



**BURSA İLİ SAHİL BÖLGELERİNDE METAL
DÜZEYLERİNİN İZLENMESİ**

Murat UYGUN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BURSA İLİ SAHİL BÖLGELERİNDE METAL DÜZEYLERİNİN İZLENMESİ

Murat UYGUN

Prof. Dr. Belgin İZGİ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Murat UYGUN tarafından hazırlanan "BURSA İLİ SAHİL BÖLGELERİNDE METAL DÜZEYLERİNİN İZLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Belgin İZGİ

Başkan : Prof. Dr. Belgin İZGİ
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
12/07/2019

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/07/2019

Murat UYGUN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BURSA İLİ SAHİL BÖLGELERİNDE METAL DÜZEYLERİNİN İZLENMESİ

Murat UYGUN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Belgin İZGİ

Bursa, Marmara Bölgesi'nin sanayi, tarım ve ekonomik açıdan gelişmiş olan bir şehridir. Bölgede yapılan deniz taşımacılığı ve artan nüfusun yaratabileceği çevresel deniz kirliliğinin izlenmesi önem arz etmektedir. "Bursa ili sahil bölgelerinde metal düzeylerinin izlenmesi" 2017 yılının Temmuz ile Aralık aylarını kapsayan 6 aylık periyotta seçilen kıyı şeridindeki 7 bölgeden toplamda alınan 42 deniz suyu örneği üzerinden planlanmıştır.

Deniz suyunda metal iyonlarının eser düzeyde bulunması ve çeşitli girişim etkileri tayin edilebilirliğini zorlaştırmaktadır. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAAS) ile eser düzeyde bulunan metal analizlerinde, birlikte çöktürme, adsorpsiyon, katı faz ekstraksiyon (SPE), iyon değiştirme gibi çeşitli zenginleştirme teknikleri uygulanmasını gerektirmektedir. Bu açıdan bakıldığında, Bursa İli Sahil Bölgesinden alınan deniz suyu örneklerinde; kadmiyum, krom, bakır, nikel, kurşun ve çinko metallerinin eş zamanlı olarak tayin edilmesi için metal şelatlaştırıcı olarak 8-hidroksi kinolin kullanılarak aktif karbon dolgulu kolonda zenginleştirme sonrası belirtilen metaller için metot geliştirilmiştir.

Geliştirilen metot için geçerli kılma çalışmaları, sentetik deniz suyuna (ASTM D1141-98) 1 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn ilave edilerek yüzde geri kazanım verimleri ile incelenmiştir. Ayrıca metot ticari olarak mevcut olan QC-3163 numaralı sertifikalı referans malzeme yardımıyla da test edilmiştir. Bursa ili sahil bölgelerinden alınan deniz suyu örneklerinde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal derişimleri tespit limitinin (<LOD) ve yasal mevzuat değerlerinin altında tespit edilmiştir. 6 aylık zamana bağlı olarak gerçekleştirilen analizlerde deniz suyuna ait fiziksel özellikler yerinde belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deniz suyu, Bursa, Metal, AAAS, Aktif karbon, 8-HQ
2019, ix + 63 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

MONITORING OF METAL LEVELS IN COASTAL REGION OF BURSA

Murat UYGUN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Belgin İZGİ

Bursa is an industrial, agricultural and economically developed city of the Marmara region. It is important to monitor environmental sea pollution that may be caused by maritime transport and the increasing population. Metal monitoring of metal levels in the coastal areas of the Bursa was planned over 42 seawater samples taken from 7 regions of the selected coastline in the 6-month period covering July and December 2017.

The traceability of metal ions in seawater makes it difficult to detect because of various interference effects. In the trace metal analysis with Flame Atomic Absorption Spectrometer (AAAS), various enrichment techniques such as co-precipitation, adsorption, solid phase extraction (SPE) and ion exchange are required. In this respect, seawater samples were taken from the coastal region of Bursa; for the simultaneous determination of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc metals, 8-hydroxyquinoline was used as the metal chelating agent and the method for the mentioned metals after enrichment in the activated carbon filled column was developed.

The validation studies for the developed method were investigated with percent recovery yields by adding 1 mg / L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn to synthetic seawater (ASTM D1141-98). The method was also tested with the help of the commercially available reference material QC-3163. Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn metal concentrations in seawater samples taken from coastal regions of Bursa were determined below the limit of determination (<LOD) and legal values. The physical properties of seawater were determined on the spot in the analyses carried out over a period of 6 months.

Key words: Seawater, Bursa, metal, AAAS, activated carbon, 8-HQ
2019, ix + 63 pages.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenim süresince her zaman yardımını ve desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarımnda her türlü olanağı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Belgin İZGİ' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında deniz suyu örneklerinin toplanması için teknik destek veren Bursa Büyükşehir Belediyesi Sahil Hizmetleri Birimine, sahil ekiplerine ve Biyolog Uğur SEVİNÇ' e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımndaki desteklerinden ve yardımlarından dolayı Yetişen YETİŞEN' e, Erdem ARAZ' a ve desteğini esirgemeyen yanımda olan tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın tüm aşamalarında hep yanımda olan maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdikleri anlayıştan dolayı annem Zeynep UYGUN ve babam Nuri UYGUN' a teşekkür ederim.

Murat UYGUN
12/07/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Deniz Suyunun Özellikleri ve Yapısı.....	2
2.2. Marmara Denizi ve Bursa İli Kıyı Şeridi.....	4
2.3. Denizlerde Metal Kirliliği ve Etkileri.....	4
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	10
2.5. AAS' de Girişimler.....	11
2.6. Kalibrasyon metotları.....	11
2.7. Sonuçların Değerlendirilmesinde Kullanılan Terimler.....	12
2.8. Deniz Suyu Analizinde Zenginleştirme Teknikleri.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar.....	20
3.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	20
3.1.1.2. Ultrasonik Banyo.....	20
3.1.1.3. Analitik Teraziler.....	21
3.1.1.4. Etüv.....	21
3.1.1.5. Otomatik Pipetler.....	21
3.1.1.6. Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı.....	21
3.1.1.7. pH Metreler.....	21
3.1.1.8. Peristaltik Pompa.....	21
3.1.2. Kimyasal Maddeler ve Stok çözeltiler.....	22
3.1.2.1. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları.....	22
3.1.2.2. Kalibrasyon Çözeltileri.....	24
3.2. Deneyin Yapılışı ve Ölçüm Sistemi.....	24
3.2.1. Deniz Suyu Örnekleri Toplama Bölgelerinin Belirlenmesi.....	24
3.2.2. Örneklerin Toplanması ve Saklanması.....	25
3.2.3. Deniz Suyu Örneklerinde Fiziksel Ölçümlerin Yapılması.....	27
3.2.4. Sentetik Deniz Suyu Çözeltisinin Hazırlanması.....	27
3.2.5. Deney Düzenegi ve Kolonun Hazırlanması.....	27
3.2.6. Aktif Karbonun Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi (Aktiflendirilmesi).....	29
3.2.7. Aktif Karbon Kolonunun Deniz Suyu Çalışması için Optimizasyonu.....	29
3.2.8. Deniz Suyu Örneklerinde Belirlenen Analitik Değişkenlerin Uygulanması.....	31
4. BULGULAR.....	32
4.1. Deniz Suyu Örneklerinde Fiziksel Ölçümler.....	32
4.2. pH Etkisi, Kompleksleştirici Yüzdesi ve Kompleksleştirici Hacmi.....	35
4.1.2. Elüsyon Çözeltisi Derişimi.....	41
4.1.3. Numune ve Elüent Akış Hızı.....	42
4.1.4. Elüent Hacmi.....	44
4.1.5. Kompleksleşme süresi.....	45

4.1.6. Kolon Dolgu Miktarı.....	46
4.1.7. Numune Hacmi	48
4.2. Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) ile Metot Geçerli Kılma	49
4.3. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanması	52
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	55
EKLER.....	59
EK 1 İşbirliği Protokolü	60
EK 2 “Olur“ destek yazısı	62
ÖZGEÇMİŞ	63



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
APDC	Amonyum pirolidinditiyokarbamat
Cu	Bakır
Bi	Bizmut
H ₃ BO ₃	Borik asit
Zn	Çinko
Fe	Demir
H	Hidrojen
Cd	Kadmiyum
Ca	Kalsiyum
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
SPE	Katı faz ekstraksiyon
Cl	Klor
Co	Kobalt
Cr	Krom
DDTC	Dietilditiyokarbamat
Pb	Kurşun
Mg	Magnezyum
MgCl ₂	Magnezyum klorür
Mn	Mangan
Ni	Nikel
HNO ₃	Nitrik Asit
O	Oksijen
C18	Oktildesilsilan
K	Potasyum
KBr	Potasyum Bromür
KCl	Potasyum Klorür
⁰ C	Santigrat derece
Na	Sodyum
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
Na-DDTC	Sodyum dietil ditiyokarbamat
NaF	Sodyum florür
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
Sr	Stronsiyum
SrCl ₂	Stronsiyum klorür
H ₂ O	Su
SO ₄	Sülfat
8-HQ	8-hidroksikinolin

Kısaltmalar	Açıklama
A	Absorbans
AAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
AFS	Atomik floresans spektrometresi
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
BSS	Bağıl Standart Sapma
GAAAS	Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
dk	Dakika
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SPE	Katı faz ekstraksiyon
R ²	Korelasyon Katsayısı
g	Gram
g/cm ³	Gram/Santimetreküp
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi
Kg	Kilogram
km	Kilometre
R ²	Korelasyon katsayısı
L	Litre
m	Metre
µg	Mikrogram
µg/L	Mikrogram/litre
µg/dL	Mikrogram/desilitre
µL	Mikrolitre
µs	Mikrosiemens
mg	Miligram
mg/L	Miligram/litre
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir kısım
M	Molarite
ng	Nanogram
ng/kg	Nanogram/kilogram
ng/mL	Nanogram/mililitre
PE	Polietilen
cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
SRM	Sertifikalı referans madde
s	Standart sapma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
LQO	Tayin limiti
LOD	Tespit limiti
TDS	Toplam çözünmüş katı madde
TS	Türk Standartı
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
ISO	Uluslararası Standart Organizasyonu
% RSD	Yüzde Bağıl Standart Sapma
XRF	X-ışını floresans spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Su molekülü	2
Şekil 2.2. Metallerin vücuda giriş, dağılım, metabolizma ve atılım yolları.....	7
Şekil 2.3. Ağır metallerin doğaya yayınımları	8
Şekil 2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) cihazının temel bileşenleri.....	10
Şekil 2.5. (a) Kalibrasyon eğrisi (b) Standart katmalı kalibrasyon eğrisi	12
Şekil 2.6. Gauss eğrisi dağılımı	13
Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazı	20
Şekil 3.2. Bursa ili kıyı şeridi alt bölgeler haritası.....	25
Şekil 3.3. Numune alma aparatı kullanımı.....	25
Şekil 3.4. Deniz suyu sıcaklık ve pH ölçümü	26
Şekil 3.5. Deniz suyu örneklerinin laboratuvar ortamında filtre edilmesi	26
Şekil 3.6. Deney düzeneği.....	28
Şekil 3.7. Aktif karbon dolgulu kolon.....	28
Şekil 4.1. Kadmiyum için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	36
Şekil 4.2. Krom için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	37
Şekil 4.3. Bakır için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	37
Şekil 4.4. Nikel için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	38
Şekil 4.5. Kurşun için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	38
Şekil 4.6. Çinko için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	39
Şekil 4.7. pH 8,00'de, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	40
Şekil 4.8. pH 9,00'da, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi.....	40
Şekil 4.9. Elüsyon çözeltisi derişimi geri kazanım değeri	42
Şekil 4.10. Numune akış hızı geri kazanım değeri.....	43
Şekil 4.11. Elüent akış hızı geri kazanım değeri.....	43
Şekil 4.12. Elüent hacmi geri kazanım değeri.....	45
Şekil 4.13. Kompleksleşme süresi geri kazanım değeri.....	46
Şekil 4.14. Aktif karbon dolgusu geri kazanım değeri.....	47
Şekil 4.15. Numune hacmi geri kazanım değeri	49
Şekil 4.16. SRM QC3163 analiz sertifikası	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Temiz deniz suyundaki ağır metal derişimleri.....	9
Çizelge 2.2. Su kirliliği kontrol yönetmeliği deniz suyu genel kalite kriterleri.....	9
Çizelge 2.3. AAS için kullanılan alev tipleri	10
Çizelge 3.1. pH 2,00 - 12,00 arasındaki tampon çözeltilerin hazırlanması	23
Çizelge 3.2. Deniz suyu numune alma bölgeleri ve koordinatları	24
Çizelge 3.3. Sentetik deniz suyu hazırlanması.....	27
Çizelge 3.4. AAAS çalışma şartları	30
Çizelge 3.5. Metot için belirlenen analitik değişkenler.....	31
Çizelge 4.2. Ağustos ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri.....	33
Çizelge 4.3. Eylül ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri	33
Çizelge 4.4. Ekim ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri	34
Çizelge 4.7. pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi için incelenen analitik değişkenler	36
Çizelge 4.8. Elüsyon çözeltisi derişimi için incelenen analitik değişkenler	41
Çizelge 4.9. Numune ve elüent akış hızı için incelenen analitik değişkenler	42
Çizelge 4.12. Kolon dolgu miktarı için incelenen analitik değişkenler	47
Çizelge 4.13. Numune hacmi için incelenen analitik değişkenler	48
Çizelge 4.15. Standart kalibrasyonla ve aktif karbon kolon sonrası kalibrasyon ile hesaplanan değerler ve t-testi sonuçları	51
Çizelge 4.16. Doğrusal aralık, R ² değerleri, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) değerleri.....	52
Çizelge 4.17. Geliştirilen metodun literatür ile karşılaştırılması	53

1. GİRİŞ

Ülkemizde sanayileşme ile birlikte artan nüfusa bağlı olarak çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel ve zirai ürünlerin atıkları ve kentsel atıklardan kaynaklanan önemli miktarda ağır metal dolaylı yollarla denizlere ulaşmaktadır. Çevre kirliliğinin bir parçası olan su kirliliği ve buna bağlı olarak da deniz kirliliğini etkilemektedir. Deniz suyunda eser miktarda bulunan metal seviyelerinin araştırılması hem ekosistem hem de insan sağlığı açısından önemlidir (Varol 2012).

Deniz suyunda yüksek tuz içeriğinden gelen girişim problemleri sebebiyle ağır metallerin AAAS ile tayin edilmesi zordur. Bu yüzden deniz suyu örneklerinde uygun ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır (Urucu 2010).

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile numune analizlerinde girişim etkileri Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GAAAS)'nde olduğu kadar fazla değildir. Bu nedenle örnek hazırlama ile zenginleştirilmiş numunelerin analizi için daha pratiktir. GFAAS tekniğinde ise zenginleştirme sonrasında tuz içeriği de artacağından grafit küvet içerisinde alt katmanlarda birikim nedeniyle zemin girişimlerinin artması söz konusudur. Fırın programlanmasında bu sorunların giderilmesi uzun zaman almaktadır. Zenginleştirme sonrasında AAAS ile metal tayinlerinin yapılması daha hızlı ve güvenilir olmaktadır (İzgi 2001).

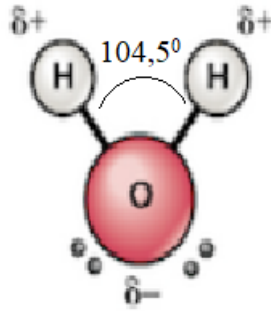
Bu çalışmada, Bursa ili sahil bölgelerini temsil edecek şekilde örnek alma noktaları belirlenerek, aylık olarak, belirli derinlikten alınan deniz suyu örneklerinde krom, bakır, nikel, kurşun ve çinko metallerinin izlenmesi amaçlanmaktadır. Elde edilen veriler, su kirliliği kontrol yönetmeliğinde belirtilen deniz suyunun genel kalite kriterlerine (bkz. Çizelge 2.2) göre karşılaştırılarak incelenen sahil bölgelerinde metal kirliliği açısından bilgi sağlanması amaçlanmaktadır.

Ayrıca çalışma, Bursa Uludağ Üniversitesi ile Bursa Büyükşehir Belediyesi arasında imzalanan “Çevrenin Korunması, Çevre Bilincinin Geliştirilmesi, Çevre Sorunlarının Çözümüne Katkı Sağlanması İşbirliği Protokolü” kapsamında desteklenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Deniz Suyunun Özellikleri ve Yapısı

Suyun molekül yapısı düzgün dörtyüzlü şeklindedir. Bu geometrik şekilde ortada oksijen atomu ve birbirlerine komşu olmayan oksijene bağlanmış iki hidrojen atomu yanında oksijen atomu üzerinde ortaklanmamış iki adet elektron çiftleri bulunmaktadır. Konumlanmaları ve sterik etkileri nedeniyle hidrojen atomları oksijen atomuna 104,5 derecelik bir bağ açısı (Şekil 1.1) yapmaktadır. Su molekülü dört yüzlü molekül yapısı özelliği taşımaktadır. Su molekülünün elektron dağılımı homojen olmadığından, oksijen atomunun elektron çekici özelliği nedeniyle hidrojen atomuna göre daha negatif olması ve elektron yoğunluğunun oksijen yönünde artmasına sebeptir. Bu da kısmi negatif ve kısmi pozitif uçları oluşturarak, su molekülünün yüksek polariteye sahip olmasına neden olmaktadır. Su molekülleri ayrıca oksijen üzerindeki elektron yükü sebebiyle diğer moleküldeki hidrojen atomu ile de hidrojen bağı oluşturur (Petrucci ve ark. 2002).



Şekil 2.1. Su molekülü

Dünyadaki su miktarı, % 97 oranında tuzlu su ve % 3 oranındaki tatlı su kaynaklarından oluşmaktadır. Bu nedenle tuzlu su kaynaklarının insan ve çevre üzerindeki etkileri önemlidir. Deniz suyunun özellikleri incelendiğinde; bölgesel ve jeolojik yapı ve fiziksel değişimlere göre çeşitlilik göstermektedir. Sıcaklık parametresi; 0-10 m derinlikte yüksek olup 10-100 m' de dikey yönde azalırken, 100 m' nin altında düşmektedir. Deniz suyu sıcaklığı, ortamdaki canlı organizmalar ve biyolojik değişimlerin incelenmesinde önemlidir.

Deniz suyunun pH' sı 8,1–8,7 arasında değişmektedir. Derinlik artması ile pH değeri düşer. Deniz suyunda oluşan kimyasal dengelere; silikat, amonyum, fosfat, borat iyonları etki etmektedir. Deniz suyunda en çok bulunan iyonlar Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ve K^+ dur. Belirtilen iyonların % 98'ini Na^+ ve %80'ini ise Cl^- teşkil eder.

Suyun iletkenliği, suda mevcut olan iyonların toplam ve bağlı derişimlerine, hareketliliğine, değerliklerine ve ölçüm sıcaklığına bağlıdır. Yüzey suyu sıcaklığının değişimi; güneş ışınlarının mevsimsel değişimi, denizler ve atmosfer arasında oluşan ısı dengesini etkileyen rüzgârlara ve denizlerdeki akıntılara bağlıdır. Toplam çözünmüş katılar, hem çözünmüş hem de askıda katıları temsil eder ve iletkenlikle ilişkilendirilerek suyun iyon yükünün, tuzluluğunun ya da kirliliğinin değerlendirmesinde kullanılmaktadır.

