

**XRF VE ICP-OES TEKNİKLERİ İLE  
VAN GÖLÜ'NÜN SU VE SEDİMENTİNİN  
ESER ELEMENT ANALİZİ**

**Fatma AKDEMİR**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

**Prof. Dr. Rıdvan DURAK**

**2014**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**XRF VE ICP-OES TEKNİKLERİ İLE VAN GÖLÜ'NÜN SU VE  
SEDİMENTİNİN ESER ELEMENT ANALİZİ**

**Fatma AKDEMİR**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM**

**2014**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

XRF VE ICP-OES TEKNİKLERİ İLE VAN GÖLÜ'NÜN SU VE  
SEDİMENTİNİN ESER ELEMENT ANALİZİ

Prof. Dr. Rıdvan DURAK danışmanlığında, Fatma AKDEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 14/11/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı - Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Rıdvan DURAK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Turgay KORKUT

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 09/12/2014 tarih ve 48/1607 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 2012/465

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### **XRF VE ICP-OES TEKNİKLERİ İLE VAN GÖLÜ'NÜN SU VE SEDİMENTİNİN ESER ELEMENT ANALİZİ**

Fatma AKDEMİR

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Rıdvan DURAK

Bu çalışmada, Van Gölü'nün çeşitli derinliklerinden alınan sediment ve su numunelerinin iki teknik (ICP-OES ve EDXRF) ile elementel analizi yapıldı. Denizler, göller ve akarsular insan aktiviteleri (endüstri atıkları gibi) sonucu kirlenmekte ve canlı organizmaların hayatını tehdit etmektedir. Van Gölü'ndeki kirliliği, çevre kirliliğine neden olan faktörlerin başında gelen eser elementler açısından belirleyebilmek için, su ve sediment numuneleri mümkün olduğunca karakteristik bölgelerden seçildi. Bu amaçla 20 istasyondan toplam 54 adet sediment ve su (20 sediment, 19 dip suyu ve 15 yüzey suyu) numuneleri alındı.

Bu çalışma, iki kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın birinci kısmında, sediment ve su numunelerinin İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) tekniği ile major ve eser element analizleri yapıldı. Analiz sonucunda numunelerde Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn, Al, B, Cd, Cr, P, Pb elementleri saptandı. Sonuçlara göre, tüm numunelerde yüksek konsantrasyonda B (bor) elementi gözlemlendi. SPSS programı ile istatistiksel analiz yapıldı ve istatistiksel analiz sonucunda, sedimentlerde Ca ve Pb elementleri ile derinlik arasında ve sularda ise sadece Pb elementi ile derinlik arasında anlamlı fark olduğu gözlemlendi ( $p < 0.05$ ).

Çalışmanın ikinci kısmında, sediment numunelerinin Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) tekniği ile elementel analizi yapıldı. Analiz sonucunda numunelerde K, Ca, Fe, Mn, Co, Rb, Sr, Y, Zr, U, Ni, Mo, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Ce ve Nd elementleri saptandı. Elementlerin konsantrasyon hesaplamaları yapıldı ve sedimentlerde genellikle en fazla konsantrasyonda Sr elementi ve en az konsantrasyonda ise U elementi gözlemlendi.

**2014, 125 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Sediment, göl suyu, Van Gölü, ICP-OES, EDXRF, elementel analiz

## **ABSTRACT**

Ph. D. Thesis

### **TRACE ELEMENT ANALYSIS OF VAN LAKE'S WATER AND SEDIMENT USING XRF AND ICP-OES TECHNIQUES**

Fatma AKDEMİR

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics  
Atomic and Molecular Physics Discipline

Supervisor: Prof. Dr. Rıdvan DURAK

In this study, elemental analysis of sediment and water samples taken from various depths of the Lake Van was performed with two techniques (ICP-OES and EDXRF). Seas, lakes and rivers are polluted as a result of human activities (such as industrial waste) and are threatening the lives of living organisms. To determine trace elements which is one of the factors causing environmental pollution, water and sediment samples are selected as possible from characteristic regions. For this purpose, a total of 54 sediment and water samples from 20 stations (20 sediments, 19 deep waters and 15 surface waters) were taken.

