2±1,2		0	ND	-
	5,0	5,2±0,3	4,0	10,0	48,3±2,6	-3,8	5,0	4,9±0,5	-2,0
M5	0	ND		0	40,3±1,3		0	ND	-
	5,0	4,9±0,2	-2,8	10,0	52,0±1,9	3,4	5,0	5,2±0,5	4,0
M6	0	42,2±1,3		0	70,5±3,2		0	ND	-
	5,0	48,8±1,5	3,4	10,0	78,6±3,4	-2,4	5,0	4,76±0,04	-4,8
M7	0	180,5±5,1		0	30,4±1,1		0	ND	-
	10,0	189,1±6,2	-0,52	10,0	41,5±1,3	2,7	5,0	5,22±0,25	4,4
M8	0	110,0±3,1		0	ND		0	ND	-
	10,0	118,3±4,3	-1,41	5,0	4,85±0,32	-3,0	5,0	5,15±0,04	3,0
M10	0	130,0±4,0		0	ND		0	ND	-
	10,0	138,6±4,6	-1,0	5,0	4,8±0,2	-4	5,0	4,9±0,3	2,0
M11	0	50,0±1,8		0	ND		0	ND	-
	10,0	62,2±2,2	3,7	5,0	5,22±0,3	4,4	5,0	5,0±0,2	0
M12	0	100,4±3,6		0	40,1±2,1		0	ND	-
	10,0	108,6±4,1	-1,63	10,0	48,1±2,6	-3,9	5,0	4,78±0,34	-4,4
M13	0	233,3±8,2		0	50,2±2,8		0	ND	-
	20,0	255±9	0,7	10,0	59,1±3,1	-1,8	5,0	5,1±0,44	2,0
M15	0	270,0±8,7		0	120,1±3,4		0	ND	-
	20	305,6±9,6	1,86	10,0	127,6±4,2	-2,0	5,0	4,8±0,4	-4,0
M16	0	40,1±1,2		0	120,0±4,5		0	ND	-
	10	48,1±1,5	-3,9	10,0	132,5±5,1	1,9	5,0	4,9±0,5	-2,0
M17	0	ND		0	110,2±2,5		0	ND	-
	5,0	4,85±0,28	-3,0	10,0	122,2±3,7	-1,6	5,0	5,25±0,18	5,0

*95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$),

^bND: tayin sınırının altında

Tablo 4.5. Termomineral su örneklerinin analizi (Termomineral su örnekleri 200mL)									
Örnek	Pb			Cu			Ni		
	Eklenen µg L ⁻¹	Bulunan ^a µg L ⁻¹	Bağlı Hata %	Eklenen µg L ⁻¹	Bulunan ^a µg L ⁻¹	Bağlı hata%	Eklenen µg L ⁻¹	Bulunan ^a µg L ⁻¹	Bağlı Hata%
T1	0	ND ^b	-	0	280±11	-	0	ND	
	5,0	4,8±0,4	-4,0	20,0	295±14	-1,6	5,0	4,8±0,3	-4,0
T2	0	ND	-	0	330±15	-	0	ND	
	5,0	5,2±0,4	4,0	20,0	353±17	0,86	5,0	4,9±0,4	-2,0
T3	0	ND	-	0	380±19	-	0	ND	
	5,0	5,1±0,3	2,0	20,0	397±22	-0,75	5,0	5,2±0,3	4,0
T4	0	ND	-	0	400±25	-	0	ND	-
	5,0	4,8±0,2	-4,0	20,0	425±28	1,2	5,0	4,81±0,31	-3,8
T5	0	ND	-	0	450±32	-	0	ND	-
	5,0	5,2±0,3	4,0	20,0	476±34	1,3	5,0	5,2±0,3	4,0

^a95 % güven seviyesinde üç ölçüm ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$),

^bND: Tayin sınırının altında

4.8. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)

Belirlenen en ideal deney koşullarında; gözlenebilme sınırı (LOD), tekrarlı ölçümleri bağlı standart sapması (% RSD), tayin sınırı (LOQ), çalışma grafiğinin doğrusal olduğu aralık, kalibrasyon grafiğinin denklemi belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek numunelere bilinen miktarda analit eklenmesiyle gerçekleştirilen geri kazanım deneyleri yapılarak sınıanmıştır. Yöntemin kesinliğinde ise aynı konsantrasyon ve hacimde hazırlanan model çözeltiler kullanılarak; en uygun şartlarda zenginleştirmeye tabi tutulmuş, ortalama geri kazanma verimi (%) ve tekrar edilen ölçümlerin bağlı standart sapması (% RSD) bulunmuştur.