Deniz suyunun içeriği; nehirlerden taşınan partiküller, rüzgarlar ile toz ve volkanik kül partiküllerinin taşınımı ile etkilenmektedir. Deniz suyunda tuzluluk, jeolojik bölgedeki kayalardan çeşitli etkilerle çözünen minerallerinden kaynaklanmaktadır. Açık denizlerdeki tuzluluk oranı % 3,3-3,7 arasında değişirken, deniz sahanlığı ve bölgenin jeolojik yapısı göz önüne alındığında bu değer % 2,8-4,0 arasında da olabilmektedir. Genel yaklaşımlarda denizlerdeki tuzluluk oranı ortalama % 3,5 olarak kabul edilmektedir. Denizlerdeki tuzluluk, buharlaşma-yağış dengesi yanında derinliğe bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bunun yanında tuzluluktaki en büyük değişimin haloklin tabakası olarak adlandırılan 100-1000 m' de oluştuğu bilinmektedir. Deniz suyundaki çözünmüş gazlar, havadaki gaz oranlarından farklılık göstermektedir. Özellikle karbondioksit gazı deniz suyunda yüksek oranda bulunmaktadır. Basıncın etkisi ile karbondioksit gazının sudaki çözünürlüğü artar ve karbonik asit oluşumu hızlanır. Deniz suyunda alkaliniteyi, karbonat ve bikarbonat formları oluşturmaktadır.

Deniz suyunun pek çok fiziksel özelliği tuzluluğa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tuzluluk artışına bağlı olarak deniz suyunun yoğunluğu, elektriksel iletkenliği ve spesifik ısısı, donma noktası sıcaklığı ve ısı iletkenliği azalmaktadır.

Güneş ışığı denizde yansıma ve kırılmaya uğrayarak, deniz suyunun rengine etki etmektedir. Deniz suyunun kokusu; algler, halojenli organik bileşikler, aromatik bileşikler, kükürtlü bileşikler ve organik bileşikler ve bunların parçalanma ürünlerinden meydana gelen karışımdan kaynaklanmaktadır. Bulanıklık suda askıda kalan maddeler nedeniyle oluşmaktadır. Özellikle askıda katı maddeleri; kum, kil, balçık, çamur, mineraller gibi inorganik maddeler ve fito/zooplankton, bakteri, maya ve mantar gibi canlı organizmalar oluşturmaktadır (Wright ve Colling 1995, Özyurt ve ark. 2001, Güven 2018).

2.2. Marmara Denizi ve Bursa İli Kıyı Şeridi

Marmara Denizi; Karadeniz, Ege ve Akdeniz'i bağlayan bir iç denizdir. Genel karakteristiği açısından bakıldığında, Marmara Denizi'nin yüzey kısmı Karadeniz'in, diğer derinliklerde ise Akdeniz'in tuzluluk, sıcaklık ve oksijen oranlarını içeren farklı su kütlelerinden oluşmaktadır ve doğu-batı yönlü akıntıya sahiptir. Bursa İli kıyı şeridi, Gemlik Körfezi'nin kuzeyinde Armutlu/Yalova sınırından başlayarak güney kıyısında Balıkesir/Bandırma sınırına kadar uzanan yaklaşık 115 km uzunluğundaki kıyıları kapsamaktadır. Deniz trafiği, bölgesel kirleticiler, evsel ve endüstriyel atıkların ulaştığı Bursa ili kıyı şeridinde mevcut olan halka açık plajlar ve amatör balık avcılığı yanında ticari balık avcılığı da söz konusudur (Anonim 2015, 2017). Akıntı yönü itibariyle doğu-batı yönlü akıntıların getirdiği kirleticilerin de etkili olacağı düşünülmektedir. Bursa ili kıyı şeridi ile ilgili olarak kirlilik takibinin sistematik olarak yapılmamış olması çalışmanın önemini belirtmektedir.

2.3. Denizlerde Metal Kirliliği ve Etkileri

Toksik etki gösteren maddeler, sularda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile insan sağlığı açısından olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Ağır metallerin, fiziksel özellikleri açısından bakıldığında yoğunlukları 5 g/cm^3 ten daha yüksektir. Kurşun, kadmiyum, krom, demir, bakır, nikel, cıva ve çinko gibi ağır metaller yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür formları halinde bulunmaktadırlar. Deniz vb. sucul ortamlara çeşitli yollarla ulaşan ya da bu ortamlarda bulunan ağır metaller hem doğal hem de sentetik kaynaklı olabilmektedir. Ağır metaller, pestisitler, radyoaktif

maddeler ve diğerk bazı toksik maddeler ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak denizlere taşınabilirler. Bunun sonucunda metal kirliliğinin yoğun olduğu yerlerde su kalitesi bozulmaktadır. Deniz ekosisteminde bulunan canlılar ve insanlar su kalitesinden olumsuz yönde etkilenmektedir (Urucu 2010).

Çalışmada ilgilenilen elementlere ait çevre ve insan sağlığına olan etkileri incelendiğinde;

Bakır, metabolik süreçlerde geniş kullanım alanı olan ve kaya-mineral katmanlarında bol bulunan esansiyel mikro besin elementidir. Özellikle oksijen taşıyıcı, redoks katalizörleri gibi işlevsel olan enzim yapılarında yer almaktadır. Hava, su, gıda ve deriden difüzyon yolu ile vücuda alınabilmektedir. Yetişkin bir insanda ortalama 50-120 mg bakır bulunmaktadır. Çeşitli sebeplerle yüksek oranda bakıra maruz kalınması durumunda ise dokularda birikerek akut zehirlenmelere sebebiyet vermektedir. Özellikle ağız yolu ile besinlerden veya kullanılan kaplardan alımı söz konusudur.

Kadmiyum, pek çok endüstriyel alanda kullanılması toprak, gıda, su, deniz suyuna geçişlerini arttırmaktadır. Yüksek derişimli kadmiyum içeren deniz ürünlerinin tüketilmesi kronik zehirlenmelere neden olabilmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi, kansızlık, koku duyumunun yitilmesi, zeka geriliği, öğrenme bozuklukları, sinir hasarı ve kronik anemi gibi hastalıklar görülebilmektedir.

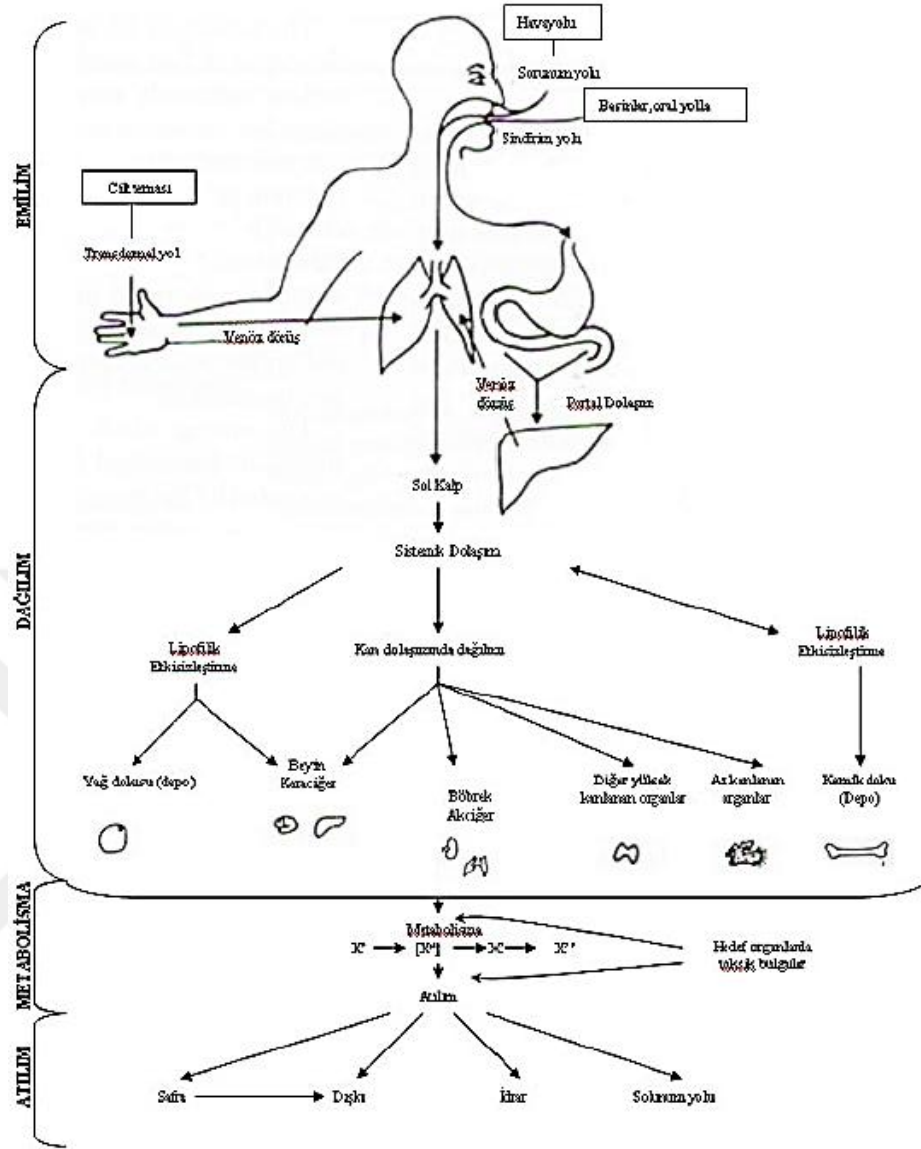
Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir, ancak krom (VI), krom (III)'e göre daha toksiktir. Bu nedenle toplam krom miktarının belirlenmesi toksisite çalışmaları için yeterli değildir. İnsan sağlığı açısından uzun süreli kronik olarak krom maruziyetinde, deri, böbrek ve karaciğer rahatsızlıkları, kan dolaşımı sisteminde ve sinir dokularında tahribat olduğu çeşitli araştırmalarda gözlemlenmiştir.

Nikel, sanayideki geniş kullanım alanları nedeniyle tüm çevre örneklerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle sucul ortamlarda çözünmüş olarak bulunabilmektedir. Ayrıca, yüksek miktarda nikel, çikolata ve yağlı besinlere üretim proseslerinden bulaşan olarak gelmektedir. Solunum, içme suyu ve gıda tüketimi gibi yollarla bünyeye

alınmaktadır. Yüksek dozlarda alındığında, kronik bronşit ve nefes darlığı problemleri, alerjik reaksiyonlar yanında akciğer, prostat ve gırtlak kanseri riskini arttırdığı düşünülmektedir.

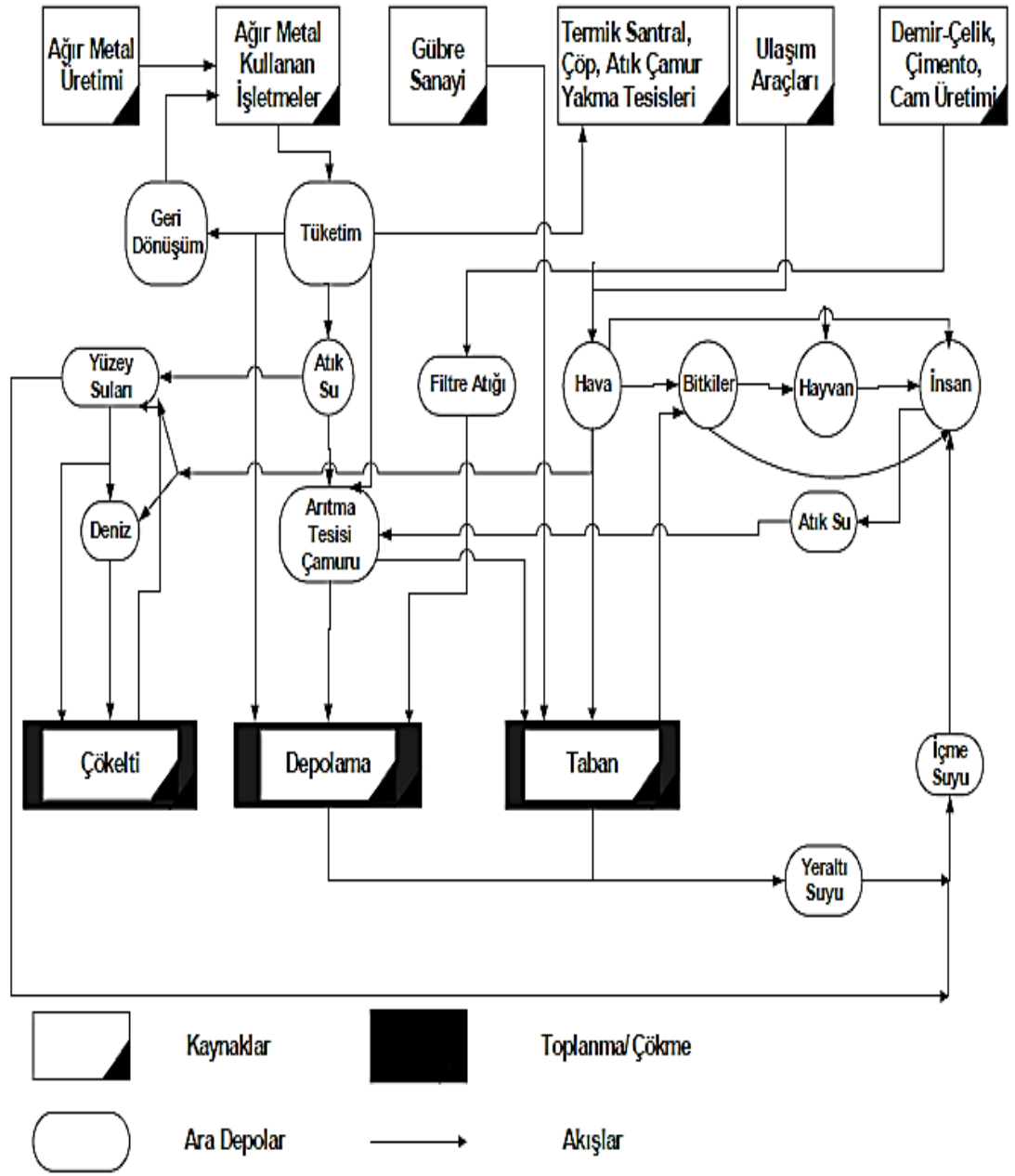
Endüstriyel faaliyetler, boyalar, petrol ürünlerinden özellikle yakıtların yapısında bulunan kurşun insan sağlığı için toksisitesi yüksek bir ağır metaldir. Kan kurşun düzeyi normal olarak 90-400 µg/dL aralığındadır. Kemik, iskelet, kalp kası, merkezi sinir sisteminde depolanır. Buna ek olarak kanda miktarı azaldığında ise kemiklerden kana geçiş sağlar. Önlem alınmayan kurşun zehirlenmelerinde ise felç, körlük, hafıza kaybı, karaciğer yetmezliği sebep olur. Ek olarak biyosentetik enzimlerin inhibisyonu sonucu toplam hemoglobin derişimi azalmakta ve kansızlığa neden olmaktadır.

Çinko, enzim ve protein yapısında bulunmaktadır. İnsanlarda büyüme ve gelişmede önemli rol oynayan elementlerdendir. Çinko eksikliğinde; büyüme geriliği, cilt hastalıkları, tat ve koku bozuklukları, bağışıklık sistemi hastalıkları görülmektedir. Sucul ortamda yaşayan mikroskobik organizmalar üzerinde de çinkonun toksik etkisi mevcuttur (Kahvecioğlu ve ark. 2004, Dündar ve Aslan 2005, Özdemir ve Tabanlı 2016, Özbolat ve Tuli 2016, Topçuoğlu 2018). Metallerin vücuda giriş, dağılım, metabolizma ve atılım yolları kısaca Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Metallerin vücuda giriş, dağılım, metabolizma ve atılım yolları (Bakar ve Baba 2009)

Ağır metallerin doğaya ve çevreye geçişleri farklı sektörlerden ve çeşitli işlem basamaklarından kaynaklandığı bilinmektedir. Şekil 2.3' de farklı sektörlerden doğaya ağır metal salınımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Ağır metallerin doğaya yayınımları (Kahvecioğlu ve ark. 2004)

Temiz deniz suyundaki ağır metallerin derişimi Çizelge 2.1' de belirtilmiştir. Mevzuatta yürürlükte olan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri için belirtilen değerler ise Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Temiz deniz suyundaki ağır metal derişimleri (Urucu 2010).

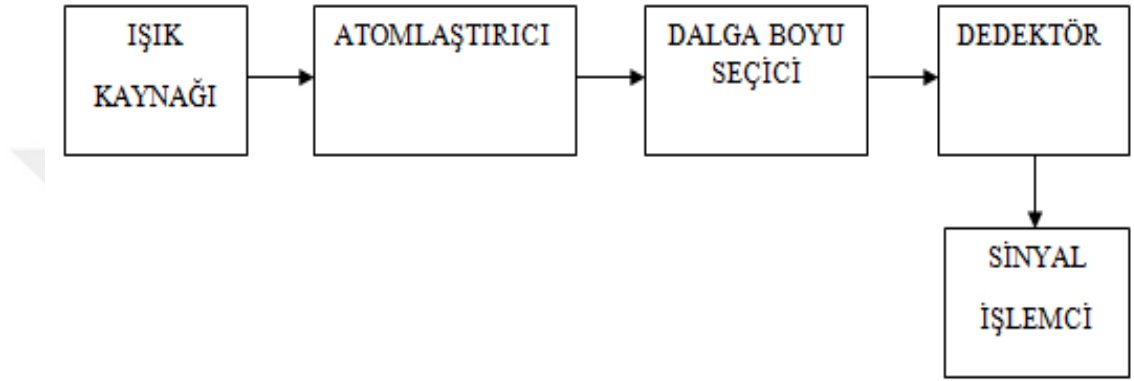
ELEMENT	DENİZ SUYUNDAKİ DERİŞİMİ (µg/L)
Demir (Fe)	2,0
Mangan (Mn)	2,0
Kadmiyum (Cd)	0,1
Nikel (Ni)	1,7
Bakır (Cu)	0,5
Krom (Cr)	0,3
Çinko (Zn)	4,9
Kobalt (Co)	0,05
Kursun (Pb)	0,03

Çizelge 2.2. Su kirliliği kontrol yönetmeliği deniz suyu genel kalite kriterleri (Anonim 2004).

Parametre	Kriter
pH	6,00-9,00
Renk ve bulanıklık	Doğal
Yüzer madde	-
Askıda katı madde (mg/L)	30
Çözünmüş oksijen (mg/L)	Doygunluğun % 90'ından fazla
Parçalanabilir organik kirleticiler	-
Ham petrol ve petrol türevleri (mg/L)	0,003
Radyoaktivite	-
Üretkenlik	-
Zehirlilik	Bulunmayacak
Fenoller (mg/L)	0,001
Çeşitli ağır metaller	
Bakır, (mg/L)	0,01
Kadmiyum, (mg/L)	0,01
Krom, (mg/L)	0,1
Kurşun, (mg/L)	0,1
Nikel, (mg/L)	0,1
Çinko, (mg/L)	0,1
Cıva, (mg/L)	0,004
Arsenik, (mg/L)	0,1
Amonyak, (mg/L)	0,02

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS); belirli bir ışık kaynağının yayınladığı ışınların atomik buhar içeren bir ortamdan geçmesi sonucu absorplanmasından yararlanılarak metal derişimini tespit eden bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Temel olarak atomların ışık enerjisini soğurma olayından yararlanılmaktadır (İzgi 2001). Şekil 2.4’ de Atomik Absorpsiyon Spektrometresi bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) cihazının temel bileşenleri

AAS çalışmalarında kullanılan alev tipleri Çizelge 2.3’ de gösterilmiştir. Çalışmada ve yaygın olarak kullanılan alev türü hava/asetilen karışımıdır.

Çizelge 2.3. AAS için kullanılan alev tipleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Hava	Propan	1930
Hava	Metan	1875
Hava	Hidrojen	2045
Hava	Asetilen	2300
N ₂ O	Asetilen	2750
Oksijen	Asetilen	3100
Oksijen	Hidrojen	2480

AAS' de eser element tayininde karşılaşılan temel problemler;

- Doğrudan tayini yapılamayacak kadar eser element miktarının az olması,
- Düşük miktardaki numunelerden ana bileşen, yan bileşen ve eser element tayini,
- Fazla miktarda olan numuneden eser elementlerin alınması ve tayinlerinin yapılması,
- Matriks girişim etkilerinin giderimi, tayin sınırının iyileştirilmesi ve tayini istenen elementin zenginleştirilmesi,

olarak özetlenmektedir (Elçi 1983).