This study consists of two parts. In the first part of the study, major and trace element analyzes of sediment and water samples were performed with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique. In result of analysis Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn, Al, B, Cd, Cr, P, Pb elements were determined in samples. According to the results, in all samples B (boron) element at high concentration was observed. Statistical analyzes were performed by using SPSS software and as a result of statistical analyzes, between depth with Ca and Pb elements in sediments and between depth with only Pb element in waters was observed to be a significant difference ( $p < 0.05$ ).

In the second part of the study, elemental analyzes of sediment samples were performed with Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) technique. In result of analysis K, Ca, Fe, Mn, Co, Rb, Sr, Y, Zr, U, Ni, Mo, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Ce ve Nd elements were determined in samples. Concentrations of elements were calculated and usually Sr element at maximum concentration and U element at minimum concentration were observed in sediment samples.

**2014, 125 pages**

**Keywords:** Sediment, lake's water, Lake Van, ICP-OES, EDXRF, elemental analysis

## TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü'nde yapılmıştır. Bu alışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve kıymetli bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Rıdvan DURAK'a en içten şükranlarımı arz ederim.

Van Gölü'nden alınacak numunelerin temini aşamasında bana yardımcı olan ve tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan tekne kaptanları Sayın Mete ORHAN ve Sayın Ferhat BELEK'e teşekkür ederim.

alışmalarında bilgilerini, tecrübesini ve dostluğunu tüm içtenliğiyle benimle paylaşan Ziraat Fakóltesi Toprak Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Serdar BİLEN'e teşekkür ederim.

Çalışmamı "Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)" kapsamında destekleyen Erzurum Atatürk Üniversitesi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tezimde jüri üyesi olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Gökhan BUDAK'ın ani vefatından dolayı üzüntülerimi bildirir, tüm sevenlerine başsağlığı dilerim.

Çalışmalarımın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Sayın Aslı ARAZ, Sayın Arş. Gör. Esra KAVAZ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferdi AKMAN'a teşekkür ederim.

Teşvik ve desteklerinden dolayı değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

**Fatma AKDEMİR**

**Ekim, 2014**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>6</b>
2.1. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı .....	6
2.2. Tayin Edilen Bazı Önemli Elementler ve Fonksiyonları .....	9
2.2.1. Bakır (Cu).....	10
2.2.2. Krom (Cr).....	10
2.2.3. Çinko (Zn).....	11
2.2.4. Manganez (Mn) .....	12
2.2.5. Nikel (Ni) .....	13
2.2.6. Kobalt (Co).....	14
2.2.7. Molibden (Mo) .....	15
2.2.8. Kurşun (Pb) .....	16
2.2.9. Kadmiyum (Cd).....	16
2.2.10. Bor (B).....	18
2.3. Elektromanyetik Radyasyon.....	20
2.4. X-Işınları .....	22
2.5. X-Işınlarının Oluşumu.....	23
2.5.1. Sürekli X- ışınları .....	23
2.5.2. Karakteristik X-ışınları.....	24
2.6. X- Işınlarının Madde İle Etkileşimleri .....	27
2.6.1. Fotoelektrik olayı .....	28
2.6.2. Çift oluşumu .....	29
2.6.3. Compton saçılması .....	30
2.7. Atomik Spektroskopik Yöntemler.....	31
2.7.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) .....	31