Yöntemin LOQ ve LOD değerleri, blank çözelti (N=15) ölçümlerinin standart sapma (σ) değerlerinin 3 ve 10 katı alınarak [$3\sigma/(m \times ZF)$] ve [$10\sigma/(m \times ZF)$] eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Buradaki m değeri; zenginleştirme olmadan standart çözeltiler için oluşturulan kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade eder. ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir.

ACVS içeren kolonda, kurşun, bakır ve nikel için yöntemin LOQ ve LOD değerleri sırasıyla LOQ: 1,2; 2,3 ve 0,93µg L⁻¹, LOD: 0,36; 0,69 ve 0,28 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü 60 olarak belirlendi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; Kırşehir ilindeki marketlerden alınan meyve sularında ve Kırşehir ilindeki kaynaklardan temin edilen termomineral su örneklerinde Pb, Cu, Ni tayini yapıldı. Numunelere kolon tekniğine dayalı katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Adsorban olarak asma dalından üretilen aktif karbon (ACVS) kullanıldı.

Zenginleştirme işlemlerinde kolon tekniği için örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin ve örnek çözeltisinin akış hızları, geri alma çözeltisinin cinsi ve konsantrasyonu, örnek çözeltisinin hacmi ve diğer iyonların etkisi gibi faktörler incelenerek Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının aktif karbon üzerinde en ideal tutunma ve geri alma şartları belirlendi. Belirlenen en uygun şartlarda, yöntemin tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlendi. Bilinen istatistik yöntemler kullanılarak yöntemin kesinliği, doğruluğu ve geçerliliği gösterildi.

Zenginleştirme işleminde geri kazanma verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri, zenginleştirilecek eser elementlerin bulunduğu çözeltilerin pH'ıdır. ACVS' nin kullanıldığı kolonda yapılan deneylerde Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (>%95) elde edildiği pH değeri 4,0 olarak belirlendi. Sonraki çalışmalar pH 4,0' te yapıldı.

Adsorpsiyon ile zenginleştirme yönteminde kabul edilebilir geri kazanma verimine etki gösteren iki olay vardır. Bunlardan biri zenginleştirilecek olan eser elementlerin kolonda tutunması, bir diğeri de kolonda tutunmuş olan eser elementin geri alınmasıdır. Bu işlemlerden biri bile istenilen düzeyde yapılamazsa, geri kazanma verimi kabul edilebilir değere ulaşmaz. Bu sebeple yapılan çalışmalarda bir yandan tutunma koşulları en uygun hale getirilirken diğeri yandan da geri alma şartları en uygun hale getirilmelidir. Daha önce yapılan zenginleştirme çalışmaları incelendiğinde geri alma çözeltisi olarak çoğunlukla asit, baz veya organik çözücülerden bazılarının kullanıldığı görüldü. Bu çalışmada kolonda tutunmuş olan elementleri geri kazanmak için bazı inorganik asitler ve belirli oranlarda karıştırılan çözeltiler denendi. Denenen inorganik asit ve asit çözeltilerinden yeteri kadar verim (> %95) alındığı için baz çözeltileri denenmedi. Kaldı ki yüksek pH değerlerinde metal iyonlarının hidroksitler halinde çökme eğilimleri olduğundan asidik şartlar daha çok tercih edilmektedir. Zenginleştirme faktörünün yüksek olabilmesi için geri alma çözeltisi küçük hacimlerde kullanılmalıdır. Bazı durumlarda ise geri alma çözeltisinin hacminin küçük olması, kolonda

tutunmuş olan elementlerin geri kazanılması için yeterli olmayabilir. Böyle durumlarda, kolonun yüksek asit veya baz konsantrasyonundan etkilenmemesi halinde, geri alma çözeltisinin konsantrasyonu artırılabilir. Bununla beraber, birden fazla analizin aynı geri alma çözeltisi kullanılarak yapıldığı çalışmalarda, çok küçük hacimdeki geri alma çözeltileri yeterli olmayabilir. Bahsedilen tüm ilkeler dikkate alınarak, ACVS kullanılarak hazırlanan kolonda yapılan çalışmalarda Pb, Cu ve Ni'in analitik amaçlı geri kazanımının yapılabildiği geri alma çözeltisi; 10 mL 4 mol L⁻¹ (HCl + HNO₃) çözeltisi olarak belirlendi. AAS tayinleri için örnek çözeltilerinin asidik olması uygun ortam hazırlamıştır. Tayin yapılırken ayrıca örneğin asitlik değerinin ayarlanmasına gerek kalmamaktadır.