2.5. AAS' de Girişimler

Analizi yapılan elementin verdiği sinyalin, olduğundan daha büyük ya da küçük olması girişim olarak ifade edilmektedir. Genel olarak, girişimler kendi içinde üç gruba ayrılmaktadır.

- Spektral girişimler: Monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın, absorpsiyon veya emisyon çizgilerinin, analitin esas çizgisiyle örtüşmesiyle oluşur.
- Kimyasal girişimler: Atomlaşmayı etkileyerek derişimin değişmesine sebep olan reaksiyonların etkileridir.
- Zemin (matriks) girişimleri: Atomik buhar kuvvetli manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji geçişlerinde absorpsiyon çizgilerinde meydana gelen yarıma girişimlerdir (Skoog ve ark. 1997).

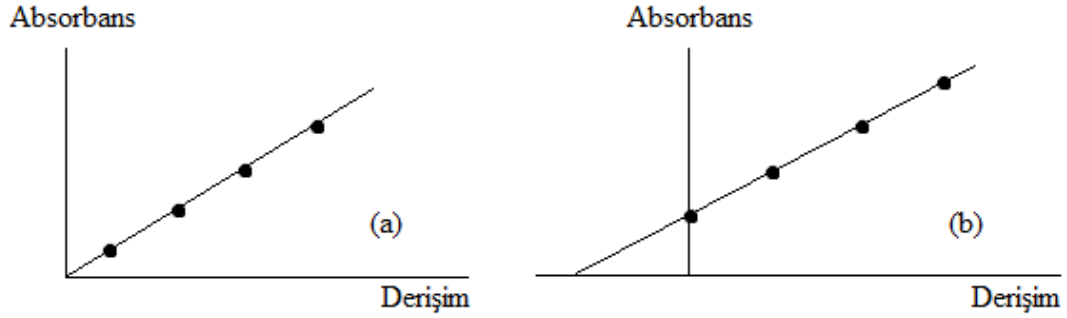
2.6. Kalibrasyon metotları

Analizler sırasında gözlenen girişimleri gidermek için, farklı kalibrasyon teknikleri uygulanmaktadır (İzgi 2001).

Kalibrasyon eğrileri; teorik olarak atomik absorpsiyon spektroskopisinden alınan absorbans değeri ile doğrudan derişimle orantılı olarak Beer yasası ile ilişkilidir.

Doğrusallıktan sapmalar olduğu göz önünde bulundurularak periyodik olarak, numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır (Skoog ve ark. 1997).

Standart katma; örneğin içeriğinin bilinmediği ve analit dışındaki diğer başka maddelerin de sinyali etkilediği durumlarda uygulanan bir kalibrasyon işlemidir. Bu nedenle standart katmalı kalibrasyon metodu ile analiz yapılacak örnek içeriğinden gelen girişim etkileri incelenebilmektedir (İzgi 2001).



Şekil 2.5. (a) Kalibrasyon eğrisi (b) Standart katmalı kalibrasyon eğrisi

2.7. Sonuçların Değerlendirilmesinde Kullanılan Terimler

Düşük derişimlerde nicel analiz için kullanılacak metodun güvenilir ölçüm yapabildiği en düşük derişimin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli hesaplamalar ve terimler kullanılmaktadır. Tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve korelasyon katsayısı (R^2) terimleri yaygın olarak tercih edilmektedir. Özellikle LOD ve LOQ için en uygun çalışma koşullarında elde edilen boş/kör/blank numunenin ölçümleri kullanılarak güven aralığında matematiksel olarak hesaplanmaktadır.

Tespit limiti (LOD); zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimini temsil etmektedir. İstatistiksel kesinlikte kabul edilebilir, ölçülebilen en düşük değerdir.

Tayin limiti (LOQ); uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derişimi ifade eder. Miktersal olarak tespit edilen analit derişimi olarak da tanımlanabilir (Skoog ve ark. 1997, Yılmaz 2012, Anonim 2018, 2019a)

Ölçüm aralığı belirlenirken kalibrasyon eğrisinde ölçülen analit derişimi ile dedektörün verdiği yanıtın doğru orantılı olması gerekir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulurken derişimi bilinen referans madde ya da kör örnek ile hazırlanmış standart madde kullanılır. Elde

edilen sonuçlar grafiksel olarak verilir ve linear regresyon denklemi $y = mx + b$ (m : kullanılan kalibrasyon eşitliğinin eğim değeri), ile hesaplanarak korelasyon katsayısı bulunur.

Bağıl standart sapma (% RSD), standart sapma (s), tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) hesaplanırken;

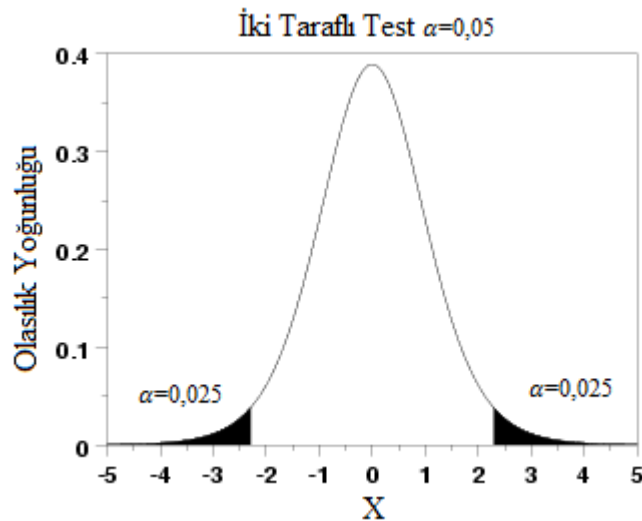
$$\% RSD = \frac{s}{\bar{X}} * 100 \quad (2.1)$$

$$LOD = 3 * \frac{s}{m} \quad (2.2)$$

$$LOQ = 10 * \frac{s}{m} \quad (2.3)$$

formülleri kullanılmaktadır.

Referans değer ile farklılığın ortaya konulması gerektiği durumlarda t-testi gibi temel istatistiksel testleri kullanılmaktadır. Özellikle geri kazanım ve sapma ile ilgili bilgiler mevzuatta veya metotta bulunmuyorsa, referans bir metot veya sertifikalı referans madde kullanılarak t-testi ile karşılaştırmaları yapılmalıdır. Şekil 2.6' da belirtilen normal dağılım Gauss eğrisine göre güven aralığında sonuçlar değerlendirilir (Skoog ve ark. 1997, Anonim 2019a,b).



Şekil 2.6. Gauss eğrisi dağılımı

t-testi, iki veri grubunun ortalamaları arasında belirgin bir farklılık olup olmadığını istatistiksel olarak test etmek için kullanılır. Veri sayısının otuzdan az olduğu durumlarda uygulanan bir istatistiksel tekniktir (Anonim 2019a,b). Günümüzde t-testi, güven aralığı ve farklı istatistiksel işlevlerin hesaplamaları için geliştirilen Excel ve sosyal bilimler için istatistik programı (SPSS) benzeri birçok yazılım kullanılmaktadır.

2.8. Deniz Suyu Analizinde Zenginleştirme Teknikleri

Tayin edilecek maddenin bulunduğu ortama “matriks” ve tayini istenen maddeye de “analit” denir. Birçok durumda, matriks eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar. Matriksten gelen girişim sorununun giderilmesi ile analitik performansı yüksek tayin sınırının üzerinde sonuçların elde edilmesi sağlanabilir. Deniz suyu ile analiz yapılırken matriks etkilerini gidermek, doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde etmek amacıyla, uygun örnek hazırlama (ekstraksiyon, çöktürme, kompleks oluşumu vb.) ve zenginleştirme tekniklerinden yararlanılmaktadır (Ege 2005).

Bu amaçla genel olarak; birlikte çöktürme, organik veya inorganik özellikteki, yüzey alanı büyük çökelek oluşturularak, eser elementlerin çökelek yüzeyinde adsorblanması gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde adsorplanması ilkesine dayanmaktadır. Farklı zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi özelliklere sahip olduğu için tercih edilmektedir. Kömürler, killer, zeolitler doğal adsorben olarak, aktif kömür, moleküler elek, silika jeller sentetik adsorben olarak kullanılır. Alümina, silika jel, cam zeolitler polar karakterli, kömür, parafin, grafit apolar karakterli yapıda olabilir. Adsorblama gücü, adsorblanan madde miktarı, yüzey alanı ve gözenek çapı ile değişiklik gösterebilir. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkilidir. Çalkalama (bulk) ve kolon teknikleri en yaygın kullanılan uygulanan katı faz özütleme işlemlerindedir. Kolon işlemlerinde özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek tutunma dengesi C-18, aktif karbon ve selüloz ile sağlanabilir (Saraçoğlu 2001).

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), yüksek yüzey alanı ve adsorblama özelliğine sahip adsorben maddeler kullanılarak çözelti içinde bulunan metal iyonlarının adsorben üzerinde biriktirilmesi ilkesine dayanmaktadır. Aktif karbon bu özelliğe sahip bir madde olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal iyonları kompleksleri halinde aktif karbon üzerinde tutulmaktadır. Aktif karbon yüzeyinden asit ile tekrar geri kazanım sağlanır (Elçi 1986).

Aktif karbonun yüzeyi hidrofobik özellikte olduğundan eser organik bileşenlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu özelliğinden yararlanılarak metallerin uygun organik ligandlar ile kompleksleşme sonrasında adsorplanma ile ayrılmaları sağlanmaktadır. Kimyasal faktörler, karboksilik ve fenolik hidroksil grupları aktif karbon yüzeyinde tutunmada etkilidir. Kompleksleştirici reaktif olarak sodyumdietilditiyokarbamat (Na-DDTC), amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC), ditizon ve 8-hidroksikinolin (8-HQ) reaktifleri eser metallerin zenginleştirme işlemlerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon üzerinde toplanan metaller nitrik asitte çözülebilir (Saraçoğlu 2001).

Literatürde konu ile ilgili yapılan benzer çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Elçi ve ark. (1997), yüksek tuz içeren örneklerde eser düzeyde bazı metal iyonlarının tayini için kobalt dietilditiyokarbamat (Co-DDTC) ile birlikte çöktürme tekniği geliştirmişlerdir. Model çalışmasında ve Mersin Körfezi'nden alınan deniz suyu örneklerine kobalt ve sodyum dietilditiyokarbamat eklenerek birlikte çökme gerçekleştirilip, 1M HNO₃ çözeltisine alarak AAAS ile Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn metallerini tayin etmişlerdir. Tespit limitlerini de Cu, Fe, Pb, Mn, Cd, Ni ve Zn elementleri için sırasıyla 16, 54, 64, 15, 4, 18 ve 20 µg/L olarak belirlemişlerdir.

Armağan (2000), eser düzeyde bulunan bakır, demir, nikeli kurşun ve manganın 8-HQ ile komplekslerini Diaion HP-20 reçine dolgulu mini kolonda ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir metot geliştirmiştir. Bu metot ile Yozgat içme suyu örneklerinde eser analiz tayini yapmıştır. Kompleksleştirici olarak 8-HQ, elüent çözeltisi olarak 1M HNO₃ kullanılmıştır. Metot optimizasyonunda pH, reçine miktarı,

numune hacmi, akış oranları, eluent tipi parametreleri incelenmiştir. Tespit limitleri Cu 0,20; Fe 1,74; Pb 1,60; Ni 0,52 ve Mn 0,78 µg/L olarak belirlenmiştir.

Divrikli ve Elçi (2002), İskenderun Körfezi'nden alınan deniz suyu, sediment ve yerel içme sularında seryum (IV) hidroksit çöktürmesi ile AAAS kullanarak Cd, Co, Cu, Ni, Pb tayini yapmışlardır. Çalışmada tespit limitlerini, Cu, Cd, Fe, Pb, Co ve Ni için µg/L biriminde sırasıyla 0,18; 0,040; 6,00; 7,00; 0,57 ve 1,56 olarak gözlemlemişlerdir.

Ceccarini ve ark. (2004), deniz suyu örneklerinde 8-HQ ile metal kompleksleri oluşturup XAD-2 reçinesi ile dolgulu kolon kullanarak Cd ve Pb eser elementlerini iyon kromatografisi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz etmişlerdir. Çalışmada, Pb 37 ng/kg ve Cd 30 ng/kg olarak tayin edip SRM ile sonuçları karşılaştırmışlardır.

Döner ve Ege (2005), Marmara Denizi'nden alınan deniz suları ve mineral sularında alüminyum hidroksit çöktürmesi ile AAAS kullanarak Cd, Cu, Pb tayini yapmışlardır. Çalışmada tespit limitlerini Cd için 6 ng/mL, Cu için 3 ng/mL ve Pb için 16 ng/mL olarak hesaplamışlardır. Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının girişim etkilerini incelemişlerdir. Metodun sonuçlarını SRM ile karşılaştırma yapmışlardır.

Saraçoğlu ve ark. (2006), atık sular, içme suları, üre ve Karadeniz'den alınan deniz suyunda AAAS kullanarak Fe ve Pb tayini yapılmıştır. Deneysel koşullarının optimizasyonu için kemometrik yöntem olan faktoriyel dizayn işleminden yararlanılmıştır. Çalışmada tespit limitleri Fe 0,18 µg/L ve Pb 0,16 µg/L olarak belirlemişlerdir. Örneklerdeki kurşun (II) ve demir (III) iyonları, viyolürik asit (izonitrobarbitürik asit)-bakır (II) kullanılarak çöktürüldükten sonra 1M HNO₃ çözeltisine alınarak tayin edilmiştir.

Bulut ve ark. (2007), doğal su ve lahana örneklerinde Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) metalleri AAAS' de tayin etmişlerdir. Çalışmada, Amberlite XAD-2000 reçine dolgulu kolon, şelatlaştırıcı DDTC, eluent olarak 1 M HNO₃ ile asitlendirilmiş aseton çözeltisi kullanmışlardır. pH, numune çözeltisi, ligand

miktarı, elüsyon çözeltisinin türü, derişim ve hacmi, numunenin akış hızı ve elüent çözeltileri, adsorpsiyon reçinenin kapasitesi ve ön derişim verimindeki numune hacmi incelenmiştir. Tespit limitleri Mn 0,20 µg/L, Fe 0,35 µg/L, Co 0,25 µg/L, Cu 0,20 µg/L, Cd 0,20 µg/L, Zn 0,15 µg/L, Pb 0,45 µg/L, Ni 0,25 µg/L olarak belirlenmiştir.

Divrikli ve ark. (2007), içme suyu ve deniz suyu örneklerinde Fe, Pb, Cr metalleri AAAS' de tayin etmişlerdir. Çalışmada, Amberlite XAD-7 reçine dolgulu kolon, şelatlaştırıcı olarak p-ksilenol mavisi, elüent olarak 1M HCl çözeltisi kullanmışlardır. Çalışmanın analitik performansını değerlendirirken, reaktif miktarı, pH ve elüent tipini içeren parametrelerin etkileri de incelenmiştir. Tespit limitleri Fe 3,07 µg/L, Pb 18,6 µg/L, Cr 3,27 µg/L olarak belirlenmiştir.

Duran ve ark. (2007), nehir suyu ve kaynak suyu örneklerinde Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb metalleri AAAS' de tayin etmişlerdir. Çalışmada, Amberlite XAD-2010 reçine dolgulu kolon, şelatlaştırıcı Na-DDTC, elüent olarak 1M HNO₃ asitlendirilmiş aseton çözeltisi kullanmışlardır. SRM ile metodun doğruluğu kontrol edilmiştir. Tespit limitleri Mn 0,10 µg/L, Co 0,18 µg/L, Ni 0,15 µg/L, Cu 0,12 µg/L, Cd 0,08 µg/L, Pb 0,26 µg/L olarak belirlenmiştir.

Peker ve ark. (2007), bazı sofr tuzlarında ve Yozgat Sorgun'dan alınan doğal kaynak sularında metal iyonları (Pb, Cu, Ni, Co, Cd, Mn) birlikte çöktürme metodu (disprosyum (III) hidroksit) kullanılarak elde edilen çökelek AAAS ile analiz edilmiştir. Yaptıkları çalışmada % 95-104 aralığında geri kazanım gözlenmiştir. Tespit limitlerini Pb 21,1 µg/L, Cu 22,0 µg/L, Ni 24,0 µg/L, Co 22,2 µg/L, Cd 14,1 µg/L ve Mn 25,3 µg/L olarak belirlemişlerdir.

Elçi ve ark. (2008), kaplıca suyu ve içme suyu örneklerinde Fe, Pb, Cr metalleri AAAS' de tayin etmişlerdir. Çalışmada, Amberlite XAD-2000 reçine dolgulı kolon, şelatlaştırıcı difenilkarbazit, elüent olarak 0,5 M HNO₃ çözeltisi kullanmışlardır. En uygun çalışma koşullarının tespit edilmesi için pH, reçine miktarı, numune hacmi, akış oranları, elüent tipi parametrelerini incelenmiştir. Tespit limitleri Fe 0,32 µg/L, Pb 0,51 µg/L, Cr 0,81 µg/L, geri kazanım değerleri % 100±1 Fe, % 96±1 Pb ve % 93±2 Cr olarak belirtilmiştir.

Duran ve ark. (2009), bebek gıdalarında, ilaçta, Karadeniz'den alınan deniz suyu ve nehir sularına AAAS kullanarak Cr, Fe, Pb, Zn tayini yapmışlardır. Organik bir çöktürücü olan 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on (POHBAT) ile Cr³⁺, Fe³⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonları çöktürülmüştür. Çalışmalarında SRM (CRM-TMDW-500 ve IEAE-336) kullanmışlardır. Tespit limitlerini Cr için 0,5; Zn için 0,3 ve Pb 2,0 µg/L olarak belirlemişlerdir.

Tüzen ve Soylak (2009), kurşun (II), kadmiyum (II), krom (III), nikel (II) ve mangan (II) iyonlarını Cu (II)-dibenzilditiyokarbamat ile çöktürdükten sonra 0,5 mL derişik HNO₃ ile çözerek 5 mL' ye tamamladıktan sonra numuneleri analiz etmişlerdir. Ayrıca matriks iyon etkilerini de incelemişlerdir. Tespit limitlerini Pb 0,87; Cd 0,34; Cr 0,75; Ni 0,06 ve Mn 0,45 µg/L olarak belirlemişlerdir.

Trujillo ve ark. (2012), Malaga Körfezi'nden alınan deniz suyu ve doğal kaynak sularında Co, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn miktarları; aminopropil kontrollü cam filtreye baskılanmış 1,5-bis(2-piridil)3-sülfofenil metilen tiyokarbonhidrazit (PSTH-cpg) katı fazı sentezleyerek, ekstraksiyon işlemi sonrası FI-ICP-MS ile belirlenmiştir. Çalışmada tespit limitlerini Co 0,002; Cr 0,057; Ni 0,117; Cd 0,004; Mn 0,210; Zn 0,260; Cu 0,030 ve Pb 0,020 µg/L hesaplanmış olup, zenginleştirme faktörleri de Co için 2,6; Cr için 2,2; Ni için 2,3; Cd için 2,4; Mn için 2,8; Zn için 3,8; Cu için 2,4 ve Pb için 6,8 olarak belirlemişlerdir. Geri kazanım verimleri de % 92,2 - 110,6 ' dir.