2.7.2. Atomik emisyon spektroskopisi (AES).....	32
2.7.2.a. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi.....	33
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1. Çalışma Alanı ve Özellikleri.....	36
3.2. Numunelerin Toplanması.....	39
3.3. Numunelerin Laboratuvarda Hazırlanması ve Ölçümü.....	44
3.3.1. Sediment ve su numunelerinin hazırlanması ve ICP-OES ölçümü.....	44
3.3.2. Sediment numunelerinin hazırlanması ve EDXRF ölçümü.....	50
3.3.2.a. Sediment numunelerinin hazırlanması.....	50
3.3.2.b. EDXRF ölçümü ve deney geometrisi.....	51
3.4. X-Işını Floresans Analiz Tekniği.....	52
3.5. Si(Li) Dedektörün Çalışma Prensipleri.....	53
3.6. Sayma Sistemi.....	54
3.6.1. Yüksek voltaj kaynağı.....	55
3.6.2. Ön yükseltici.....	56
3.6.3. Yükseltici.....	56
3.6.4. Analog sayısal dönüştürücü (ADC).....	56
3.6.5. Çok kanallı analizör (MCA).....	57
3.7. İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	57
3.7.1. ICP-OES cihazı.....	57
3.8. Gözlenebilir Sınırları (Limit of Detection, LOD).....	61
3.9. Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ).....	62
3.10. ICP-OES Sonuçlarının Hesaplanması.....	62
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>63</b>
4.1. ICP-OES Tekniği İle Elde Edilen Sonuçlar.....	63
4.2. EDXRF Tekniği İle Elde Edilen Sonuçlar.....	102
4.3. ICP-OES ve EDXRF Teknikleri İle Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması.....	115
<b>5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....</b>	<b>117</b>
5.1. ICP-OES Tekniği İle Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi.....	118
5.2. EDXRF Tekniği İle Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi.....	119
5.3. Sonuçların Karşılaştırılması.....	120
KAYNAKLAR.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	126



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\mu\text{g}$	Mikrogram
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AES	Atomik Emisyon Spektrometri
$c$	Işık Hızı
DTPA	Dietilen Triamin Penta-Asetik Asit
$e$	Elektron Yüğü
$\varepsilon$	Dedektör Verimi
EDXRF	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometresi
$h$	Plank Sabiti
$\text{HNO}_3$	Nitrik Asit
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
$m$	Metre
MCA	Çok Kanallı Analizör
$\text{mg kg}^{-1}$	Miligram/kilogram (ppm)
$ml$	Mililitre
$m_o$	Elektronun Durgun Kütlesi
$N$	Avagadro Sayısı
$nm$	Nanometre
$pH$	Hidrojen İyonu Derişiminin Eksi Logaritması
$ppm$	1/1.000.000 kg-(Parts per million)
XRF	X-Işını Floresans
$\mu\text{g g}^{-1}$	Mikrogram/gram (ppm)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ICP-OES tekniği ile sediment ve su numunelerinde tayin edilen elementler...	9
Şekil 2.2. EDXRF tekniği ile sediment numunelerinde tayin edilen elementler .....	9
Şekil 2.3. Elektromanyetik dalga .....	21
Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum.....	22
Şekil 2.5. X-ışınlarının oluşumu .....	23
Şekil 2.6. Sürekli X-ışınlarının oluşumu .....	24
Şekil 2.7. Uyarma (excitation) modeli.....	25
Şekil 2.8. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucunda yayımlanan karakteristik K, L ve M tabakaları, X-ışınları .....	26
Şekil 2.9. Fotoelektrik olay .....	29
Şekil 2.10. Çift oluşumu ve çift yokolma .....	30
Şekil 2.11. Compton saçılması .....	31
Şekil 2.12. Plazmanın görünüşü.....	34
Şekil 3.1. Akdamar Adası (Van Gölü).....	36
Şekil 3.2. Van Gölü'nden numunelerin alındığı istasyonlar.....	38
Şekil 3.3. Numune alma cihazı monte edilmiş tekne ile göl suyu ve sediment numuneleri seçilmiş bölgelerden toplandı .....	41
Şekil 3.4. Numuneleri almak için kullanılan K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı ve cihazın kullanım deneme çalışmaları.....	42
Şekil 3.5. K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı ve aksesuarları .....	43
Şekil 3.6. Sediment numunelerinin numune kaplarına alınması.....	43
Şekil 3.7. K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazının kısımları .....	44
Şekil 3.8. Sedimentlerin makro element analizi için numune hazırlama süreci adımları .....	46
Şekil 3.9. Sedimentlerin ICP-OES ölçümleri için hazırlanma aşamalarından çalkalama işlemi (dakikadaki tur hızı 160'a, süre ise 120 dk'ya ayarlandı) .....	47
Şekil 3.10. Sediment numunelerinin ICP-OES ölçümleri için hazırlanma aşamalarından süzme işlemi .....	48