Analit iyonlarının kolona tutunmasına etki gösteren bir diğer parametre ise örnek çözeltisinin akış hızıdır. Aynı zamanda bu parametre analitlerin sürüklenerek kolondan çıkışına ve adsorban üzerindeki temas süresine etki göstermektedir. Akış hızının uygun olmaması durumunda adsorban ve analit arasında yeterli etkileşim olmayacağından analit iyonları sürüklenerek kolondan atılacak ve yeterli miktarda geri kazanım elde edilemeyecektir. Geri alma çözeltisi ve örnek çözeltisinin tolere edilebilir en yüksek akış hızıyla kolondan geçirilmesi, zenginleştirme işlemleri yapılırken analiz süresini kısaltabilmek için tercih edilen bir durumdur. ACVS dolgulu kolondaki çalışmalara göre Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının analitik amaçlı geri kazanıldığı örnek çözeltisinin akış hızı 4 mL min⁻¹, geri alma çözeltisinin akış hızı ise 2 mL min⁻¹ olarak tespit edildi.

Örnek çözeltisi içinde zenginleştirilecek elementlerin her birinin konsantrasyonu çok düşük olduğundan, tayin yapabilmek için çok büyük hacimlerdeki örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekmektedir. Büyük hacimlerdeki çok seyreltik çözeltiler ile zenginleştirmenin yapılıp yapılamayacağını gözlemlemek için örnek hacminin geri kazanım verimine etkisi de incelendi. Bu amaç doğrultusunda model çözeltide elementlerin miktarı sabit tutulup çözelti hacmi artırıldı ve bu sayede gittikçe azalan konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. ACVS' nin kullanıldığı kolonda, belirlenen en ideal şartlarda yapılan çalışmalarda Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının analitik amaçlı geri kazanıldığı maksimum çözelti hacmi 600'er mL olarak tespit edildi.

Zenginleştirme faktörü, tespit edilen maksimum örnek çözelti hacminin geri alma çözelti hacmine bölünmesiyle elde edilir. Bu formüle göre; ACVS dolgulu kolonda Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının her birinin kuramsal zenginleştirme faktörleri 60 olarak tespit edildi.

Yöntem geliştirme çalışmalarında en uygun koşullar belirlenirken model çözeltiler kullanılmaktadır. Yani saf su içerisinde tayin elementi bulunmakta ve tayin elementi hazırlanan bu çözeltiden zenginleştirildikten sonra tayin edilmektedir. Ancak, hazırlanan gerçek örnek çözeltileri bu kadar saf değildir ve tayin elementini içeren örnek çözeltisinde çok sayıda ve/veya çok miktarda girişim yapabilecek başka maddeler de bulunabilir. Bu da, eser element tayinlerinde yöntemin doğruluğuna etki eder. Genellikle katı faz olarak kullanılan adsorbanların tayin elementini ortamda bulunan diğer elementlerden ayırarak onların girişim etkisini azaltması veya yok etmesi beklenir. Adsorbanlar bir elementi seçimli olarak tutuyorsa, o elementi ana bileşenlerden ayırarak onların girişim etkisini engeller. Şöyle ki, ortamda bulunan her bir element adsorbana farklı şartlarda (pH, akış hızı vb.) en yüksek verimle tutunur. Bu elementlerin kolondan geri alınma şartları da farklı olduğu için, en uygun şartlar sağlanarak seçimlilik sağlanabilir. Bu sonuçlardan katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak ACVS kullanılan çalışmada, Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının 25 mg L^{-1} , Mg^{2+} iyonlarının 200 mg L^{-1} , Ca^{2+} iyonları için 500 mg L^{-1} ve Na^+ iyonlarının 2000 mg L^{-1} ve K^+ iyonları için 1000 mg L^{-1} 'e kadar Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının geri kazanma değerlerine herhangi bir etkilerinin olmayacağı bulundu.