Ergül ve ark. (2013), İzmit Körfezi'nin doğu, orta ve batı olmak üzere üç bölgesinden alınan deniz suyu örneklerinde Na-DDTC ve izobütil keton kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile AAAS' de Cr, Cd, Fe, Mn, Pb, Zn tayini yapmışlardır. Sonuçları mevsimsel olarak yorumlamışlardır. Mevsimler değişimlerin, sonuçların karşılaştırılmasında önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Wang ve ark. (2017), Liaodong Körfezi'nden alınan nehir suyu örneklerinde HF, HNO₃, HClO₄, kral suyu ile yaş yakma tekniği kullanılarak hazırlanan örneklerde As (AFS ile), Cd (ICP-MS ile), Cr (XRF ile), Cu (ICP-MS ile), Hg (AFS ile), Pb (XRF ile), Zn (XRF ile) analizini yapmışlardır. Metaller derişimleri sırasıyla; As için 2,32–17 µg/g; Cd için 0,025–1,03 µg/g, Cr 18,9–131 µg/g, Cu 4,6–36,1 µg/g, Hg için 0,012–0,29 µg/g, Pb için 13,7–33,9 µg/g, ve Zn için 17,4–159 µg/g olarak hesaplanmıştır.

Awadh ve ark. (2019), Kızıl Deniz Suudi Arabistan'da bulunan Yanbu deniz suyu arıtma tesislerinin yakınında alınan deniz suyu örneklerinde Co, Cu, Cd, Ni, Zn metallerini tayin etmişlerdir. Katı faz ekstraksiyonu için kullandıklarını silika bazlı reçinin karakterizasyonu için SEM ve FTIR analiz tekniklerini kullanmışlardır. Çalışmada, deniz suyu örneklerini % 2'lik 8-HQ ile kompleksleştirilip silika bazlı reçine üzerinde adsorpsiyonu sonrasında HNO₃ ile elüe edilmiştir. Numuneler ICP-MS' de analizlenmiştir. Tespit limitleri de Co için 0,01 µg/L, Cu için 0,03 µg/L, Cd için 0,007 µg/L, Ni için 0,04 µg/L ve Zn için 0,05 µg/L olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri tablosunda belirtilen (bkz. Çizelge 2.2) metal iyonları için Bursa ili sahil kıyılarından toplanan deniz suyu örnekleri analizi için ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerçekleştirildi. Aktif karbon dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme sonrasında Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişimleri AAAS ile tayin edildi.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

3.1.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada Thermo Elemental Solaar S4 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazı kullanıldı. Deneylerde kullanılan Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı Şekil 3.1' de görülmektedir.



Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazı

3.1.1.2. Ultrasonik Banyo

Deneylerde kullanılan standart çözeltilerin ve numunelerin hazırlanması sırasında Everest Ultrasonic marka Cleanex model ultrasonik banyo kullanıldı.

3.1.1.3. Analitik Terazî

Deneýlerde Radwag AS 220 C/2 model, kalibrasyonu yapılmış, $\pm 0,0001$ g hassasiyette tartım yapabilen, elektronik analitik terazî kullanıldı.

3.1.1.4. Etüv

Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan aktif karbonunun hazırlık aşamasında kurutulması için Nüve Sterilizer FN 055 marka etüv kullanıldı.

3.1.1.5. Otomatik Pipetler

Deneýler sırasında Biohit Proline Plus marka 10-100, 100-1000 μL hacimsel aralıkta otomatik pipetler kullanıldı.

3.1.1.6. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Deneýlerde kullanılan standart çözeltilerin ve numunelerin hazırlanması sırasında Dlab Ms-H280-Pro model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

3.1.1.7. pH Metreler

Deneýlerde kullanılan standart çözeltilerin ve numunelerin pH ölçümlerinde Thermo Scientific marka Orion Star model pH metre kullanıldı. Deniz suları örnekleme aşamasında el tipi Isolab marka pH/ iletkenlik/ TDS/ tuzluluk/ sıcaklık ölçebilen pH metre kullanıldı.

3.1.1.8. Peristaltik Pompa

Deneýlerde kullanılan numunelerin kolondan geçirilmesi için Watson Marlow marka 205S model peristaltik pompa kullanıldı.

3.1.2. Kimyasal Maddeler ve Stok çözeltiler

Deneysel işlemler sırasında; ilgili metallerin Sigma-Aldrich marka 1000 mg/L derişime sahip standart çözeltisi stok çözeltiler kullanıldı. Şelatlaştırıcı reaktif olarak Merck 8-hidroksikinolin, kolon dolgusu olarak Sigma C-5260 toz karbon kullanıldı. Tüm seyreltme, standart çözelti ve numune hazırlıklarında deiyonize saf su kullanıldı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal ve çözücüler analitik saflıktadır.

3.1.2.1. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları

% 2 'lik 8-Hidroksikinolin çözeltisi; 8-hidroksikinolinden yaklaşık 2,0000 g tartıldı ve analitik saflıktaki etil alkol ile 100 mL'ye tamamlanarak haftalık taze olarak hazırlandı.

% 0,2 'lik 8-Hidroksikinolin çözeltisi; Metal iyonlarıyla şelat oluşturmak üzere 8-hidroksikinolinden 0,2000 g tartıldı ve analitik saflıktaki etil alkol ile 100 mL 'ye tamamlandı. Bu çözelti haftalık olarak hazırlandı.

% 0,02 'lik 8-Hidroksikinolin çözeltisi; 8-hidroksikinolinden 0,0200 g tartıldı ve analitik saflıktaki etil alkol ile 100,00 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti haftalık olarak hazırlandı.

HNO₃ çözeltileri; derişimleri 0,5 M, 1 M ve 2 M HNO₃ olan çözeltiler uygun hacimlerde stok asit (d=1,39 g/mL, % 65' lik) çözeltisinden alınarak su ile 1000 mL' ye tamamlanarak hazırlandı.

Ara stok çözeltileri; Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişimleri 100 mg/L ve 10 mg/L olan ara stok çözeltileri, elementlerin 1000 mg/L' lik stok çözeltilerinden uygun seyreltme ile hazırlandı.

pH çözeltisi Stok 1; 0,1 N hidroklorik çözeltisi, (d=1,15 g/mL, % 30' luk) 10,57 mL alınarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

pH çözeltisi Stok 2; 0,1 N glisin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) çözeltisi için 7,507 g glisin ve 5,85 g sodyum klorür (NaCl) tartım alınarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı

pH çözeltisi Stok 4; 0,1 M sodyum sitrat çözeltisi ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 21,0140 g sitrik asit ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tartım alındı, üzerine 1 N, 200 mL sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi eklenerek saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

pH çözeltisi Stok 5; 0,1 N sodyum hidroksit (NaOH), 4 g NaOH tartım alınarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

pH çözeltisi Stok 6; 1/15 M potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltisi, 9,0730 g tartım alınarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

pH çözeltisi Stok 7; 1/15 M sodyum hidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi, 11,886 g tartım alınarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

pH çözeltileri stok 1, stok 2, stok 4, stok 5, stok 6 ve stok 7 ile pH 2,00-12,00 arasındaki tampon çözeltiler Çizelge 3.1' deki miktarlar kullanılarak hazırlanmıştır (Julius 1975).

Çizelge 3.1. pH 2,00 - 12,00 arasındaki tampon çözeltilerin hazırlanması

Tampon Çözeltiler	Stok 1 (mL)	Stok 2 (mL)	Stok 4 (mL)	Stok 5 (mL)	Stok 6 (mL)	Stok 7 (mL)
pH 2	69,40	-	30,60	-	-	-
pH 3	59,70	-	40,30	-	-	-
pH 4	-	-	56,00	-	44,00	-
pH 5	-	-	-	-	99,05	0,95
pH 6	-	-	-	-	89,90	12,10
pH 7	-	-	-	-	38,80	61,20
pH 8	-	-	-	-	0,40	96,90
pH 9	-	87,60	-	12,40	-	-
pH 10	-	61,70	-	38,30	-	-
pH 11	-	51,10	-	48,90	-	-
pH 12	-	45,60	-	54,50	-	-

3.1.2.2. Kalibrasyon Çözeltileri

Çalışmada Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementlerinin tayininde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn için oluşturulan kalibrasyon eğrilerinde kullanılan standartlar; ilgili elemente ait ara stok çözeltisinden; uygun oranda seyreltilerek sırasıyla 0,1-0,5-1-5-10 mg/L derişimlerinde günlük taze hazırlandı.

3.2. Deneyin Yapılışı ve Ölçüm Sistemi

3.2.1. Deniz Suyu Örnekleri Toplama Bölgelerinin Belirlenmesi

Bursa ili kıyı şeridi, içinde sınırları belirlenen 7 alt bölgeden oluşmaktadır. (Anonim, 2015). Bu sahil bölgelerinden 2017 yılının Temmuz ve Aralık aylarını da kapsayacak şekilde deniz suyu numunesi alınması planlandı. Numune alırken, mevsim koşulları ve örneklem şartları göz önünde bulunduruldu. Belirlenen noktaların süreklilik arz etmesi için koordinatları güncel harita ve elektronik okuyuculardan ondalık derece biriminden 7 numune bölgesi belirlendi. Belirlenen numune alma bölgeleri ve koordinatları Çizelge 3.2' de verildi. Harita üzerinden görünümüleri ise Şekil 3.2' de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Deniz suyu numune alma bölgeleri ve koordinatları

Deniz Suyu Numune Alma Noktaları	Koordinatlar Ondalık Derece (DD)
1.Küçük Kumla	40.476893 - 29.084225
2.Gemsaz	40.417189 - 29.100112
3.Kurşunlu	40.362696 - 29.047640
4.Mudanya	40.382471 - 28.877193
5.Eşkel	40.364173 - 28.675281
6.Karacabey Longoz	40.395245 - 28.394371
7.Karacabey Kurşunlu	40.396380 - 28.295102



Şekil 3.2. Bursa ili kıyı şeridi alt bölgeler haritası

3.2.2. Örneklerin Toplanması ve Saklanması

Deniz suyu örnekleri belirlenen 7 farklı sahil noktasından aylık olarak toplandı. TS ISO 5667-9 standardına uygun şekilde numune alma sıklığı, metodu ve şartları belirlendi (Anonim 1997). Numune alma zamanları her ayın aynı dönemine ve hava koşullarına göre belirlendi. Örnekler numune alma aparatı ve polietilen numune alma kapları kullanılarak deniz suyu yüzeyinden yaklaşık olarak 1 metre derinlikten yüzeye doğru deniz suyu doldurularak alındı. Deniz suyu örneklerini toplamada numune alma aparatı kullanıldı (Şekil 3.3). Sahada pH metre ile deniz suyu, sıcaklık ve pH değerleri anlık olarak ölçüldü (Şekil 3.4).

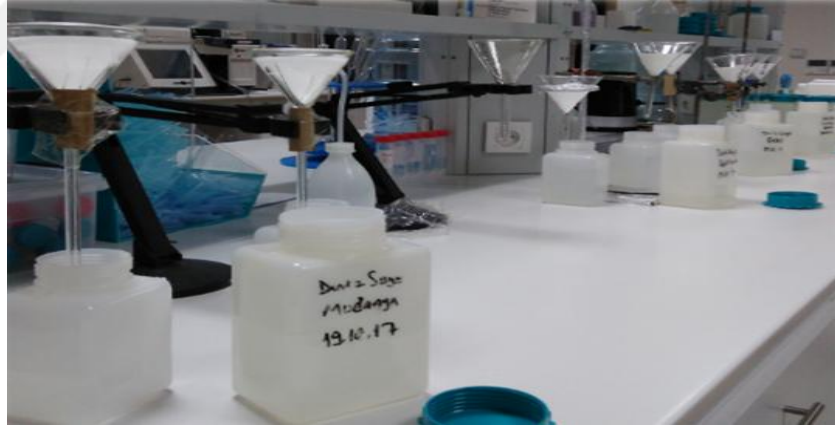


Şekil 3.3. Numune alma aparatı kullanımı



Şekil 3.4. Deniz suyu sıcaklık ve pH ölçümü

Ölçümler TS EN ISO 5667-3 standardına uygun şekilde gerçekleştirildi (Anonim 2013b). Sahada toplanan örnekler aynı gün içerisinde laboratuvar ortamında filtre edilip makro ve gözle görülebilecek partiküller uzaklaştırıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Deniz suyu örneklerinin laboratuvar ortamında filtre edilmesi

Deniz suyu örneklerinin pH değeri 2 değerinin altında olacak şekilde der. HNO₃ ilave edilerek ayarlandı. Örnekler +4°C’ de analiz süresine kadar ağzı kapalı olarak PE numune kaplarında saklandı (Anonim 2013b).

3.2.3. Deniz Suyu Örneklerinde Fiziksel Ölçümlerin Yapılması

Deniz suyunun genel kalite kriterleri mevzuatında belirtilen fiziksel ölçümleri sahada örnek alma işlemi sırasında ve laboratuvar ortamında gerçekleştirildi (Anonim 2004). Deniz suyu sıcaklığı ve pH anlık olarak deniz suyu numuneleri alınırken yerinde ölçülmüştür. Laboratuvar ortamında deniz suyu örnekleri filtre edilip 100 kat seyreltikten sonra iletkenlik, tuzluluk ve toplam çözünmüş katı madde (TDS), ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Sentetik Deniz Suyu Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmada analitik değişkenlerin optimum miktarı ve çalışma şartlarını belirlemek için sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 3.3' de sentetik deniz suyu çözeltisi için (1L) gerekli bileşenler verilmiştir (Anonim 2013a). Hazırlanan sentetik deniz suyu çözeltisi pH 8,20' ye 0,1 N NaOH ile ayarlandı.

Çizelge 3.3. Sentetik deniz suyu hazırlanması (Anonim 2013a).

Deniz Tuzunda Bulunan Bileşikler	Deniz Suyu Derişim Miktarı (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

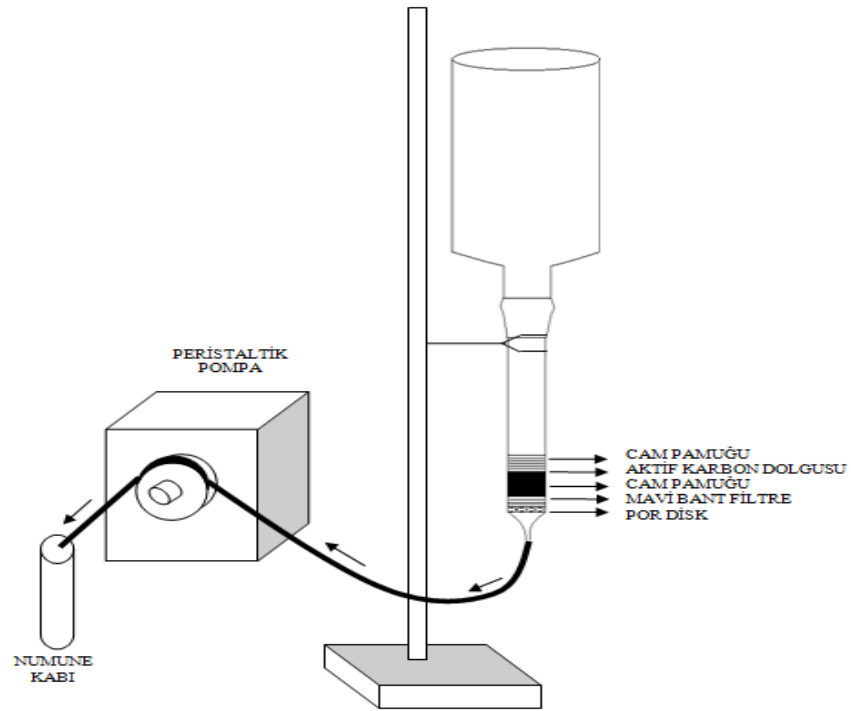
3.2.5. Deney Düzeneği ve Kolonun Hazırlanması

Çalışmada kadmiyum, bakır, krom, nikel, kurşun ve çinko elementlerinin aktif karbon üzerinde tutunması için çapı 1,5 cm, uzunluk 10 cm ve üst haznesi olan PE kolon kullanıldı. Kolon alt tabanından başlayarak sırayla por disk, mavi bant filtre kağıdı, cam

pamuğu, aktif karbon ve cam pamuğu olacak şekilde kolon doldurularak hazırlandı. Kolon önce 5 mL 1M HNO₃ ve 5 mL saf su ile yıkandıktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. şekil 3.5' de deney düzeneği, şekil 3.6' da aktif karbon dolgulu kolon gösterilmiştir.



şekil 3.6. Deney düzeneği



şekil 3.7. Aktif karbon dolgulu kolon

3.2.6. Aktif Karbonun Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi (Aktiflendirilmesi)

40,0000 g SIGMA C5260 aktif karbon katısı tartıldıktan sonra üzerine 200 mL derişik HCl asit eklenerek 3 saat süre ile kaynatıldı. Soğutularak mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü. Katı saf su ile klorür iyonları giderilinceye kadar yıkandı. Etüvde 110 °C' de kurutuldu. Sonraki basamakta ise 200 mL kral suyuna kurutulmuş olan aktif karbon katısı eklenerek 24 saat süre ile ısıtma olmadan karıştırıldı. Süzme işleminden sonra katı saf su ile uzun süreli yıkandı. Etüvde 110 °C' de kurutuldu. Desikatör içerisinde kapalı bir kapta saklandı (İzgi 2001).

3.2.7. Aktif Karbon Kolonunun Deniz Suyu Çalışması için Optimizasyonu

Aktif karbon dolgulu kolon kullanarak çalışma koşullarını belirlemek için standart eklemeli olarak sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan sentetik deniz suyu içerisinde seyreltme ve deriştirme hacimleri göz önünde bulundurularak derişim 1 mg/L olacak şekilde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn eklenerek hazırlandı. Sentetik deniz suyu çözeltisi uygun tampon çözeltiler kullanılarak pH=2-12 aralığında ve % 0,02 – 0,2 ve 2 'lik 8-Hidroksikinolin ile metal şelatları hazırlandı. Kompleksleşme için ultrasonik banyoda belirli sürelerde bekletildi. Hazırlanan numuneler kolona dököldü ve peristaltik pompa sabit dönme hızına ayarlandı. Belirlenen akış hızında numuneler aktif karbon dolgulu kolondan geçirildi. Elüent olarak farklı derişimlerde hazırlanan nitrik asit çözeltileri ile aktif karbon üzerinde adsorblanan metal iyonları elüe edilerek numune toplama kabına alındı (bkz. Şekil 3.6). AAAS' de analiz edilmek için ağzı kapalı olarak numune toplama kabında saklandı.

Yapılan çalışmada belirlenen analitik değişkenlerle optimum koşulların geri kazanım değerleri incelendi.

Analitik değişkenler;

- pH etkisi
- Kompleksleştirici yüzdesi
- Kompleksleştirici hacmi
- Elüsyon çözeltisi derişimi

- Numune akış hızı
- Elüent akış hızı
- Elüent hacmi
- Kompleksleşme süresi
- Kolon dolgu miktarı
- Numune hacmi

Geri kazanım değerleri, metodun optimizasyonu için belirlenen analitik değişkenlerin belirlenmesi ölçüt alınarak hesaplandı. Analiz edilecek her element için uygun koşullar belirlendi. Belirlenen koşullar kullanılarak deniz suyunda tek bir örnek hazırlama basamağı ile Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementlerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır. AAAS çalışma şartları Çizelge 3.4' de verilmiştir. AAAS' de yapılan okumalarda, geri kazanım değerleri üç tekrarlı (n=3) ve ortalaması alınarak sinyal verilerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.4. AAAS çalışma şartları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Alev Yüksekliği (mm)	Asetilen Gaz Akış Hızı (L / dk)	Kalibrasyon Aralığı (mg / L)
Cd	228,8	0,5	12,2	1,0	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10
Cr	324,8	0,5	8,6	1,4	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10
Cu	357,9	0,5	10,7	0,9	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10
Ni	232,0	1,0	8,9	0,8	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10
Pb	217,0	0,5	5,9	1,0	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10
Zn	213,9	0,2	8,7	1,0	0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10

3.2.8. Deniz Suyu Örneklerinde Belirlenen Analitik Değişkenlerin Uygulanması

50,00 mL deniz suyu numunesi alındı. Tampon çözeltiler ile pH 8,50'e ayarlandı. % 0,02'lik 8 mL 8-HQ çözeltisi ilave edildi. Ultrasonik banyoda 20 dk bekletilerek kompleksleşme süresi tamamlandı. 1 g aktif karbon dolgulu kolondan akış hızı 1,0 mL/dk sürede geçirildi. 10,00 mL, 2 M HNO₃ elüsyon çözeltisi ile akış hızı 1,4 mL/dk sürede numune toplama kabında toplandı. Son hacim deiyonize su ile 25,00 mL olacak şekilde ile tamamlandı.