<b>Şekil 3.11.</b> Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı ve numunelerin analizine başlanması .....	49
<b>Şekil 3.12.</b> EDXRF ölçümleri için numunelerin hazırlanma süreci .....	50
<b>Şekil 3.13.</b> EDXRF spektrometre ile yapılan ölçümlerde kullanılan deney geometrisi .....	51
<b>Şekil 3.14.</b> Si (Li) dedektör diyodunun şematik gösterimi .....	54
<b>Şekil 3.15.</b> Sayma sistemi (Noktalı çizgiler, bileşenlerin detektör sistemi içinde olduğunu belirtir.).....	55
<b>Şekil 3.16.</b> Analog-Dijital Dönüştürücü (ADC)'nün görev şematiği .....	57
<b>Şekil 3.17.</b> ICP-OES cihazının yapısı .....	58
<b>Şekil 3.18.</b> Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi .....	59
<b>Şekil 3.19.</b> ICP sistem meşalesinde örnek giriş animasyonu ve sonraki reaksiyonlar ...	59
<b>Şekil 3.20.</b> İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı.....	60
<b>Şekil 4.1.</b> ICP-OES tekniği ile 1 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	70
<b>Şekil 4.2.</b> ICP-OES tekniği ile 2 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	70
<b>Şekil 4.3.</b> ICP-OES tekniği ile 3 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	71
<b>Şekil 4.4.</b> ICP-OES tekniği ile 4 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	71
<b>Şekil 4.5.</b> ICP-OES tekniği ile 5 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	72
<b>Şekil 4.6.</b> ICP-OES tekniği ile 6 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	72
<b>Şekil 4.7.</b> ICP-OES tekniği ile 7 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	73
<b>Şekil 4.8.</b> ICP-OES tekniği ile 8 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	73
<b>Şekil 4.9.</b> ICP-OES tekniği ile 9 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	74

<b>Şekil 4.10.</b> ICP-OES tekniği ile 10 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	74
<b>Şekil 4.11.</b> ICP-OES tekniği ile 11 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	75
<b>Şekil 4.12.</b> ICP-OES tekniği ile 12 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	75
<b>Şekil 4.13.</b> ICP-OES tekniği ile 13 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	76
<b>Şekil 4.14.</b> ICP-OES tekniği ile 14 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	76
<b>Şekil 4.15.</b> ICP-OES tekniği ile 15 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	77
<b>Şekil 4.16.</b> ICP-OES tekniği ile 16 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	77
<b>Şekil 4.17.</b> ICP-OES tekniği ile 17 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	78
<b>Şekil 4.18.</b> ICP-OES tekniği ile 18 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	78
<b>Şekil 4.19.</b> ICP-OES tekniği ile 19 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	79
<b>Şekil 4.20.</b> ICP-OES tekniği ile 20 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	79
<b>Şekil 4.21.</b> ICP-OES tekniği ile 1 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	80
<b>Şekil 4.22.</b> ICP-OES tekniği ile 2 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	80
<b>Şekil 4.23.</b> ICP-OES tekniği ile 3 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	81
<b>Şekil 4.24.</b> ICP-OES tekniği ile 4 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	81
<b>Şekil 4.25.</b> ICP-OES tekniği ile 5 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	82

<b>Şekil 4.26.</b> ICP-OES tekniği ile 6 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	82
<b>Şekil 4.27.</b> ICP-OES tekniği ile 7 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	83
<b>Şekil 4.28.</b> ICP-OES tekniği ile 8 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	83
<b>Şekil 4.29.</b> ICP-OES tekniği ile 9 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	84
<b>Şekil 4.30.</b> ICP-OES tekniği ile 10 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	84
<b>Şekil 4.31.</b> ICP-OES tekniği ile 11 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	85
<b>Şekil 4.32.</b> ICP-OES tekniği ile 12 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	85
<b>Şekil 4.33.</b> ICP-OES tekniği ile 13 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	86
<b>Şekil 4.34.</b> ICP-OES tekniği ile 14 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	86
<b>Şekil 4.35.</b> ICP-OES tekniği ile 15 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	87
<b>Şekil 4.36.</b> ICP-OES tekniği ile 16 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	87
<b>Şekil 4.37.</b> ICP-OES tekniği ile 17 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	88
<b>Şekil 4.38.</b> ICP-OES tekniği ile 18 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	88
<b>Şekil 4.39.</b> ICP-OES tekniği ile 19 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	89
<b>Şekil 4.40.</b> ICP-OES tekniği ile 1 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	89
<b>Şekil 4.41.</b> ICP-OES tekniği ile 2 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	90