Analit geri kazanım veriminin üzerine adsorban miktarının etkisini araştırdığımız çalışmalarda ise ACVS'nin kullanıldığı kolonda belirlenen en ideal şartlarda adsorban miktarı 300 mg bulundu.

ACVS içeren kolonda, kurşun, bakır ve nikel için yöntemin LOQ ve LOD değerleri sırasıyla LOQ: 1,2; 2,3 ve $0,93 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, LOD: 0,36; 0,28 ve $0,69 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, olarak belirlendi.

Önerilen yöntemin analitik performans değerleri ve optimum koşulları Tablo 5.1'de, literatürdeki bazı analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması Tablo 5.2'de gösterildi.

	Pb ⁺²	Cu ⁺²	Ni ⁺²
Ph	4.0	4.0	4.0
Adsorban miktar (mg)	300	300	300
Eluent hacmi (4 mol L ⁻¹ HCl+HNO ₃) (mL)	10	10	10
Eluet akış hızı (mL min ⁻¹)	2	2	2
Örnek akış hızı (mL min ⁻¹)	4	4	4
Maksimum örnek hacmi (mL)	600	600	600
Zenginleştirme faktörü	60	60	60
Regresyon denklemi (mg L ⁻¹)	y = 0,12318x + 0,03087	y = 0,05115x + 0,01119	y = 0,02292x + 0,0057
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,9975	0,9985	0,9972
LOD (µg L ⁻¹)	0,36	0,28	0,69
LOQ (µg L ⁻¹)	1,2	2,3	0,93
RSD (%)	1,41	2,3	1,87

Element	Adsorban/Teknik	pH	Adsorban miktarı (g)	Zenginleştirme faktörü	LOD (µg L ⁻¹)	Kaynak
Pb-Cu	Amberlite XAD-1180/SPE	8	-	100	0,80-0,26	[59]
Pb-Cu-Ni	Sepabid SP207/SPE	6	0,5	33	0,55-0,18 -1,67	[60]
Pb-Cu	AC@Fe _x Mn _y O _z /SPE	6	0,05	33,3	2,68-0,46	[50]
Ni	Amberlit XAD-7/SPE	7	0,6	125	0,44	[61]
Pb-Cu-Ni	Silika jel /SPE	7	0,1	33	0,57-0,98- 1,67	[62]
Pb-Cu-Ni	ACVS/SPE	4	0,3	60	0,36 -0,28 - 0,69	Bu çalışma

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi, Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalardaki, meyve suları ve Kırşehir ilindeki termomineral sulardaki Pb, Ni ve Cu düzeylerinin belirlenmesi amacıyla uygulandı. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınıandı. (Tablo 4.4, 4.5). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlendi (Bağıl hata < %5).

Meyve sularında kurşun düzeyi 0,04-0,27 mg L⁻¹, bakır düzeyi 0,03-0,13 mg L⁻¹ arasında belirlenmiştir. Tüm meyve suyu numunelerindeki nikel düzeylerinin, cihazın tayin sınırının altında olduğu tespit edildi (<0.05 mg L⁻¹). Meyve sularında ortalama ağır metal konsantrasyonları Pb>Cu>Ni olarak tespit edildi. Meyve suyu örneklerinin ağır metal içeriklerinin Türk Gıda Kodeksi “Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri

Hakkındaki Tebliğ”de [15] yer alan maksimum limitten (Tablo 2.2) kurşun düzeylerinin yüksek olması nedeni ile tebliğe uymadığı, nikel ve bakır metal düzeylerinin ise müsaade edilen sınırların (Tablo 2.2) altında olduğu tespit edildi. Sık tüketilen besinlerde kurşun miktarının izin verilen maksimum limitin üzerinde olması, yavaş ve birikerek oluşan kurşun toksikasyonuna sebep olacağı için sağlık açısından büyük riskler taşıyabilmektedir.

EPA (Çevre Koruma Ajansı) verilerine göre [57,58] kurşun bakır ve nikel için yeraltı sularında maksimum müsaade edilen sınır değerleri sırayla $0,05 \text{ mg L}^{-1}$; $0,05 \text{ mg L}^{-1}$; 3 mg L^{-1} olarak belirlemiştir. Tablo 4.5 ‘te belirlediğimiz sonuçlara göre Pb ve Ni düzeyleri müsaade edilen değerlerin altında, Cu düzeyleri ise daha yüksek belirlendi. Bu sonuçlara göre termomineral suların içme amaçlı kullanılması sağlık açısından sakıncalı olabilecektir.