Sentetik deniz suyu ile yapılan çalışmalarla Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değerleri ile metot için belirlenen koşullar Çizelge 3.5' de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Metot için belirlenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2 M
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,4 mL/dk
Elüent hacmi	10,00 mL
Kompleksleşme süresi	20 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	50,00 mL
Son hacim	25,00 mL

4. BULGULAR

4.1. Deniz Suyu Örneklerinde Fiziksel Ölçümler

Deniz suyu örneklerine ait fiziksel ölçüm değerleri bölgesel olarak aylık çizelgeler halinde gösterildi (Çizelge 4.1., Çizelge 4.2., Çizelge 4.3., Çizelge 4.4., Çizelge 4.5., Çizelge 4.6). Deniz suyu örnekleri analiz sonuçlarının homojen olarak değerlendirilmesi için farklı zaman dilimlerinde ve farklı hava koşullarında alındı.

Çizelge 4.1. Temmuz ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Temmuz	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	27.07.2017	27.07.2017	27.07.2017	27.07.2017	27.07.2017	27.07.2017	27.07.2017
Deniz Durumu	Durgun	Durgun	Durgun	Durgun	Şiddetli Dalgalı Rüzgarlı	Hafif Dalgalı	Şiddetli Dalgalı Rüzgarlı
Numune Alma Saati	08.20	10.00	11.00	12.10	18.45	16.00	17.10
Deniz Suyu Sıcaklığı (°C)	24,9 ± 0,1	27,3 ± 0,1	28,2 ± 0,1	28,7 ± 0,1	25,5 ± 0,1	28,9 ± 0,1	26,6 ± 0,1
pH	8,29 ± 0,01	8,38 ± 0,01	8,43 ± 0,01	8,38 ± 0,01	8,48 ± 0,01	8,33± 0,01	8,30 ± 0,01
İletkenlik (µs)	460 ± 1	444 ± 1	435 ± 1	451 ± 1	410 ± 1	428 ± 1	470 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	230 ± 1	222 ± 1	217 ± 1	225 ± 1	204 ± 1	213 ± 1	235 ± 1
TDS (mg/L)	306 ± 1	296 ± 1	290 ± 1	300 ± 1	272 ± 1	284 ± 1	313 ± 1

Çizelge 4.2. Ağustos ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Ağustos	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	23.08.2017	23.08.2017	23.08.2017	23.08.2017	23.08.2017	23.08.2017	23.08.2017
Deniz Durumu	Durgun	Hafif Rüzgarlı Hafif Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Hafif Dalgalı	Hafif Dalgalı	Rüzgarlı Dalgalı	Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı
Numune Alma Saati	08.35	09.30	10.30	11.15	17.30	16.00	15.00
Deniz Suyu Sıcaklığı (°C)	24,8 ± 0,1	25,2 ± 0,1	25,3 ± 0,1	27,1 ± 0,1	27,0 ± 0,1	27,0 ± 0,1	26,8 ± 0,1
pH	8,36 ± 0,01	8,32 ± 0,01	8,39 ± 0,01	8,36 ± 0,01	8,37 ± 0,01	8,21 ± 0,01	8,27 ± 0,01
İletkenlik (µs)	622 ± 1	559 ± 1	584 ± 1	568 ± 1	579 ± 1	550 ± 1	568 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	312 ± 1	280 ± 1	292 ± 1	285 ± 1	289 ± 1	275 ± 1	284 ± 1
TDS (mg/L)	415 ± 1	373 ± 1	390 ± 1	379 ± 1	386 ± 1	366 ± 1	378 ± 1

Çizelge 4.3. Eylül ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Eylül	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	20.09.2017	20.09.2017	20.09.2017	20.09.2017	20.09.2017	21.09.2017	21.09.2017
Deniz Durumu	Durgun	Hafif Dalgalı	Durgun	Hafif Dalgalı	Durgun	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı
Numune Alma Saati	14.30	13.45	13.00	11.15	10.00	11.00	12.00
Deniz Suyu Sıcaklığı (°C)	29,0 ± 0,1	27,5 ± 0,1	28,2 ± 0,1	26,2 ± 0,1	26,2 ± 0,1	26,0 ± 0,1	25,6 ± 0,1
pH	8,28 ± 0,01	8,31 ± 0,01	8,32 ± 0,01	8,25 ± 0,01	8,26 ± 0,01	8,23 ± 0,01	8,23 ± 0,01
İletkenlik (µs)	474 ± 1	432 ± 1	410 ± 1	426 ± 1	384 ± 1	420 ± 1	383 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	236 ± 1	216 ± 1	204 ± 1	213 ± 1	192 ± 1	210 ± 1	192 ± 1
TDS (mg/L)	316 ± 1	288 ± 1	273 ± 1	284 ± 1	256 ± 1	280 ± 1	255 ± 1

Çizelge 4.4. Ekim ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Ekim	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017	19.10.2017
Deniz Durumu	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Durgun	Durgun	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı
Numune Alma Saati	16.15	15.30	15.00	13.45	12.45	11.15	10.30
Deniz Suyu Sıcaklığı (°C)	22,0 ± 0,1	20,8 ± 0,1	21,6 ± 0,1	21,3 ± 0,1	21,3 ± 0,1	20,3 ± 0,1	20,0 ± 0,1
pH	8,29 ± 0,01	8,32 ± 0,01	8,39 ± 0,01	8,30 ± 0,01	8,24 ± 0,01	8,18 ± 0,01	8,20 ± 0,01
İletkenlik (µs)	492 ± 1	490 ± 1	504 ± 1	464 ± 1	451 ± 1	475 ± 1	480 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	246 ± 1	245 ± 1	253 ± 1	232 ± 1	225 ± 1	237 ± 1	239 ± 1
TDS (mg/L)	325 ± 1	326 ± 1	336 ± 1	310 ± 1	300 ± 1	316 ± 1	319 ± 1

Çizelge 4.5. Kasım ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Kasım	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	16.11.2017	16.11.2017	16.11.2017	16.11.2017	16.11.2017	16.11.2017	16.11.2017
Deniz Durumu	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Dalgalı Rüzgarlı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Şiddetli Dalgalı Rüzgarlı	Şiddetli Dalgalı Rüzgarlı	Şiddetli Dalgalı Rüzgarlı
Numune Alma Saati	10.15	11.00	11.30	13.00	13.45	16.00	15.30
Deniz Suyu Sıcaklığı (°C)	17,1 ± 0,1	17,6 ± 0,1	17,3 ± 0,1	17,8 ± 0,1	17,6 ± 0,1	16,5 ± 0,1	16,8 ± 0,1
pH	8,33 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,30 ± 0,01	8,30 ± 0,01	8,26 ± 0,01	8,12 ± 0,01	8,19 ± 0,01
İletkenlik (µs)	382 ± 1	361 ± 1	424 ± 1	429 ± 1	383 ± 1	431 ± 1	425 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	190 ± 1	180 ± 1	212 ± 1	214 ± 1	191 ± 1	215 ± 1	213 ± 1
TDS (mg/L)	254 ± 1	240 ± 1	283 ± 1	285 ± 1	255 ± 1	287 ± 1	284 ± 1

Çizelge 4.6. Aralık ayı bölgelere göre deniz suyu örnekleri fiziksel verileri

Aralık	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge	6.Bölge	7.Bölge
	Büyük Kumla	Gemsaz	Kurşunlu	Mudanya	Eşkel	Karacabey Longoz	Karacabey Kurşunlu
Numune Alma Tarihi	27.12.2017	27.12.2017	27.12.2017	27.12.2017	27.12.2017	27.12.2017	27.12.2017
Deniz Durumu	Durgun	Durgun	Durgun	Durgun	Hafif Rüzgarlı Dalgalı	Şiddetli Rüzgarlı Hafif Dalgalı	Hafif Rüzgarlı Dalgalı
Numune Alma Saati	17.00	16.00	15.00	14.45	09.45	12.30	12.00
Deniz Suyu Sıcaklığı (° C)	14,1 ± 0,1	14,6 ± 0,1	14,9 ± 0,1	14,0 ± 0,1	12,0 ± 0,1	13,4 ± 0,1	14,0 ± 0,1
pH	8,21 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,31 ± 0,01	8,20 ± 0,01	8,17 ± 0,01	8,20 ± 0,01	8,19 ± 0,01
İletkenlik (µs)	535 ± 1	539 ± 1	531 ± 1	532 ± 1	500 ± 1	530 ± 1	532 ± 1
Tuzluluk (mg/L)	267 ± 1	270 ± 1	265 ± 1	266 ± 1	250 ± 1	265 ± 1	266 ± 1
TDS (mg/L)	357 ± 1	360 ± 1	352 ± 1	356 ± 1	332 ± 1	352 ± 1	354 ± 1

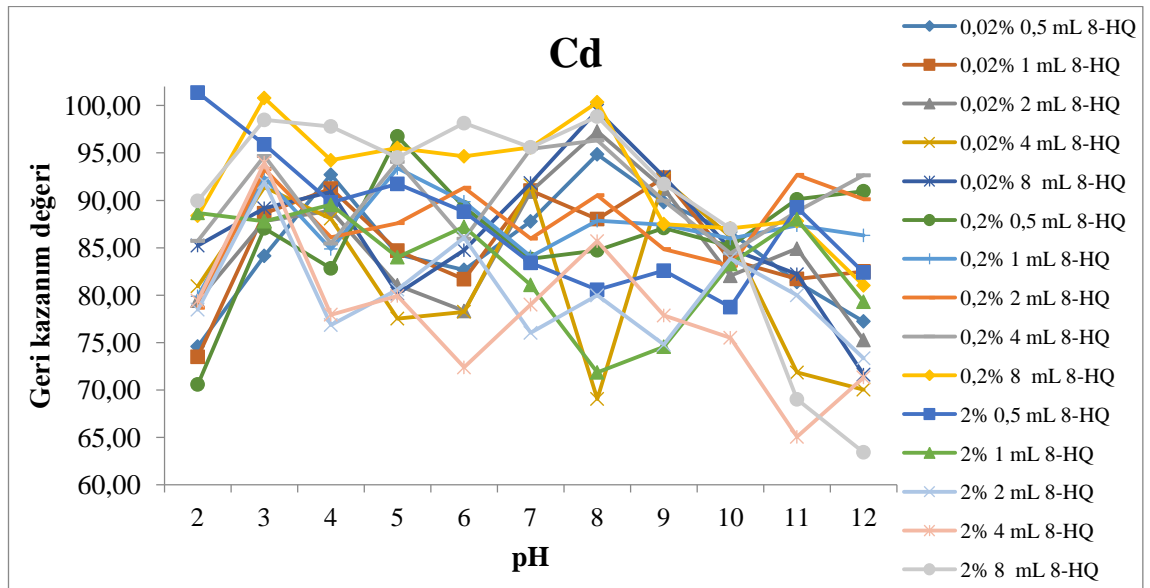
4.2. pH Etkisi, Kompleksleştirici Yüzdesi ve Kompleksleştirici Hacmi

Çalışmada Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementlerinin 8-HQ ile metal iyonlarının şelatları oluşturup aktif karbon dolgululu kolon kullanarak sentetik deniz suyu çözeltisindeki etkileri incelendi. 10,00 mL hacminde ve her bir element derişimi 2,5 mg/L olacak biçimde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.7' deki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

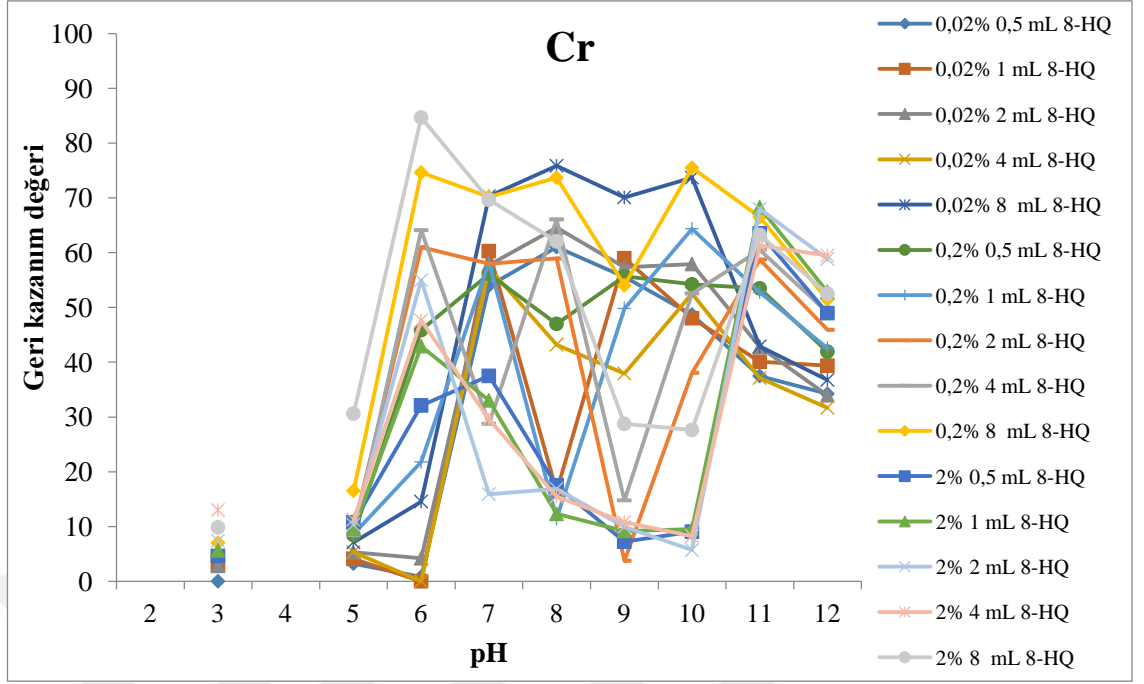
Çizelge 4.7. pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi için incelenen analitik değişkenler

pH	2,00 – 12,00
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02 – 0,2 – 2
Kompleksleştirici hacmi	0,50 – 1,00 – 2,00 – 4,00 – 8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	1M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent hacmi	5,00 mL
Kompleksleşme süresi	10 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

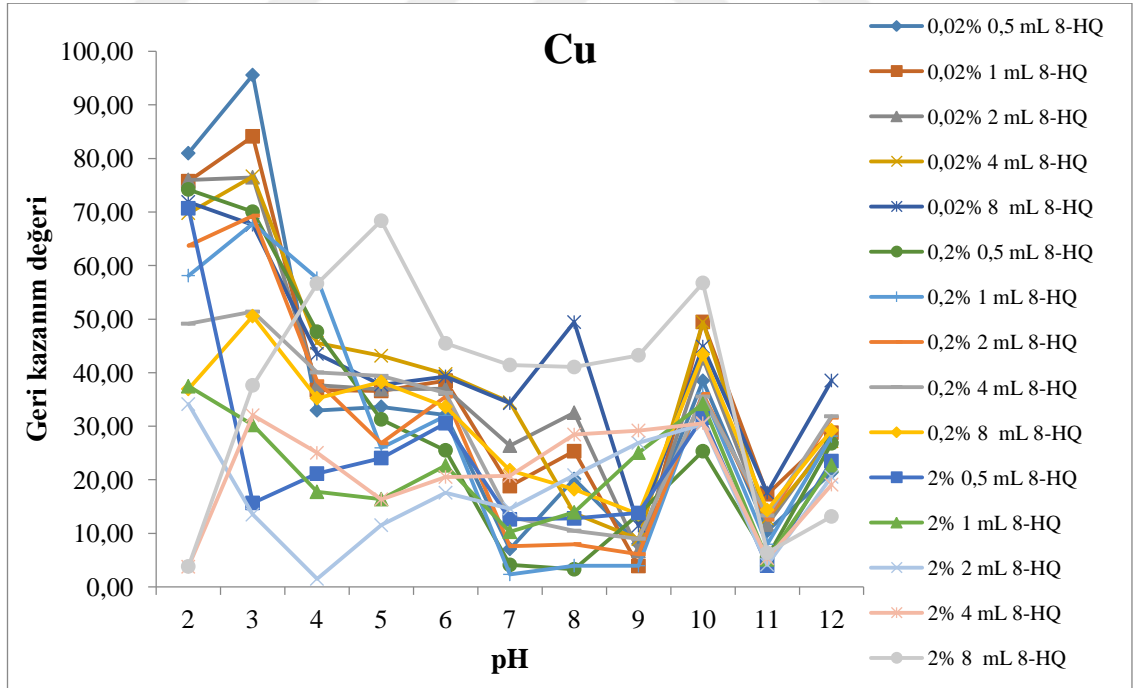
pH ve kompleksleştirici yüzdesi aynı olan çözeltiler sonrasında kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS’ de analiz için hazırlandı. Geri kazanım değerleri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi Cd için Şekil 4.1’ de, Cu için Şekil 4.2’ de, Cr için Şekil 4.3’ de, Ni için Şekil 4.4’ de, Pb için Şekil 4.5’ de ve Zn için Şekil 4.6’ da gösterilmiştir.