<b>Şekil 4.42.</b> ICP-OES tekniği ile 3 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	90
<b>Şekil 4.43.</b> ICP-OES tekniği ile 4 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	91
<b>Şekil 4.44.</b> ICP-OES tekniği ile 5 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	91
<b>Şekil 4.45.</b> ICP-OES tekniği ile 6 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	92
<b>Şekil 4.46.</b> ICP-OES tekniği ile 7 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	92
<b>Şekil 4.47.</b> ICP-OES tekniği ile 8 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	93
<b>Şekil 4.48.</b> ICP-OES tekniği ile 9 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	93
<b>Şekil 4.49.</b> ICP-OES tekniği ile 10 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	94
<b>Şekil 4.50.</b> ICP-OES tekniği ile 11 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	94
<b>Şekil 4.51.</b> ICP-OES tekniği ile 12 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	95
<b>Şekil 4.52.</b> ICP-OES tekniği ile 13 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	95
<b>Şekil 4.53.</b> ICP-OES tekniği ile 14 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	96
<b>Şekil 4.54.</b> ICP-OES tekniği ile 15 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	96
<b>Şekil 4.55.</b> Sediment numunelerindeki makro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği.....	97
<b>Şekil 4.56.</b> Sediment numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği.....	98
<b>Şekil 4.57.</b> Sediment numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği.....	98

<b>Şekil 4.58.</b> Dip suyu numunelerindeki makro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği.....	99
<b>Şekil 4.59.</b> Dip suyu numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği.....	100
<b>Şekil 4.60.</b> Yüzey suyu numunelerindeki makro element konsantrasyon grafiği.....	101
<b>Şekil 4.61.</b> Yüzey suyu numunelerindeki mikro element konsantrasyon grafiği .....	101
<b>Şekil 4.62.</b> EDXRF tekniği ile 1 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	105
<b>Şekil 4.63.</b> EDXRF tekniği ile 2 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	106
<b>Şekil 4.64.</b> EDXRF tekniği ile 3 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	106
<b>Şekil 4.65.</b> EDXRF tekniği ile 4 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	107
<b>Şekil 4.66.</b> EDXRF tekniği ile 5 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	107
<b>Şekil 4.67.</b> EDXRF tekniği ile 6 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	108
<b>Şekil 4.68.</b> EDXRF tekniği ile 7 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	108
<b>Şekil 4.69.</b> EDXRF tekniği ile 8 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	109
<b>Şekil 4.70.</b> EDXRF tekniği ile 9 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	109
<b>Şekil 4.71.</b> EDXRF tekniği ile 10 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	110
<b>Şekil 4.72.</b> EDXRF tekniği ile 11 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	110
<b>Şekil 4.73.</b> EDXRF tekniği ile 12 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	111
<b>Şekil 4.74.</b> EDXRF tekniği ile 13 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	111

<b>Şekil 4.75.</b> EDXRF tekniği ile 14 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	112
<b>Şekil 4.76.</b> EDXRF tekniği ile 15 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	112
<b>Şekil 4.77.</b> EDXRF tekniği ile 16 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	113
<b>Şekil 4.78.</b> EDXRF tekniği ile 17 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	113
<b>Şekil 4.79.</b> EDXRF tekniği ile 18 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	114
<b>Şekil 4.80.</b> EDXRF tekniği ile 19 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	114
<b>Şekil 4.81.</b> EDXRF tekniği ile 20 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği .....	115
<b>Şekil 4.82.</b> ICP-OES tekniği ile sedimentlerde tayin edilen elementlerin derinliğe bağlı grafiği .....	116
<b>Şekil 4.83.</b> EDXRF tekniği ile sedimentlerde tayin edilen elementlerin derinliğe bağlı grafiği .....	116