Öneriler;

- ✓ Geliştirilen bu yöntem, diğer çevre ve gıda örneklerindeki Pb, Cu ve Ni’in tayinine uygulanabilir.
- ✓ Aktif karbon, bu tez kapsamında olmayan elementler için de denenmelidir.
- ✓ Aktif karbon boyar madde ve diğer metallerin gideriminde kullanılabilir.
- ✓ Aktif karbonun yüzeyi modifiye edilebilir ve modifiye edilen adsorban olarak ilgili çalışmalar için denenebilir.
- ✓ Asma dalından üretilen aktif karbonun, ticari aktif karbon potansiyeli araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Yücecan, S. (1979). Hazır meyve sularının kaliteleri ve besin değerleri. *Gıda / The Journal of Food*, 4 (6). 213-221
- [2]. Akbay, Ö., Aktaş, E., Koç, A. (1999). Konsantre Meyve Suyu Talebinin “Tobit” Modeli İle Analizi. *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, 23, 493-499
- [3]. Caswell, H. (2009). The role of fruit juice in the diet: an overview. *British Nutrition Foundation Nutrition Bulletin*, 34, 273–288
- [4]. Türk Gıda Kodeksi. (2014). Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği. Resmi Gazete 29080, (TEBLİĞ NO: 2014/34).
- [5]. Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A., Pehlivan M. (2009). Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri. *Alınları*, 17 (B). 14-26
- [6]. Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68. 167–182. DOI: 10.1093/bmb/ldg032
- [7]. Özdemir, G. (2018). *Meyve Sularında Eser Element Konsantrasyonlarının Tayini*. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne
- [8]. Koç, G., Uzmay, A. (2015). Gıda Güvencesi Ve Gıda Güvenliği: Kavramsal Çerçeve, Gelişmeler ve Türkiye. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 21(1): 39-48
- [9]. İnsan Hakları Evrensel Beyannamesi. (1948, 10 Aralık). Resmi Gazete (Sayı:7217). Erişim adresi:
<https://www.tbmm.gov.tr/komisyon/insanhaklari/pdf01/203-208.pdf>
- [10]. United Nations, (UN) 1975. Report of the World Food Conference. New York. Erişim adresi:
http://ernaehrungsdenkwerkstatt.de/fileadmin/user_upload/EDWText/Abbildungen/Vorlesung_OLT/Surveillance_Nutrition_Resolution_1974_ICN_Infos.pdf
- [11]. FAO, (2003). Trade Reforms and Food Security. p.296. Rome
- [12]. Türk Gıda ve İçecek Sanayi Dernekleri Federasyonu, (TGDF). (2011). Çiftlikten Çatala Gıda Güvenliği. TGDF Yayınları, Ankara. Sayfa: 70
- [13]. Kıymaz, T., Şahinöz, A. (2010). Dünya ve Türkiye – Gıda Güvencesi Durumu. *Ekonomik Yaklaşım*, 21(76): 1-30
- [14]. Taştan, Ö. (2014). Berrak Meyve Suyu Üretiminde Durultma Ajanı Olarak Kitosan Kullanımının Meyve Suyu ve Konsantresinin Kalite Özelliklerine Etkilerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir