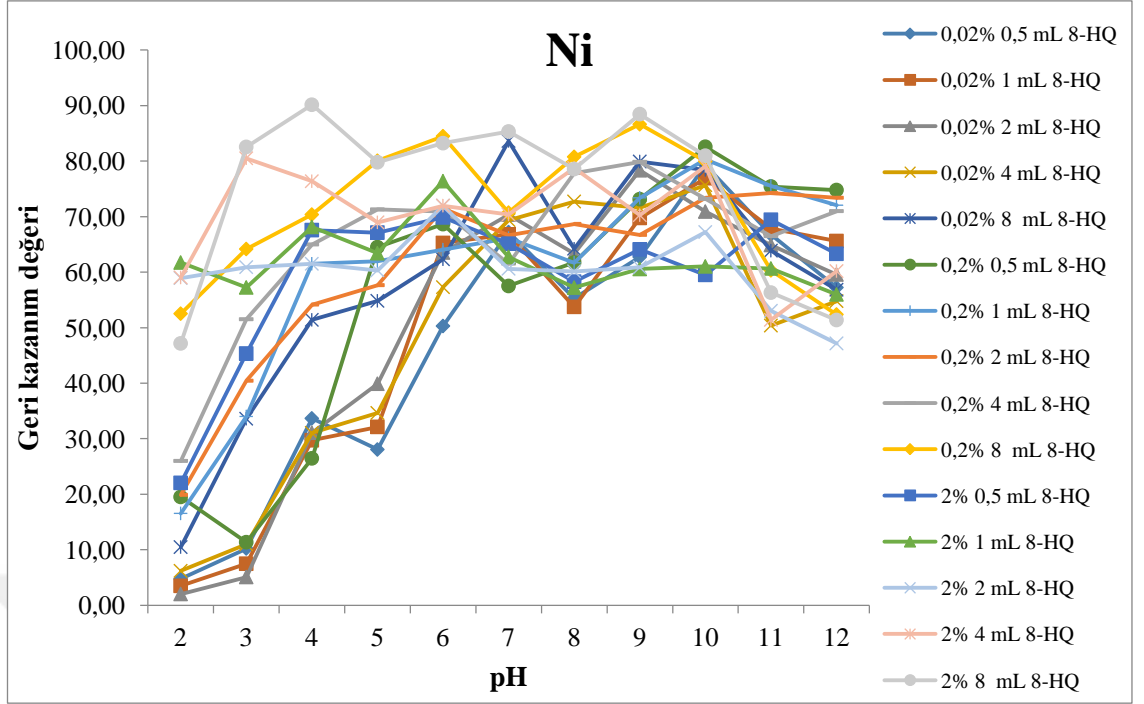
Şekil 4.1. Kadmiyum için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi



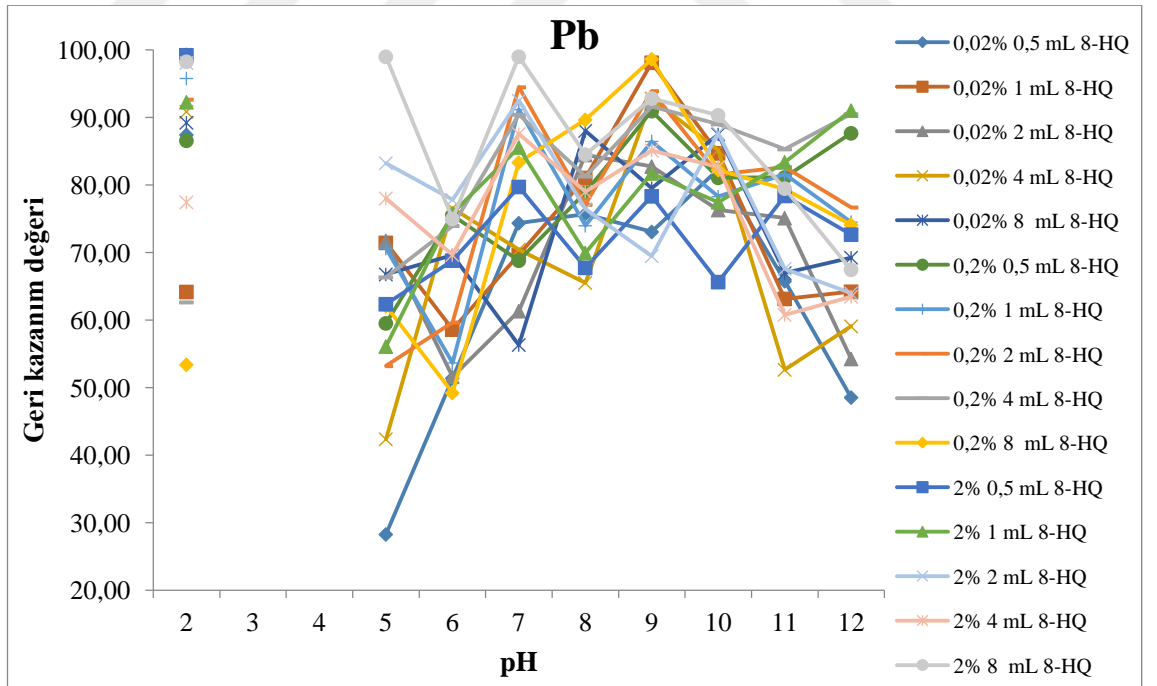
Şekil 4.2. Krom için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi



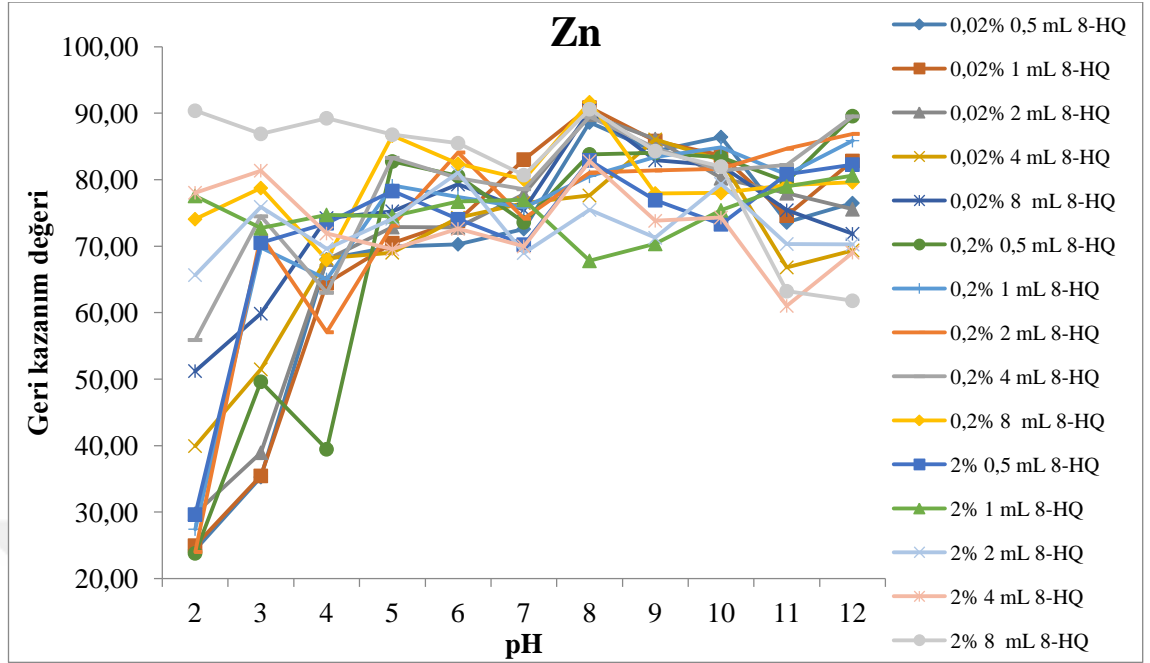
Şekil 4.3. Bakır için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi



Şekil 4.4. Nikel için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi

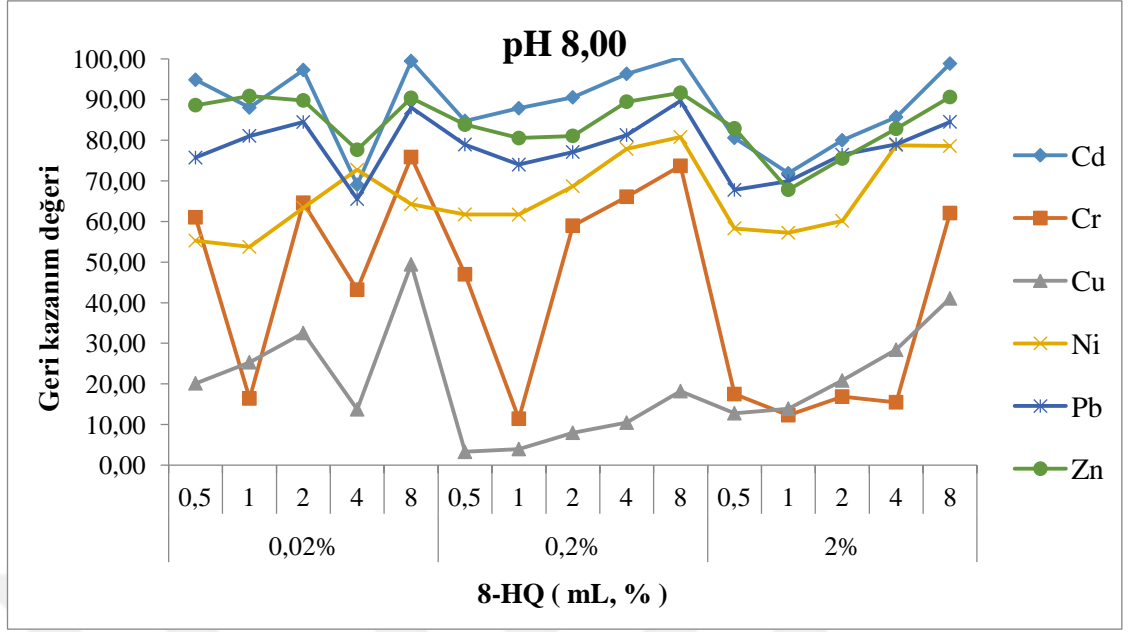


Şekil 4.5. Kurşun için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi

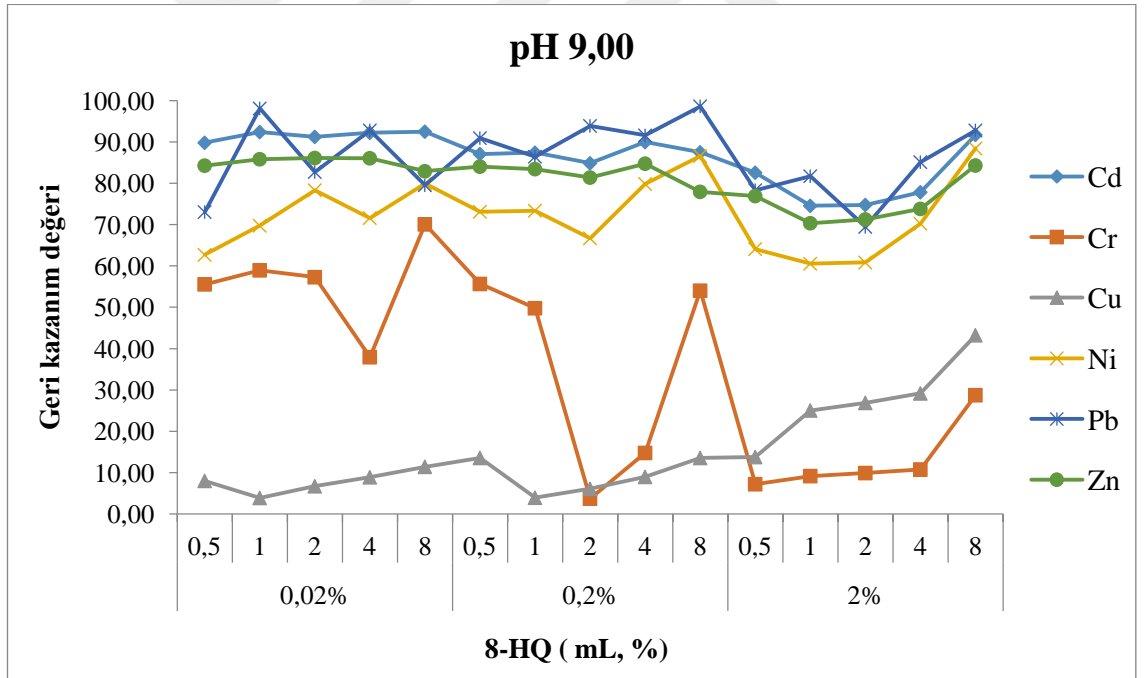


Şekil 4.6. Çinko için geri kazanım değeri pH etkisi, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi

Çalışılan tüm pH'larda Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonları için farklı geri kazanım değerleri elde edildi. Detaylı olarak pH 8 ve pH 9'da kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi geri kazanım değeri grafikleri Şekil 4.7' de ve Şekil 4.8' de gösterilmiştir. Çalışmada Cu hariç Cd, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değeri % 60 ve üzeri olduğundan pH 8,50' da çalışılması uygun bulundu. Diğer analitik değişkenlerin koşulları incelendiğinde Cu elementinin geri kazanım değerinin artacağı ön görülmektedir.



Şekil 4.7. pH 8,00'de, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi



Şekil 4.8. pH 9,00'da, kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi

Çalışmada Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının kompleksleştirici yüzdesi ve kompleksleştirici hacmi etkisi % 0,02'lik 8,00 mL 8-HQ çözeltisi tercih edildi.

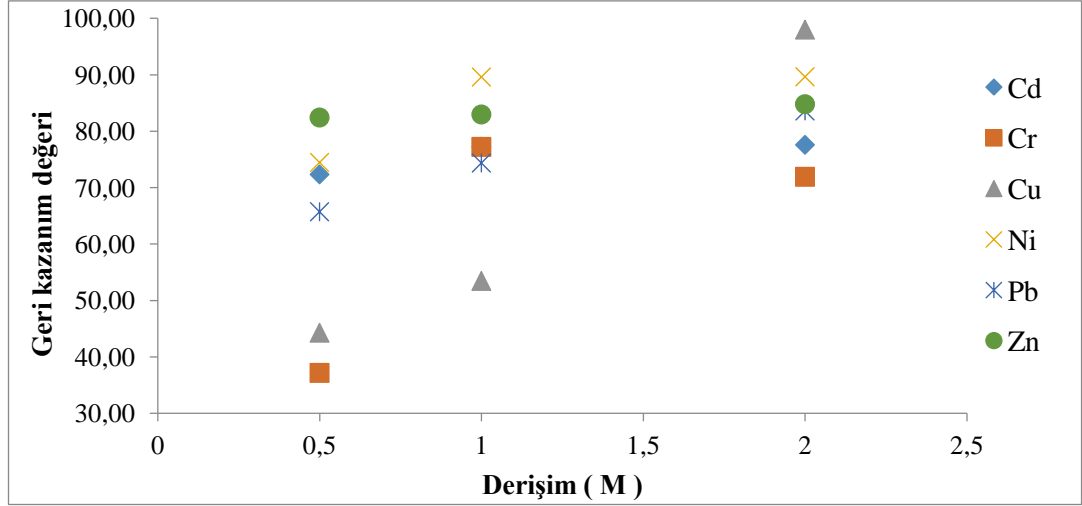
4.1.2. Elüsyon Çözeltisi Derişimi

10,00 mL hacminde her birinden 2,5 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişim içeren elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.8’ deki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

Çizelge 4.8. Elüsyon özeltisi derişimi için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon özeltisi derişimi	0,5 – 1 – 2M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent hacmi	5,00 mL
Kompleksleşme süresi	10 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS’ de analiz için hazırlandı. Elüsyon özeltisi derişimi geri kazanım değeri grafikleri Şekil 4.9’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Elüsyon çözeltisi derişimi geri kazanım değeri

Elüsyon çözeltisi derişimi çalışmaları sonucunda eş zamanlı Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değerleri % 70 değerinden yüksek gözlendiği derişim 2M HNO₃ çözeltisidir. En uygun koşul olarak 2M HNO₃ seçilmiştir.

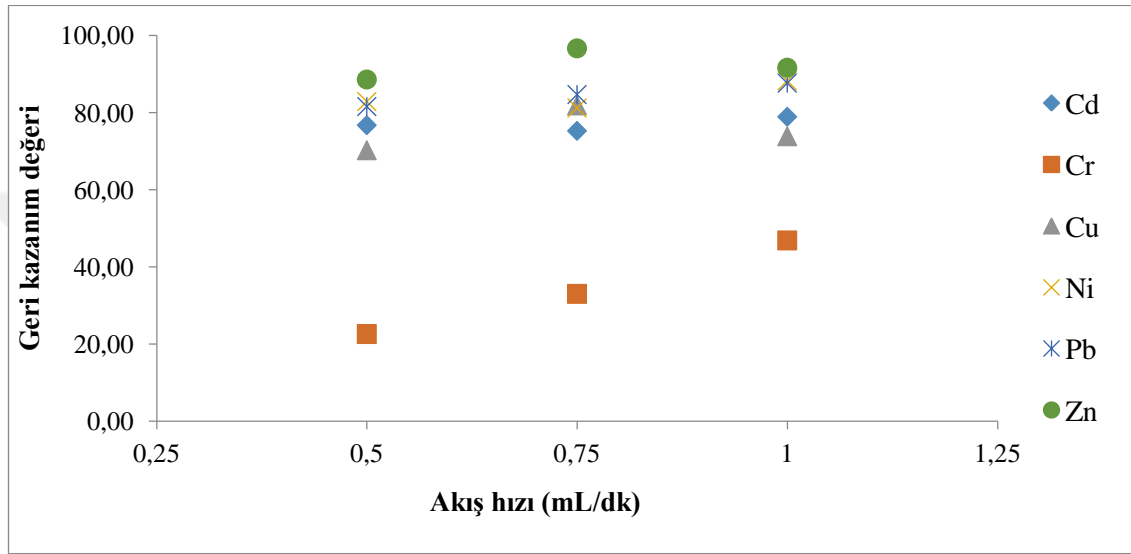
4.1.3. Numune ve Elüent Akış Hızı

10,00 mL hacminde her birinden 2,5 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişim içeren elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.9' daki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

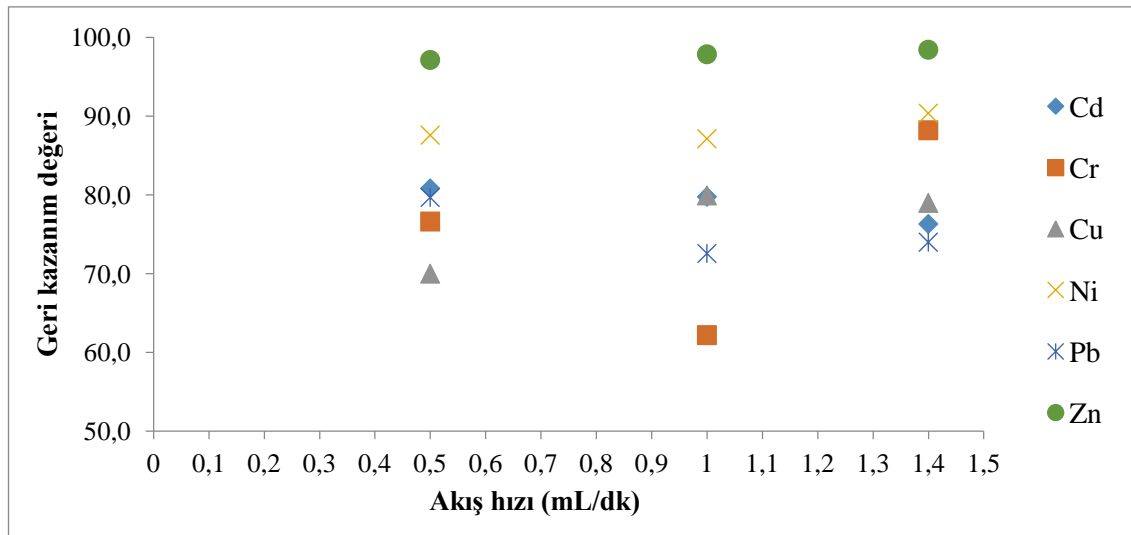
Çizelge 4.9. Numune ve elüent akış hızı için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2M HNO ₃
Numune akış hızı	0,5 – 0,75 – 1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	0,5 – 1,0 – 1,4 mL/dk
Elüent hacmi	5,00 mL
Kompleksleşme süresi	10 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS' de analiz için hazırlandı. Numune akış hızı geri kazanım değeri belirlenirken, elüent akış hızı 1,0 mL/dk olarak sabit tutuldu (Şekil 4.10). Elüent akış hızı geri kazanım değeri belirlenirken, numune akış hızı 1,0 mL/dk olarak sabit tutuldu (Şekil 4.11).



Şekil 4.10. Numune akış hızı geri kazanım değeri



Şekil 4.11. Elüent akış hızı geri kazanım değeri

Bu parameteler için; Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değerleri numune akış hızı geri kazanım değerine göre 1,0 mL/dk ve elüent akış hızı geri kazanım değerine göre de 1,4 mL/dk olarak belirlendi.

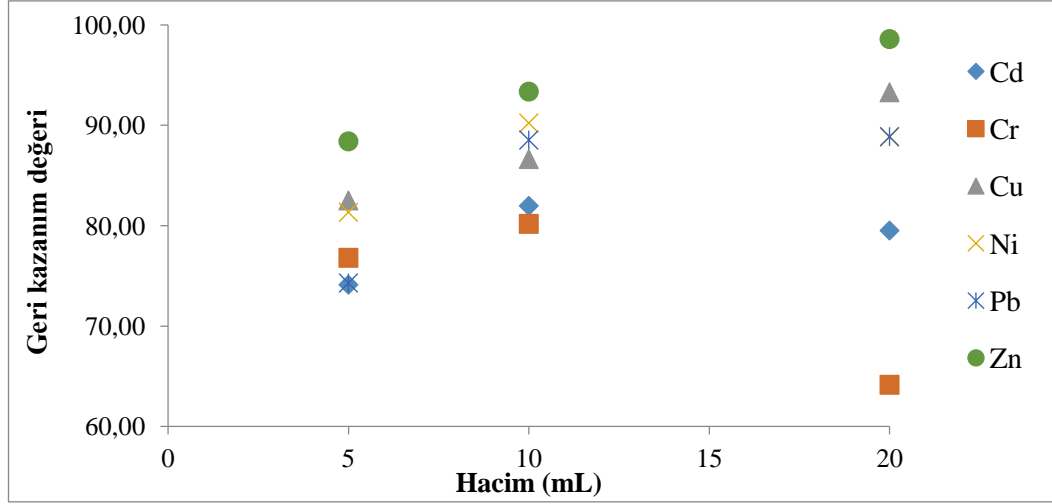
4.1.4. Elüent Hacmi

10,00 mL hacminde her birinden 2,5 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişim içeren elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.10' daki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

Çizelge 4.10. Elüent hacmi için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,4 mL/dk
Elüent hacmi	5,00 – 10,00 – 20,00 mL
Kompleksleşme süresi	10 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS' de analiz için hazırlandı. Elüent hacmi geri kazanım değeri Şekil 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Elüent hacmi geri kazanım değeri

Elüent hacmi çalışmasında, deneysel olarak gözlenen geri kazanım değerlerinin % 75 ‘den fazla olduğu 10,00 mL 2M HNO₃ çözeltisi kolondan Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının elüe edilmesi için seçilmiştir.