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Eser element konsantrasyon aralıkları .....	6
<b>Çizelge 2.2.</b> Temel eser elementler .....	7
<b>Çizelge 2.3.</b> X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.....	27
<b>Çizelge 3.1.</b> Numunelerin alındığı istasyonların derinlik ve GPS koordinatları .....	39
<b>Çizelge 3.2.</b> ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalgaboyları.....	49
<b>Çizelge 4.1.</b> Sediment numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları .....	64
<b>Çizelge 4.2.</b> Sediment numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları .....	65
<b>Çizelge 4.3.</b> Yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları .....	66
<b>Çizelge 4.4.</b> Yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları .....	67
<b>Çizelge 4.5.</b> Dip suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları .....	68
<b>Çizelge 4.6.</b> Dip suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları .....	69
<b>Çizelge 4.7.</b> Sediment numunelerinin EDXRF tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları .....	103
<b>Çizelge 4.8.</b> Sediment numunelerinin EDXRF tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları .....	104

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi sonucu, endüstri ve sanayi atıkları ile kentsel atıkların bulunduğu kanalizasyon sularının boşaltıldığı nehir ve göller kirlenmekte, sucul ortamda yaşayan canlı organizmaların hayatı tehdit edilmektedir. Sulardaki anorganik kirlenmenin en önemli kaynağını ağır metaller oluşturur. Ağır metal terimi fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Ağır metaller erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, rüzgârın taşıdığı tozlarla, volkanik aktivitelerle, ormanların yanmasıyla ve bitki örtüsüyle sulara taşınır. Kimyasal kirleticiler atmosfer yoluyla da önemli ölçüde sucul ortama karışır. Çünkü atmosferde bulunan bu elementler zamanla rüzgâr ve yağışlarla suya geçmekte ve sucul sistem üzerinde etkili olmaktadır. Sulardaki ağır metal kirliliğinin sebeplerinin başında madencilik endüstrisi gelmektedir. Maden cevherlerinden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez tabii tutuldukları işlemlerle aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelir. Bu metaller daha sonra atmosferik etkilerle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçmektedir. Önemli kirleticiler arasında bulunan bu ağır metaller sonuçta organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir (Vandecasteele and Block 1993).

Günümüzde hızla artan nüfus ve endüstrileşmeyle birlikte, doğal kaynaklarımız tüketilmekte, üretim ve tüketim artıklarıyla da çevre kirlenmektedir. Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller, göller, nehirler, körfezler ve okyanuslar ile bunların sedimentlerine geniş şekilde yayılmıştır. Su yapılarının tabanında yer alan ve değişik karakterli maddelerin birikimi ile oluşan tabaka dip sedimenti olarak adlandırılır. Bu tabakadaki malzeme kirliliği, iklim değişikliklerini ve çevresel değişimleri izlemek için en uygun materyallerdir. Sedimentler erozyonla taşınan kaya parçaları, kanalizasyon deşarjları, tarımsal uygulamalar, bina ve yol inşaatları gibi insan faaliyetlerinden veya mikroorganizmalar (fitoplankton, zooplankton ve bakteri), makrofitler ve diğer büyük boyutlu organizma

atıklarından meydana gelmektedir. Sedimentte biriken ağır metallerin konsantrasyonu dipte bulunan sediment parçacıklarının oranına, parçacıkların boyutuna ve sedimentte organik maddelerin bulunup bulunmamasına göre değişiklik gösterir. Sediment ağır metaller için önemli bir birikim yeridir ve bu nedenle sucul ortamların metal kirliliğinin belirlenmesinde kullanılır. Hadring and Whitton (1978), göl sedimentinin suda bulunan ağır metalleri kendine doğru çekerek bünyesinde biriktirdiğini belirtmişlerdir.