- [15]. Türk Gıda Kodeksi.(2002).Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. Resmi Gazete 24885, (Tebliğ No:2002/63).
- [16]. Özbek, D., Özbek, T. (2008). Jeotermal Kaynakların Sağlık ve Termal Turizme Entegrasyonu. Haber Bülteni. 99-113
- [17]. Bender, T., Karagülle, Z., Balint, G., Gutenbrunner, C., Balint, P., Sukenik, S.(2004). Hydrotherapy, Balneotherapy and Spa Treatment in Pain Management. *Rheumatology International Clinical and Experimental Investigations*, 25(3):220-4
- [18]. Verhagen, A., Ziemstra, S., Lambeck, J., Cardoso, J., Bie, R., Boers, M., Vet, H. (2006). Balneotherapy for Osteoarthritis. A Cochrane Review. *The Journal of Rheumatology*, 35(6):1118-23
- [19]. Satak, M. (2012). El Osteoartriti Hastalarında Balneolojik Yöntemlerden Peloidoterapi ve Termominerali Suyu İmmersiyonun Ağrı ve Fonksiyona Etkilerinin Karşılaştırılması. Uzmanlık Tezi. İstanbul Üniversitesi / İstanbul Tıp Fakültesi. İstanbul
- [20]. Duffus, J. (2002). Heavy Metals”A Meaningless Term?. *Pure Appl. Chem.*, 74 (5), 793–807.
- [21]. Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., (2003), Metallerin Çevresel Etkileri-1, *İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji Dergisi*, 136. 47-53.
- [22]. Bakar, C., Baba, A. (2009). Metaller Ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 162-185
- [23]. İstanbulluoğlu, H., Oğur, R., Tekbaş, Ö., Bakır, B.(2012). Süt ve Süt Ürünlerinde Ağır Metal Kirliliği. *Türkiye Klinikleri J Med Sci*, 33 (2). 410-9. doi: 10.5336/medsci.2012-29718
- [24]. Alkış, İ. (2011). Türk Şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara
- [25]. Vural, N. (2005). Toksikoloji. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları. No:73, 20-42
- [26]. Shorrocks, V.M. (1984). Copper and Human Health – A Review. *Copper Development Association*, 34

- [27]. Kabak, Y.B., Gülbahar, M.Y.(2013). Sıçanlarda deneysel bakır zehirlenmesinde karaciğer ve böbrek dokularında apoptozisin belirlenmesi. *Ankara Üniv Vet Fak Derg*, 60, 39-45.
- [28]. TMMOB. (2012). Nikel Raporu. Maden Mühendisleri Odası, Gurup Matbaacılık.1-52
- [29]. Barceloux, D. (1999). Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 239-258
- [30]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (ATSDR). (2012). *Toxicological Profile for Cadmium*. Atlanta, DC: U.S. Department of Healthand Human Sevices.
- [31]. Kalfa, O.M. (2009). Nano Boyutta Adsorban Madde İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara
- [32]. Duran, A. (2010). AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlelendirmesi. Doktora Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat
- [33]. Saatçı, A.D. (2011). Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul
- [34]. Nakashio, F. (1993). Recent Advances Separation of Metals by Liquit Surfactant Membrans. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26 (2), 123-133
- [35]. Sürme, Y. (2005). Sulu Ortamda bulunan kurşun iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesi ve ayrılması. Yüksek Lisans Tezi. Niğde Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Niğde
- [36]. Yavuz, O., Aksoy, A. (2006). Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, 20(3), 259-269
- [37]. Sönmez, S. (2010). Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Denizli
- [38]. Agilent Technologies, Agilent 7500 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Course Number: H8974A, Student Manual.
- [39]. Yıldız, S. (2014). Yukarı Fırat Havzasında Yetişen Kenger (*Gundelia Tournefortii* L.), Güllük (*Eremurus Spectabilis* M. Bieb.) ve Işkın (*Rheum Ribes*

- L.) Bitkilerindeki Polifenollerin ve Bazı Metallerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ
- [40]. Höl, A. (2005). İnorganik Arsenik Deriştirilmesi Ve Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi / Fen bilimleri Enstitüsü. Denizli
- [41]. Özcan, M. (2001). Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının İncelenmesi. Doktora tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul
- [42]. Orhan, R., Erdem, M. (2017). Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bil. Dergisi*, 29 (1). 319-324
- [43]. Belen, S. (2019). Çay Atığı Ve Kahve Telvesiyle Aktif Karbon Üretimi, Üretilen Adsorbentin Ağır Metal Adsorpsiyonu Proseslerinde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Fen bilimleri Enstitüsü. Sivas
- [44]. Demir, U., Elbinsoy, S. (2019). Aktif Karbon Üretiminde Yüksek Kükürtlü Kömürlerin Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*. 7-1, 45-51.
- [45]. Baytar, O. (2015). İğde Çekirdeği Ve Kayın Ağacından Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal Ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya
- [46]. Büyükkıdan, B. (2016). Bazı Bitkisel ve Endüstriyel Atıkların Karbonizasyon Yolu İle Aktif Karbon Eldesi ve Kurşun Adsorbsiyon Etkisinin İncelenmesi. *DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 37. 21-34
- [47]. Akçakal, Ö. (2017). Badem Kabuğu İle Kayısı Ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Lignoselülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ
- [48]. Balcı, B., Erkurt, F., Turan, E.U. (2017). Halk sağlığı için tehdit oluşturan fenolün sulardan düşük maliyetli bir aktif karbon ile giderimi. 2. Uluslararası Su Ve Sağlık Kongresi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 74(EK-1): 49 – 54
- [49]. Bayrak, K. (2018). Çeşitli Pekmezlerde Bulunan Ağır Metal Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun
- [50]. Berkdemir, V. (2019). Aktif Karbon @Fe_xMn_yO_z Kompoziti ile Eser Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu. Yüksek Lisan Tezi. Erciyes Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Kayseri