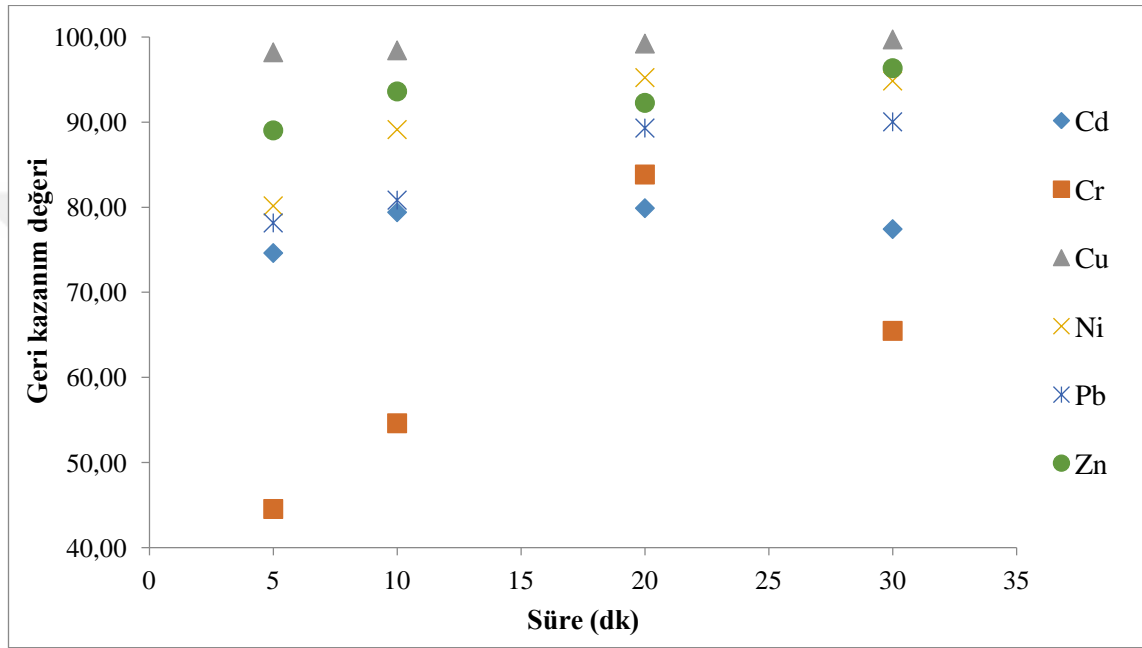
4.1.5. Kompleksleşme süresi

10,00 mL hacminde her birinden 2,5 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişim içeren elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.11’ deki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

Çizelge 4.11. Kompleksleşme süresi için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,4 mL/dk
Elüent hacmi	10,00 mL
Kompleksleşme süresi	5 – 10 – 20 – 30 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	1 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS' de analiz için hazırlandı. Kompleksleşme süresi geri kazanım değeri Şekil 4.13' de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Kompleksleşme süresi geri kazanım değeri

Kompleksleşme süresi ile ilgili Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değeri 20 dk' da % 75 ve üzeri olarak tespit edildi.

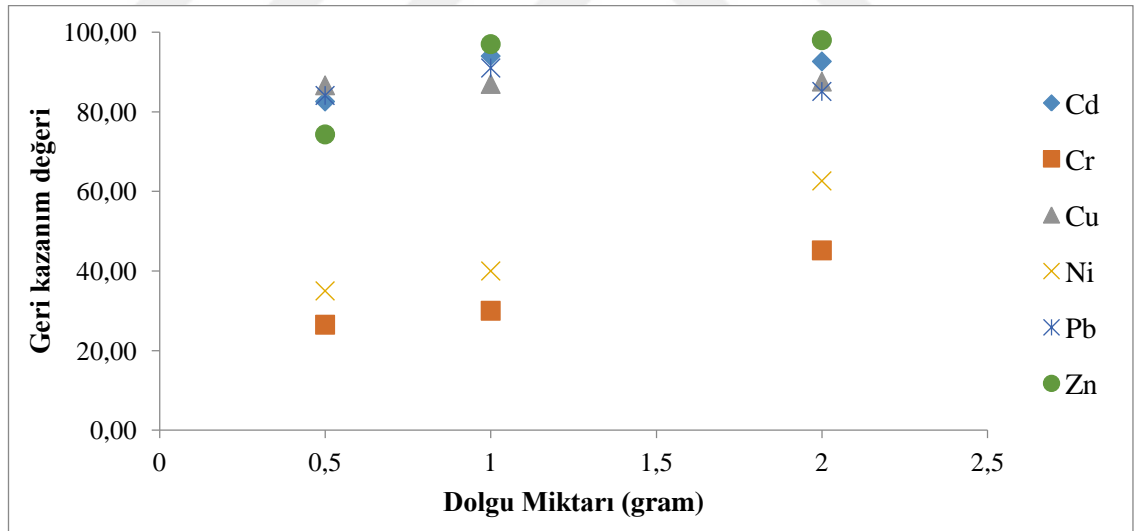
4.1.6. Kolon Dolgu Miktarı

10,00 mL hacminde her birinden 2,5 mg/L Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişim içeren elementleri içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.12' deki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

Çizelge 4.12. Kolon dolgu miktarı için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,4 mL/dk
Elüent hacmi	10,00 mL
Kompleksleşme süresi	20 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	0,5 – 1 – 2 g
Numune hacmi	10,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25 mL olacak şekilde AAAS' de analiz için hazırlandı. Kolon dolgu miktarı geri kazanım değeri Şekil 4.14' de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Aktif karbon dolgusu geri kazanım değeri

Kolon dolgu miktarının belirlenmesinde, numune sayısının fazla olması ve kullanılacak örnek hacminin arttırılabileceği göz önünde bulundurularak deney süresinin rutin çalışmaya da uygulanabilirliğini arttırmak için aktif karbon dolgu miktarı 1,0000 g olarak tercih edildi.

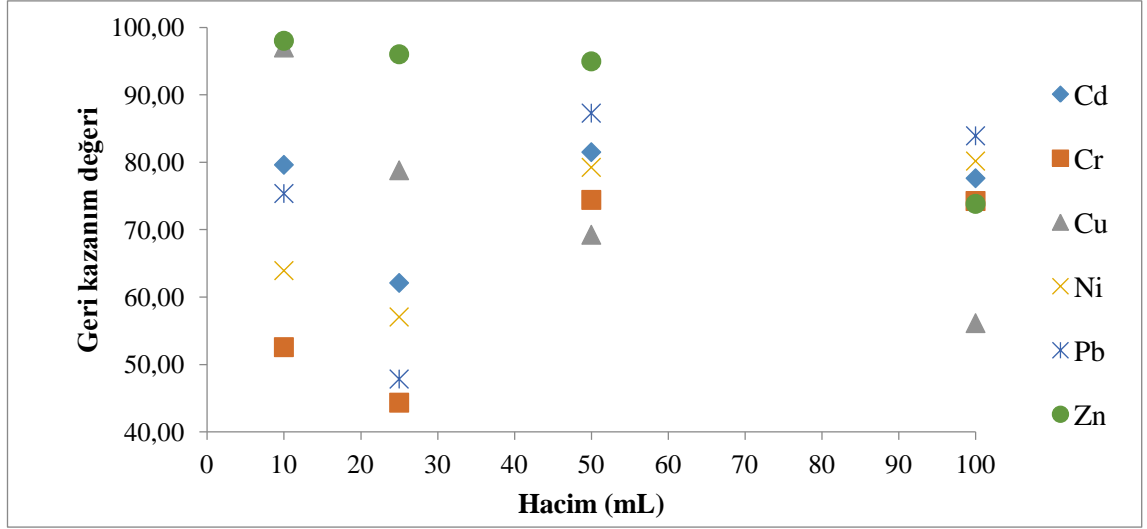
4.1.7. Numune Hacmi

10,00; 25,00; 50,00 ve 100,00 mL hacminde, son hacimde çözelti içinde deriştirme/seyreltme faktörüne göre 1 mg/L olacak şekilde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn derişimi içeren sentetik deniz suyu çözeltisi hazırlandı. Çizelge 4.13' deki koşullara göre hazırlanan sentetik deniz suyu numuneleri deney düzeneği kullanılarak arka arkaya kolondan geçirilmiştir (bkz. Şekil 3.6).

Çizelge 4.13. Numune hacmi için incelenen analitik değişkenler

pH	8,50
Kompleksleştirici yüzdesi	% 0,02
Kompleksleştirici hacmi	8,00 mL
Elüsyon çözeltisi derişimi	2M HNO ₃
Numune akış hızı	1,0 mL/dk
Elüent akış hızı	1,4 mL/dk
Elüent hacmi	10,00 mL
Kompleksleşme süresi	20 dk
Aktif karbon dolgu miktarı	0,5 – 1 – 2 g
Numune hacmi	10,00 – 25,00 – 50,00 – 100,00 mL
Son hacim	25,00 mL

Kolonda kalıntı veya etkileşim olup olmadığı kontrol etmek için ayrı ayrı 5,00 mL deiyonize su ve 5,00 mL elüent deney işlemine tabi tutuldu. Numune toplama kabında toplanan numuneler deiyonize su ile son hacim 25,00 mL olacak şekilde AAAS' de analiz için hazırlandı. Numune hacmi geri kazanım değeri Şekil 4.15' de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Numune hacmi geri kazanım değeri

Numune hacmi belirlenmesinde, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının geri kazanım değeri % 70 ve üzeri olduğundan 50,00 mL numune hacmi tercih edildi.

4.2. Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) ile Metot Geçerli Kılma

Çalışmada belirlenen metot koşullarının uygunluğunu kontrol etmek için Sigma-Aldrich QC3163 deniz suyu sertifikalı referans malzemesi kullanıldı (Şekil 4.16).

Certificate of Analysis

Trace Metals 1 in Seawater - QC

Certified
Reference
Material

Product ID QC3163-500ML
Lot LRAB7304
Expiration Date December 31, 2019
Storage Conditions Store at 2-8°C

Analyte	Units	Certified ^{1,4} Value	k ⁵	Standard ² Deviation	Acceptance ³ Interval
Aluminum, Al Traceable to: NIST SRM 3101a	µg/L	1830 ± 32.6	2.00	183	1280 to 2370
Arsenic, As Traceable to: NIST SRM 3103a	µg/L	584 ± 10.4	2.00	58.4	409 to 759
Beryllium, Be Traceable to: NIST SRM 3105a	µg/L	227 ± 4.06	2.00	22.7	159 to 295
Cadmium, Cd Traceable to: NIST SRM 3108	µg/L	609 ± 10.9	2.00	60.9	426 to 792
Chromium, Cr (total) Traceable to: NIST SRM 3112a	µg/L	426 ± 7.60	2.00	42.6	298 to 554
Cobalt, Co Traceable to: NIST SRM 3113	µg/L	588 ± 10.5	2.00	58.8	412 to 764
Copper, Cu Traceable to: NIST SRM 3114	µg/L	120 ± 2.15	2.00	12.0	84.0 to 156
Iron, Fe Traceable to: NIST SRM 3126a	µg/L	2340 ± 42.0	2.00	234	1640 to 3050
Lead, Pb Traceable to: NIST SRM 3128	µg/L	533 ± 7.60	2.00	53.3	373 to 693
Lithium, Li Traceable to: NIST SRM 3129a	µg/L	702 ± 12.5	2.00	70.2	491 to 913
Manganese, Mn Traceable to: NIST SRM 3132	µg/L	477 ± 8.51	2.00	47.7	334 to 620
Mercury, Hg Traceable to: NIST SRM 3133	µg/L	22.4 ± 0.399	2.00	2.24	15.7 to 29.1
Nickel, Ni Traceable to: NIST SRM 3136	µg/L	1360 ± 24.3	2.00	136	950 to 1770
Selenium, Se Traceable to: NIST SRM 3149	µg/L	240 ± 4.27	2.00	24.0	168 to 312
Vanadium, V Traceable to: NIST SRM 3165	µg/L	104 ± 1.85	2.00	10.4	72.8 to 135
Zinc, Zn Traceable to: NIST SRM 3168	µg/L	1420 ± 25.4	2.00	142	1000 to 1850

Sample Information

DESCRIPTION

- Sample is ready to use.
- The salinity of this sample is approximately 3.5%. The sample is acidified to a pH of less than 2.

SIGMA-ALDRICH
2501 St. Louis Service Rd. Lisle, IL 60132
312-974-8844 www.sigmaaldrich.com

Şekil 4.16. SRM QC3163 analiz sertifikası

Yapılan çalışmada geliştirilen metodun deniz suyunda bulunabilecek Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Sr^{2+} iyon derişimleri etkisi olup olmadığını incelemek için literatürde mevcut olan çalışmalar dikkate alındığında, sentetik deniz suyu örneği için verilen tuz bilgilerinden ilgili iyonların etkilerinin metod optimizasyonu sırasında sonuçlara yansıdığı ve optimizasyon şartlarında seçimlerde geri kazanım içinde değerlendirmeye alınmıştır.

Sertifikalı referans malzeme kullanılarak iki farklı kalibrasyon değerlendirmesi yapılmıştır. Standart kalibrasyonla hesaplanan SRM derişimleri olarak ifade edilen çalışmada; Çizelge 3.5’de belirlenen analitik değişkenlerle hazırlanan SRM çözeltisinin

AAAS’de standart kalibrasyon yöntemi kullanılarak elementler tayin edilmiştir. Aktif karbon dolgulu kolon sonrası kalibrasyon ile hesaplanan SRM derişimleri olarak ifade edilen çalışmada da; kalibrasyon için kullanılan çözeltilerin, aktif karbon dolgulu kolon sonrası değişimlerinin kontrol edilmesi için yapılmıştır. Çizelge 3.5’de belirlenen analitik değişkenlerle hazırlanan kalibrasyon çözeltileri kullanılarak SRM çözeltisinde (bkz. Şekil 3.6) aktif karbon dolgulu kolon düzeneği kullanılarak elementlerin tayini AAAS ile gerçekleştirilmiştir.

Optimize edilen deniz suyu metodunun gerçek örneklere uygulanmadan önce metod geçerliliği için, ticari olarak satılan deniz suyu sertifikalı referans maddesi QC-3163 ile uygulama yapılmıştır. Verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde Excel 2007 kullanılarak hesaplanan t-testi (tek kuyruklu dağılım, iki örnek eşit olmayan varyans ve % 95 güven aralığı parametreleri ile) sonuçları Çizelge 4.15’ de özetlenmiştir.

Çizelge 4.15. Standart kalibrasyonla ve aktif karbon kolon sonrası kalibrasyon ile hesaplanan değerler ve t-testi sonuçları (n=3)

Element	Standart kalibrasyonla hesaplanan				Aktif karbon kolon sonrası kalibrasyonla hesaplanan				t- testi $\alpha=0,05$ P=%95
	SRM Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	% RSD	Standart Sapma	Geri kazanım değeri %	SRM Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	% RSD	Standart Sapma	Geri kazanım değeri %	
Cd	624	0,370	2,31	102	628	0,370	2,33	103	0,037
Cr	406	0,095	0,38	95	407	0,095	0,39	96	0,008
Cu	102	2,483	2,53	85	106	2,483	2,63	88	0,040
Ni	1231	1,044	12,85	91	1242	1,044	12,97	91	0,014
Pb	543	2,802	15,21	102	549	2,802	15,38	103	0,025
Zn	1701	0,151	2,56	120	1710	0,151	2,58	120	0,005

Sertifikalı referans madde ile aktif karbon dolgulu kolon işleminde sonuçlar t-testine göre değerlendirildiğinde elde edilen verilen $p<0,05$ olması nedeniyle belirli bir fark olmadığı kabul edilmektedir. Bu sonuçlar, gerçek deniz suyunda eş zamanlı belirtilen altı elementin tayininin % 95 güven aralığında uygulanabilirliğini açıklamaktadır.

4.3. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanması

Çizelge 3.5’ de belirlenen en uygun çalışma koşulları kullanılarak, 6 ay boyunca rutin olarak toplanan deniz suyu numunelerinde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementleri tayin edildi. AAAS’de üç tekrarlı yapılan (n=3) analizler sonucunda Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn elementleri için 5 noktalı kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Doğrusal aralık ve hesaplanan regresyon katsayıları (R^2), tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) değerleri Çizelge 4.16’ de verilmektedir.

Çizelge 4.16. Doğrusal aralık, R^2 değerleri, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) değerleri (n=3)

Element	Doğrusal Aralık (mg/L)	Regresyon Katsayısı (R^2)	Standart Sapma	Tespit Limiti (mg/L)	Tayin Limiti (mg/L)	Mevzuat Limitleri (mg/L)
Cd	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9858	0,0005	0,0172	0,0574	0,01
Cr	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9971	0,0001	0,0171	0,0571	0,10
Cu	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9999	0,0005	0,0278	0,0928	0,01
Ni	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9971	0,0002	0,0541	0,1805	0,10
Pb	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9999	0,0004	0,0809	0,2697	0,10
Zn	0 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10	0,9725	0,0002	0,0071	0,0238	0,10

Geliştirilen aktif karbon dolgulu kolon ile deniz suyundan eş zamanlı olarak Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn elementlerinin tayini için gözlenen tespit limitlerinin genel olarak Çizelge 2.2’ de belirtilen limitler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Belirtilen tüm elementlerin aynı anda ve tek bir örnek hazırlama basamağı ile tayin edilmesinde, elementlerin ortam pH değişimine karşı çökme davranışı, tuz içeriği yüksek olan matris girişiminde geri kazanım değerlerine etkisi gözlenmektedir. Bu nedenle Çizelge 4.16’da Cu ve Cd için Hesaplanan LOD değerlerinin mevzuat limitlerinden yüksek olduğu görülmektedir. hazırlanan kalibrasyon grafiklerinin regrasyon katsayısı değerleri uyumlu ve tutarlıdır.