Ülkemizde ve dünyada deniz, nehir, göl su ve sedimentlerindeki ağır metal düzeyleri ile ilgili yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Van Gölü ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı da oldukça fazladır. Dünyanın en büyük soda gölü olması, eşine rastlanmayacak büyüklükte ve güzellikte dipten yükselen güncel karbonat sütunları içermesi, inci kefalı olarak bilinen endemik bir balık türünü barındırması, su seviyesinde yaşanan değişimler Van Gölü'nü dünyanın en ilginç göllerinden biri yapar. Bu nedenlerle göl üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve sonuçları çoğunlukla uluslar arası dergilerde yayınlanmıştır. Yarsan vd (2000) Van Gölü'nden toplanan midye örneklerindeki ağır metal düzeylerini tespit etmişlerdir. Örneklerin arsenik düzeylerini gümüş dietilditiyokarbamat ile spektrofotometrik olarak; bakır, kadmiyum, çinko ve kurşun düzeylerini de atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçmüşlerdir. Çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi ile örneklerde tespit edilen metal yoğunluklarının, ülkemiz ve diğer ülkeler için kabul edilen normal değerler içerisinde olduğu sonucuna varmışlardır. Öztürk ve Görgün (2003) Van Gölü'nde yüzeyden 200 metre derinliğe kadar olan su kolonunda hidrografik ölçümler yapmışlar ve dip çamurları araştırmışlardır. Öztürk *et al.* (2005) Van Gölü sedimentinde ağır metal ve hidrojen sülfür, presipite kükürt ve tiyosülfürik asit S-(2-amino etil ester) bileşimini tayin etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçları referans değerlerle karşılaştırmışlar ve sonuçlar arasındaki farklılığın incelenen bölge ve derinlikten kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kır vd (2007) Kovada Gölü'nün su ve sedimentindeki bazı ağır metallerin mevsimsel değişimini incelemişlerdir. Yapılan birçok çalışmada en fazla ağır metal birikiminin sedimentte olduğu bildirilmiştir (Mendil and Uluözlu 2007; Türkoğlu 2008; Yıldız and Yener 2010; Oner and Celik 2011; Kır ve Tumantozlu 2012).

Yurt dışındaki birçok araştırmacı da Van Gölü ile ilgili çok fazla çalışma yapmıştır. Yaptıkları çalışmalar genellikle su seviyesi, mevsimsel değişimler ve tarihleme üzerinedir. Literatür taramasında dikkatimizi çeken bir nokta ise, Van Gölü ile ilgili en fazla çalışma yapan ülkelerin Almanya ve İsviçre olmasıdır. Ayrıca Alman bilim insanları Landmann (1996), Lemcke (1996) ve Reimer (1995) doktora tez çalışmalarını da Van Gölü üzerine yapmışlardır.

Çoğu element, analiz örneklerinde öylesine küçük miktarlarda bulunur ki tayini mümkün olsa bile, mevcut tekniklerle kantitatif olarak analizi mümkün değildir. Böyle çok değişik konsantrasyonları ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen konsantrasyonları açıklayabilmek amacıyla 'eser' tanımı kullanılır. Böyle elementlere de 'eser element' denir. Son zamanlarda çok düşük konsantrasyonlar, analitik tekniklerin ilerlemesi ve yeni tekniklerin geliştirilmesiyle doğruluk ve kesinlikle tayin edilmesine rağmen bugün hala 'eser element' ifadesi kullanılmaktadır. Genel olarak, konsantrasyon  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ 'in altında olduğu zaman eser element olarak kabul edilir. Aşırı derecede düşük konsantrasyonlar da,  $10 \text{ ng g}^{-1}$  altındakiler, 'ultra eser' olarak adlandırılırlar. Eser elementler bu düşük konsantrasyonlarına rağmen pek çok alanda önemli rol oynarlar.

Eser elementler aşırı miktarlarda bulduklarında toksik etkilere neden olabilir. Eser elementlerin uzun sürede ve fazla miktarda biyolojik birikimlerinin olması, canlı organizmaların kademeli zararları ile sonuçlanabilir. Sucul ortama taşınan metallerin bir kısmı sudaki parçacıklara bağlanarak veya serbest halde bulunurken, bir kısmı da çökerek sedimentte birikirler. Özellikle yıllarca sedimentte birikmiş ve bağlı kalmış metaller bu gün önemli derecede kaygı verici bir konudur.