- [51]. Yavuz, E. (2017). Nano Metal Oksit Ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesinde Kullanılması. Doktor Tezi. Erciyes Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Kayseri
- [52]. Francisco, B.B.A., Brum, D.M., Casella, R.C. (2015). Determination of Metals in Soft Drink Packed Different Materials by ETAAS. *Food Chemistry*. 185, 488-494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem>.
- [53]. Bragança, V.L.C., Melnikov, P., Zanoni, L.Z. (2012). Trace Elements in Fruit Juices. *BiolTrace Elem Res*, 146. 256–261. DOI 10.1007/s12011-011-9247-y
- [54]. Gomaa N. Abdel-Rahman, Mohamed B.M. Ahmed,,Bassem A. Sabrya, Safaa S.M. Ali. (2019). Heavy metals content in some non-alcoholic beverages (carbonated drinks, flavored yogurt drinks, and juice drinks) of the Egyptian markets. *Toxicology Reports*, 6. 210-214
- [55]. Anastácioa, M., A.P., dosSantosa, M., Aschnerb, M., Mateusa, L. (2018). Determination of trace metals in fruit juices in the Portuguese market. *Toxicology Reports*, 5. 434-439
- [56]. Erdem, M.; Orhan, R.; Şahin, M.; Aydın, E.(2016), Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂ Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability. *Water, Air & Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-016-2929-5.
- [57]. General standards for discharge of environment pollutants: effluent.(1993).Gazette Notification of MoEF
- [58]. Indian standard drinking water - specification (First Revision) IS-10500. (1991). New Delhi, India: BIS
- [59]. Tuncay, A.F. (2012). Bakır, Kurşun ve Bizmut'un Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Kayseri
- [60]. Kırış, T. (2012). Bazı Eser Elementleri Katı-Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat
- [61]. Yalçın, H. (2010). Eser Miktarında Nikel Tayini İçin Yeni Katı Faz Ekstraksiyon Metodu. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ

[62]. Demirci, Z. (2016). Yeni Katı Fazların Sentezi ve Bazı Eser Elementlerin Ayırma, Zenginleştirme ve Türleştirilmesinde Kullanımı. Doktora Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Hilal Yıldız KARAKOÇ
Doğum Yeri	Elazığ
Doğum Tarihi	07.09.1994
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
E-Posta Adresi	hilalyildizkarakoc@hotmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Marmara Üniversitesi
Fakülte	Sağlık Bilimleri Fakültesi
Bölümü	Beslenme ve Diyetetik
Mezuniyet Yılı	2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Moleküler Tıp
Mezuniyet Tarihi	-

Ek 1; [2nd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials, (2019), Developing and Analytical Method Solid Phase Extraction for Determination of Copper, Lead and Nickel in Fruit Juice Samples. Nevşehir/ Kapadokya. 25 Haziran 2019], sunulmuştur.

DEVELOPING AN ANALYTICAL METHOD BASED SOLID PHASE EXTRACTION FOR DETERMINATION OF COPPER, LEAD AND NICKEL IN FRUIT JUICES SAMPLES

Hilal Yıldız Karakoç*¹, Harun Çiftçi², Çiğdem Er Çalışkan³

¹Kirsehir Ahi Evran University, Institute of Health Sciences, Department of Molecular Medicine, Kirsehir

²Kirsehir Ahi Evran University Faculty of Medicine, Department of Biochemistry, Kirsehir

³Kirsehir Ahi Evran University Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Kirsehir

Fruit juices are widely consumed as part of habitual diet [1]. Owing to heavy metal contamination of the environment, the analysis of trace elements in seasonal fruit samples as well as in their products has gained considerable attention [2]. The majority of heavy metals cause serious illnesses and even deaths by accumulate in living systems, when reach effective doses. For this reason, the determination of the metal content of fruit juice is very important for health [3].