Geliştirilen aktif karbon dolgulu kolon deniz suyundan element tayinindeki veriler literatür verileri ile Çizelge 4.17’ de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.17. Geliştirilen metodun literatür ile karşılaştırılması

Elementler	Numune	Şelatlaştırıcı	Ligand	Elüent	Tespit Limiti	Kaynaklar
Cu, Fe, Pb, Ni, Cd, Bi	Atık su	Amberlite XAD-4	DDTC	Aseton	Cu 4, Fe 15, Pb 19, Ni 23, Cd 2, Bi 19 µg/L	Uzun ve ark. 2001
Cu, Fe, Pb	Nehir suyu ve Atık su	Naftalin metiltrioktil amonyum klorür	Metiltimol mavisi	3 M HNO ₃	Cu 0,54, Fe 3,1, Pb 4,5 ng/mL	Pourreza ve Hoveizavi 2005
Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Cd, Pb	Nehir suyu ve Deniz suyu	Diaion SP-850	Alfa-benzoin oksim	1 M HNO ₃	Cr 0,65, Mn 0,42, Fe 0,28, Co 0,73, Cu 0,30, Cd 0,47, Pb 0,50 µg/L	Soylak ve Tüzen 2006
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Deniz suyu	Aktif karbon	8-HQ	1 M HNO ₃	Cd 0,02, Cr 0,02, Cu 0,03, Ni 0,05, Pb 0,08, Zn 0,01 mg/L	Bu çalışma,

Literatür incelendiğinde, deniz suyu vb. örnekler için metal tayininde örnek hazırlama amacıyla yaygın olarak polimerik ve doğal dolgu maddelerinin kullanıldığı ticari kolonlar tercih edilmiştir. Aktif karbon ucuz ve kolay ulaşılabilir olduğundan literatürde yaygın olarak batch/bulk tipi olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda aktif karbon dolgulu kolon kullanılmış olup, elde edilen sonuçlar tespit limitleri açısından diğer literatür ile uyumlu bulunmuştur.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bursa ili sahil bölgelerinden 2017 yılının Temmuz ve Aralık aylarını kapsayan 7 farklı noktadan toplam 42 adet deniz suyu örneği toplandı. Anlık olarak saha da ölçülen deniz suyu sıcaklığı ve pH, deniz suyu numuneleri mevsimsel değişime göre olması gereken uygunlukta belirlendi. Toplam çözünmüş katı madde (TDS) aylara göre değişim gösterse de, iletkenlik ve tuzluluk sonuçları aylara göre birbiri içinde tutarlı sonuçlar gösterdi.

Çalışmada deniz suyu örneklerinde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal düzeyleri aynı örnek hazırlama işlemi sonrasında tayin edildi. Geliştirilen örnek hazırlama basamağı SRM ile çalışıldığında %85-120 aralığında geri kazanım değerleri gözlenmiş olup, SRM sertifikasında (bkz. Şekil 4.16) belirtilen element derişimleri ile t-testine göre uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Metot optimizasyonu için geri kazanım değerleri kullanılarak en uygun çalışma koşulları belirlendi (bkz. Çizelge 3.5).

Çizelge 2.2' deki yasal mevzuatta belirtilen değerler metallerin tayinlerinde kullanılacak limit değerleri olarak kabul edildi. Deniz suyunda Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonlarının tayini AAAS cihazında yapıldı. Çalışma sonucunda gerçek deniz suyu örneklerinde Cd, Cu, Cr, Ni, Pb ve Zn metal iyonu derişimleri tespit limitlerinin (<LOD) ve yasal mevzuat değerlerinin (bkz. Çizelge 2.2) altında tespit edilmiştir. Bu açıdan bakıldığında deniz suyunun metal kirlilik düzeyini tespit etmede, tek başına yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Deniz suyu örnekleriyle birlikte, sediment ve çeşitli deniz canlılarının da eş zamanlı incelenerek kirlilik düzeyi izleme çalışmalarının da yapılması gerekliliği ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak deniz suyu örneklerinde eser düzeyde bulunan kadmiyum, bakır, krom, nikel, kurşun ve çinkonun 8-HQ ile eş zamanlı örnek hazırlama basamağı sonrası AAAS' de tayin edilebilir aktif karbon kolon yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen veriler daha sonra yapılacak çalışmalar açısından alt yapı oluşturmaktadır. Ayrıca elde edilen verilere göre Bursa sahil sularının metal düzeyinin düşük olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 1997.** TS ISO 5667-9, Su Kalitesi Deniz Sularından Numune Alma Bölüm 9 Kılavuzu, 1997. Türk Standardı, Türkiye
- Anonim, 2004.** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 4-Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri.<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>-(Erişim tarihi 14/07/2017).
- Anonim, 2013.** ASTM D1141-98, Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 2008. Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu, Amerika Birleşik Devletleri
- Anonim, 2013.** TS EN ISO 5667-3, Su Kalitesi Numune Alma Bölüm 3 Su Numunelerinin Muhafaza, Taşıma Ve Depolanması İçin Kılavuzu, 2007. Türk Standardı, Türkiye
- Anonim, 2015.** Bursa İli Bütünleşik Kıyı Alanları Planı Plan Açıklama Raporu. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Mekansal Planlama Genel Müdürlüğü, 2015, Ankara
- Anonim, 2017.** 2014-2016 Marmara Denizi Özet Raporu. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ÇED, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, 2017, Ankara
- Anonim, 2018.** Analitik Metotların Amaca Uygunluğu Metodun Geçerli Kılınması ve İlgili Konular için Laboratuvar Kılavuzu, Eurachem 2014.
- Anonim, 2019a.** Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu. Türk Akreditasyon Kurumu. http://www.turkak.org.tr/TURKAKSITE/docs/bilgilendirme_kilavuzlari/METODUN_G E%C3%87ERL%C4%B0_KILINMASI_VE_DOGRULANMASI_ICIN_BILGILENDIRME_KILAVUZU_20052019_1625.pdf-(Erişim tarihi: 12.07.2019).
- Anonim, 2019b.** Critical values of the student's t distribution. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3672.htm>-(Erişim tarihi: 12.07.2019).
- Armağan, F. 2000.** Kolonda katı faz özütleme ile bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.
- Awadh, O.A., Salman M.A., Adeeb K.A., Amjad M.S., Thamer S.A. 2019.** Silica-based chelating resin bearing dual 8-Hydroxyquinoline moieties and its applications for solid phase extraction of trace metal analysis from seawater prior to thier analysis by ICP-MS. *Arabian Journal of Chemistry*, 12: 360-369.
- Bakar, C., Baba, A. 2009.** Heavy metals and human health: environmental health problem from twenty centuries to future generation. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştay, 30 Ekim-1 Kasım 2009, Ürgüp, Nevşehir.
- Bulut, V.N., Gündoğdu A., Celal Duran, C., Şenturk, H.B., Soylak, M., Elçi, L., Tüfekçi, M., 2007.** A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 155-163.
- Ceccarini, A., Cecchini, I., Fuoco, R. 2004.** Determination of trace elements in seawater samples by on-line column extraction/graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 79(2005): 21– 24.
- Divrikli, Ü., Elçi, L. 2002.** Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 452: 231–235.

- Divrikli Ü., Akdoğan A., Soylak, M., Elçi, L. 2007.** Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 331–337.
- Döner, G., Ege, A. 2005.** Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 547: 14–17.
- Duran, C., Gündoğdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elçi, L., Şentürk, H.B., Tüfekçi, M., 2007.** Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 146: 347–355.
- Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yıldırım, N., Soylak, N., Şentürk, H. B., Elçi, L. 2009.** Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation/preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 294–299.
- Dündar, Y., Aslan, R. 2005.** Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri. *Kocatepe Tıp Dergisi, Cilt 6 No: 2.*
- Ege A. 2005.** Deniz suyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin Al(OH)₃ ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve AAAS ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.*
- Elçi, L. 1983.** Bazı eser elementlerin aktif karbonda zenginleştirildikten sonra AAS ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.*
- Elçi, L. 1986.** Değişik ortamlardaki eser elementlerin aktif karbonla zenginleştirilerek D.C. ark AES ile tayinleri. *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.*
- Elçi, L., Şahin, U., Öztaş, S. 1997.** Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. *Talanta*, 44: 1017-1023.
- Elçi, L., Kartal, A.A., Soylak, M. 2008.** Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 454–461.
- Ergül, H. A., Varol, T., Ay, U. 2013.** Investigation of heavy metal pollutants at various depths in the Gulf of Izmit. *Marine Pollution Bulletin*, 73: 389–393.
- Güven, K. C., 2018.** Çevre kirliliği: Deniz kirliliği analiz yöntemleri ilgili uluslar arası sözleşmeler, Editörler: Güven K. C., Öztürk, B., Tüday, İstanbul, s. 1-99.
- İzgi, B., 2001.** Biyolojik ve gıda örneklerinde selenyum tayini ve fraksiyonlama (türlendirme) çalışmaları. *Doktora Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.*
- Julius, L., 1975.** Handbook of analytical chemistry. Mir Publishers, Moskova, Rusya, 488pp.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004.** Metallerin çevresel etkileri I. TMMOB metalurji mühendisleri odası metalurji dergisi, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf-(Erişim tarihi: 28/08/2018)
- Özbolat, G., Tuli., A. 2016.** Effects of heavy metal toxicity on human health. *Archives Medical Review Journal*, 25(4): 502-521.

- Özdemir, Ö., Tabanlı, G., 2016.** Çinko eksikliğinin alerjik hastalıklardaki rolü. *Sakarya Tıp Dergisi*, 6(4): 267-274.
- Özyurt, N.N., Bayarı, C.S., Doğru, M.Ş., Arıkan, A., 2001.** Akkuyu körfezi(Mersin) deniz suyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri., *Hacettepe Üniveristesi Yerbilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi Bülteni*, 24: 113-126.
- Peker, D. S. K., Türkoğlu, O., Soylak, M. 2007.** Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 143: 555–560.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G. 2002.** Genel Kimya 1 İlkeler ve Modern Uygulamalar. Palme Yayıncılık, Ankara, 577 s.
- Pourreza, N., Hoveizavi, R. 2005.** Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination. *Analytica Chimica Acta*, 549: 124–128.
- Saraçoğlu, S. 2001.** Chromosrob-102 reçinesi kullanılarak katı faz özütleme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini. *Doktora Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.
- Saraçoğlu, S., Soylak, M., Peker, D. S. K., Elçi, L., dos Santos, W.N.L., Lemose, V.A., Ferreira, S.L.C. 2006.** A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 575: 133–137.
- Skoog, A. D., Holler, F. C., Nieman, T. A. 1997.** Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 5: 206-227.
- Soylak, M., Tüzen, M., 2006.** Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 1496–1501.
- Topçuoğlu, S. 2018.** Denizel Biota örneklerinde ağır metal kontaminasyonu: Deniz kirliliği analiz yöntemleri ilgili uluslar arası sözleşmeler, Editörler: Güven K. C., Öztürk, B., Tüden, İstanbul, s. 205-225.
- Trujillo, I. S., Alonso, E. V., de Torres, A. C., Pavón, J. M. C. 2012.** Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS. *Microchemical Journal*, 101: 87–94.
- Tüzen, M., Soylak, M. 2009.** Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 724–729.
- Urucu O. 2010.** Deniz suyunda ağır metal tayini için yeni bir yöntem geliştirilmesi. *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Uzun A., Soylak, M., L. Elçi, L. 2001.** Preconcentration and separation with amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 54: 197–202.
- Wright J., Colling, A. 1995.** *Seawater : its composition, properties and behaviour*. Open University, Oxford, UK, 172 pp
- Varol T. 2012.** İzmit körfezi deniz suyunda doğu, merkez ve batı basenleri su kolonlarında derinliğe göre ağır metal tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Wang, J., Ye, S., Laws, E. A., Yuan, H., Ding, X., Zhao, G. 2017.** Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Shallow Sea Wetland of the Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 120: 347–354.

Yılmaz, A. 2012. Kimyasal analizlerde metot validasyonu ve verifikasyonu. Türklab Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği, http://turklab.org/tr/TURKLAB_Rehber_01_Rev.2.pdf-(Erişim tarihi:28.08.2018).



EKLER

- EK 1** Uludağ Üniversitesi ile Bursa Büyükşehir Belediyesi arasında imzalanan Çevrenin Korunması, Çevre Bilincinin Geliştirilmesi, Çevre Sorunlarının Çözümüne Katkı Sağlanması İşbirliği Protokolü
- EK 2** Uludağ Üniversitesi ile Bursa Büyükşehir Belediyesi arasında imzalanan Çevrenin Korunması, Çevre Bilincinin Geliştirilmesi, Çevre Sorunlarının Çözümüne Katkı Sağlanması İşbirliği Protokolü kapsamında “Bursa İli Sahil Bölgelerinde Metal Düzeylerinin İzlenmesi “ tez çalışmasına “Olur“ destek yazısı



EK 1 İşbirliği Protokolü



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
Personel Daire Başkanlığı



Sayı: 65189485-724.01.03/20399
Konu: Akademik Çalışma Konuları Hk.

16/05/2017

Üniversitemiz ile Bursa Büyükşehir Belediyesi arasında imzalanan işbirliği protokolü kapsamında Üniversitemiz bünyesindeki master ve doktora öğrencilerine bilimsel destek sağlanacak konulara ilişkin ilgili kurumdan alınan yazı örneği ekte gönderilmiştir. Bilgilerinizi ve gereğini rica ederim.

Prof. Dr. Yusuf ULCAY
Rektör

Ek :
Yazı Örneği (1 adet)

Dağıtım :
Mühendislik Fakültesi Dekanlığına
Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu Belge, 5070 sayılı Kanun hükümlerine uygun olarak elektronik imza ile imzalanmıştır.

U.Ü. Personel Daire Başkanlığı Görükle Kampusu 16059 Nilüfer/BURSA Bilgi İçin: Banu ALAN
Tel : 0224 2940100- 2940121 Faks: 0224 2940115 Bilg. İşt.
e-posta : akper@uludag.edu.tr, akademik@uludag.edu.tr Tel : 0224 2940122
Elektronik Ağ: www.uludag.edu.tr

Bu belge UDOS ile hazırlanmıştır. Teyit için: <https://udos.uludag.edu.tr/teyit/?DwepwVJmnE6H11Ei5dKE3g>



EK 1 İşbirliği Protokolü (devam)



T.C.
BURSA BÜYÜKŞEHİR BELEDİYE BAŞKANLIĞI
Sahil Hizmetleri Dairesi Başkanlığı
Sahil Hizmetleri Şube Müdürlüğü



Sayı : 33441480-804.01- E.69703
Konu : Akademik Çalışma Konuları Hk.

24.4.2017

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ'NE

6360 sayılı "On Üç İlde Büyükşehir Belediyesi Ve Yirmi Altı İlçe Kurulması İle Bazı Kanun Ve Kanun Hükmünde Kararnamelerde Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun" ile Büyükşehir Belediye sınırlarımız il sınırlarına genişlemiş ve hizmet alanımıza Sahil ve Denizlerimiz de eklenmiştir.

Bursa Büyükşehir Belediyesi sınırlarına giren sahil ve denizlerimizin yıllardır alamadığı hizmeti süratle yerine getirebilmek için Sahil Hizmetleri Dairesi Başkanlığı birimimiz kurulmuş olup; bu birimimiz eliyle Sahil ve Deniz ile ilgili her türlü plan, proje, yapım, bakım onarım, temizlik ve çeşitli araştırma hizmetleri verilmeye başlanmıştır.

07.06.2016 Tarih ve 951 karar no.'lu Bursa Büyükşehir Belediyesi Meclis Kararı ile "...kongre, konferans, bilimsel araştırmalar ile ilgili şehrimizi tanıttacak- fayda sağlayacak projelerde destek verme..." amacıyla Uludağ Üniversitesi ve Büyükşehir Belediyemiz arasında İşbirliği Protokolleri yapmak üzere Bursa Büyükşehir Belediye Başkanımıza yetki verilmiştir.

Söz konusu Meclis Kararı kapsamında Üniversiteniz ve Belediyemiz arasında yapılacak İşbirliği Protokolü ile, Büyükşehir Belediyemizin ihtiyaç duyduğu aşağıda belirtilen konularda Uludağ Üniversitesi bünyesindeki master ve doktora öğrencilerine bilimsel çalışma yaptırılması hususunda Belediyemizce gereken destek sağlanacaktır.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.



Recep ALTEPE
Mak. Müh.
Büyükşehir Belediye Başkanı



ÇALIŞMA KONULARI:

- 1- Deniz suyu kalitesi izlenmesi ve araştırılması
- 2- Deniz canlıları biyoçeşitliliği tespiti ve araştırılması
- 3- Kara Kökenli kirleticilerin araştırılması, önlenmesi ve müdahale yöntemlerinin araştırılması
- 4- Kıyı şeridi bitki örtüsü (Kumul alanlar vb.) biyoçeşitliliğinin araştırılması

Bu belge 5070 sayılı elektronik imza kanununa göre imzalanmıştır. Aslını görmek için <https://e-belediye.bursa.bel.tr/online/evrak/id.aspx/> adresine 19480ba5-5986-4944-bb81-c38b730714af kodunu giriniz ya da varsa belge karekodunu okutunuz.

Zafer Mah. Ankara Yolu Cd. B Blok Kat:3 No: 1 16240
OSMANGAZI / BURSA
Telefon: 444 16 00 Faks: (224) 716 2101
Elektronik Ağ: www.bursa.bel.tr



Bilgi için: Ahmet AKDOĞANLAR
Telefon

Ref.No:11278776

EK 2 “Olur“ destek yazısı



**T.C.
BURSA BÜYÜKŞEHİR BELEDİYE BAŞKANLIĞI
Sahil Hizmetleri Dairesi Başkanlığı
Sahil Hizmetleri Şube Müdürlüğü**



Sayı : 33441480-020- E.171239
Konu : Akademik Çalışma Hak.

9.10.2017

BAŞKANLIK MAKAMINA

Uludağ Üniversitesi ve Büyükşehir Belediyemiz arasında imzalanan “Çevrenin Korunması, Çevre Bilincinin Geliştirilmesi, Çevre Sorunlarının Çözümüne Katkı Sağlanması İşbirliği Protokolü” kapsamında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Belgin İZGİ'nin danışmanlığını yürüttüğü, yüksek lisans öğrencisi Murat UYGUN'un "Bursa ili sahil bölgesinde Metal Düzeylerinin İzlenmesi" isimli yüksek lisans tez çalışmaları için Bursa Büyükşehir Belediyesi tarafından gerekli teknik desteğin sağlanması hususunu;

Olur'larınıza arz ederim.

Hakan BEBEK
Sahil Hizmetleri Dairesi
Başkanı

OLUR
9.10.2017

Abdullah Fehmi ÖKTEN
Genel Sekreter Yardımcısı



Ek:
İşbirliği Protokol Yazısı

Bu belge 5070 sayılı elektronik imza kanununa göre imzalanmıştır. Aslını görmek için <https://e-belediye.bursa.bel.tr/online/evrak/d.asp/> adresine d80bc4c3-6900-469f-8322-7b5efb23dfd8 kodunu giriniz ya da varsa belge karekodunu okutunuz.

Zafer Mah. Ankara Yolu Cd. B Blok Kat:3 No: 1 16240
OSMANGAZI / BURSA
Telefon : 444 16 00 Faks : (224) 716 2101
Elektronik Ağ: www.bursa.bel.tr



Bilgi için: Uğur SEVİNÇ
Biyolog
Telefon:

Ref.No:12011556

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat UYGUN
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 01.06.1989
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Emir Sultan Lisesi (YDA)-2007
Lisans : Uludağ Üniversitesi-Kimya Bölümü-2014
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi-Analitik Kimya-2019

Çalıştığı Kurumlar : Arif Malyer Ltd. Şti.
Türk Prysmian Kablo ve Sistemleri A.Ş.
İnterlab Laboratuvar Ürünleri San. ve Tic. A.Ş.
Ecs Elektrik Enj ve Kablo Sistemleri San. ve Tic. A.Ş.

İletişim (e-posta) : muratuygunn@gmail.com

Yayınları :

Uygun, M., Şen, S., Erdemir S.Ü., Güçer, Ş., 2012. Zeytinyağında akrilamid ve etki eden parametreler. III. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 16-18 Mayıs 2012, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.

Uygun, M., Sevil, E., Aydın A., İzgi, B., 2014. Keçi sütünde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile element tayini. V. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 17-19 Mayıs 2014, İstanbul Üniversitesi, İstanbul. - En İyi İlk On Poster Ödül Derecesi

Uygun, M., İzgi, B., 2017. Doğal kil çamurları ve krom ilişkisi. I. Uluslararası Katılımlı Kozmetik Kongresi, 26-28 Ekim 2017, KUAD, Antalya.

Uygun, M., İzgi, B., 2018. Bursa ili kıyı şeridinde deniz suyunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dönemsel olarak izlenmesi. 5. Uluslararası Eser Analiz Kongresi, 20-23 Haziran 2018, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.