A new solid phase extraction (SPE) method was developed for the determination of trace amount of copper, lead and nickel in fruit juices samples. In the study, a new activated carbon obtained from the vine shoots (ACVS) was used as adsorbents. The column technique has been applied in the separation and enrichment process. The experimental parameters that affected the extraction efficiency of the method such as pH, flow rate and volume of the sample solution, concentration and kind of eluent, amount of adsorbent, and effect of other ions were investigated and optimized. The adsorbed copper, lead and nickel ions on ACVS were eluted with 10 mL of (4 mol L⁻¹ (HCl+HNO₃) (1/1: v/v)) solutions and their concentrations were determined by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS). The optimum pH value for quantitative sorption of copper, lead and nickel ions were found 4.0. The developed method was successfully applied to some different brands fruit juices samples for separation and preconcentration of copper, lead and nickel ions.

References

- [1] V. L. C. Braganca, P. Melnikov, L. Z. Zandoni, *Biol Trace Elem Res.* **146(2)**, 256-261, (2012).
- [2] M. Anastácio et al., *Toxicology Reports*, **5**, 434-439, (2018).
- [3] H. Ciftci et al., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **94 (6)**, 579-593, (2014).

Ek 2 ;[2nd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials, (2019),Enrichment and Determination of Trace Pb, Ni and Cu in Thermomineral Waters by Using HR-CSFAAS. Nevşehir/ Kapadokya. 25 Haziran 2019], sunulmuştur.

ENRICHMENT AND DETERMINATION OF TRACE Pb, Ni AND Cu IN THERMOMINERAL WATERS BY USING HR- CSFAAS

Hilal Yıldız Karakoç^{*1}, Harun Çiftçi², Çiğdem Er Çalışkan³

¹Kirşehir Ahi Evran University, Institute of Health Sciences, Department of
Molecular Medicine, Kirşehir

²Kirşehir Ahi Evran University Faculty of Medicine, Department of Biochemistry, Kirşehir

³Kirşehir Ahi Evran University Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Kirşehir

Most heavy metals are unnecessary for life functions and all heavy metal above a given concentration can damage the human body [1]. Due to environmental pollution, heavy metals entering increasing amounts of lakes, oceans and soil bring serious risks to humanity [2]. Therefore, it is necessary and important to develop new and sensitive methods for the determination of the heavy metal content of environmental, biological and food samples [3,4].

In the present work a simple, rapid and inexpensive solid phase extraction was developed for the simultaneous separation and enrichment of Pb, Ni and Cu from thermo mineral water samples prior to their determination by FAAS.

The adsorption of Pb, Ni and Cu ions from aqueous solutions on activated carbon obtained from the vine shoots (ACVS) and their concentrations were determined by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS). The crucial factors affecting the efficiency of the developed method such as pH of sample solution, volume, and concentration of eluent, flow rate of sample solution, sample and solution volume, amount of adsorbent, matrix effects were optimized. The detection limits of the developed method were 0.36, 0.69 and 0.28 $\mu\text{g L}^{-1}$ (250 mL of samples), for Pb, Ni and Cu respectively. The developed method has good reproducibility, accuracy, low detection limit. The developed solid-phase extraction method was successfully applied for the determination of Pb, Ni and Cu in thermo mineral water samples. The accuracy of the method was checked by determining the percent relative error of spiked real samples.

REFERENCES

- [1] Y. Banderli Cihan, S. Sozen, S. Ozturk Yildirim, *Biol. Trace Elem. Res.*, **144** 360-379, (2011).
- [2] G. Zheng, H. Zhong, Z. Guo, Z. Wu, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhou, Z. Zuo, *Biol. Trace Elem. Res.*, **160**, 437-444, (2014).
- [3] S. Baytak, A.R. Turker, *J. Hazard. Mater.* **B129**, 130-136, (2006).
- [4] H. Ciftci, H. Yalcin, E. Eren, A. Olcucu, M. Sekerci, *Desalination* **256**, 48-53, (2010).

Ek 3;

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete' de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, intihal yazılım programı kullanılarak Sağlık Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