Literatürdeki çalışmalarda birçok elementel analiz metodu vardır. Bunlardan bazıları; atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon analizi, X-ışını floresans, PIXE (particle-induced X-ray emission) ve PIGE (particle-induced gamma-ray emission). Palmer G. R. *et al.* (1989) Sudbury yakınındaki 72 gölden aldıkları yüzey sedimentlerinin elementel analizini PIXE (particle-induced X-ray emission) metodunu kullanarak yapmışlardır. Özmen *et al.* (2004) Hazar Gölü'nün sediment ve yüzey suyunun radyoaktivitesi ve ağır

metal konsantrasyonunu AAS metodu ile ölçmüşlerdir ve aynı metodla Karadede and Ünlü (2000) Atatürk Baraj Gölü'nden aldıkları su, sediment ve balık örneklerinin ağır metal konsantrasyonunu ölçmüşlerdir. Lunderberg *et al.* (2008) ve Ujević Bošnjak *et al.* (2013) ICP-OES ve PIXE kullanarak sedimentlerdeki eser element analizi yapmışlardır. Singh *et al.* (2011) tarım toprak örneklerinin elementel profilini EDXRF tekniği ile yapmışlardır ve PCA (Principal Component Analysis) metodu ile elde ettikleri verileri yorumlamışlardır. Obhođaš *et al.* (2012) Adriatic Denizi'nin doğu sahili boyunca topladıkları 723 sediment örneğinin analizini EDXRF tekniğini kullanarak yapmışlardır ve yine Obhođaš and Valković (2010) sedimentlerin konsantrasyonunu EDXRF tekniği ile ölçmüşlerdir. EDXRF tekniği ile bitki, tütün, kül, kömür gibi numunelerin de elementel analizi yapılmıştır (Çakir *et al.* 2003; Çevik *et al.* 2003; Tıraşoğlu *et al.* 2005; Tıraşoğlu *et al.* 2006). Bettinelli *et al.* (2000) mikrodalga çözünürleştirme tekniği ile sediment ve toprak örneklerindeki ağır metalleri ICP-OES cihazını kullanarak belirlemişlerdir ve Belzile *et al.* (2004) da sedimentlerdeki eser element profillerini ICP-OES kullanarak yapmışlardır. Uysal *et al.* (2008) Beymelek Gölü'ndeki bazı göçmen balık türlerinin kas, deri ve solungaçlarındaki ağır metal birikim oranlarını ICP-OES ile belirlemişlerdir. Avila-Pérez *et al.* (1999) ise su ve dip sedimentindeki ağır metal konsantrasyonlarını EDXRF ve ICP tekniklerini kullanarak ölçmüşlerdir. Barreto *et al.* (2004) da sediment örneklerindeki metal analizini ICP-OES ve EDXRF tekniklerinin ikisini de kullanarak yapmışlar ve elde ettikleri analiz sonuçlarını karşılaştırmışlardır.

Birleşmiş Milletler Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) ve Avrupa Birliği (AB) verilerine göre Ermenistan'daki Metsamor Nükleer Santrali dünyadaki en tehlikeli nükleer santral olarak kabul edilmektedir. Türkiye'ye 16 kilometre uzakta bulunan Ermenistan'daki Metsamor Nükleer Enerji Santrali'nin Türkiye sınırına bu kadar yakın olması, ayrıca Çernobil kazasından etkilenmiş bir bölge olması Van Gölü'nün yapay radyoaktivite açısından incelenmesini önemli kılmaktadır. Ayrıca olası bir kaza durumunda Doğu Anadolu Bölgesi mutlaka çok ciddi şekilde etkilenecektir. Bu etki, atmosferik koşullara göre (yağmur veya rüzgâr yön ve şiddeti gibi) Türkiye'nin iç kısımlarına doğru yayılacaktır. Van Gölü'ne de bu nükleer santralden gelen bir fisyon

ürünü olan  $^{137}\text{Cs}$  izotopunun katkısı çok fazla olacaktır. Dolayısıyla bu bölge ve benzer bölgeler için sürekli olarak izleme ve envanter çalışmaları yapılması önemlidir.

Zorer and Şahan (2011) Van Gölü'nün yüzeyinden aldıkları 18 su örneğinde radyoaktivite seviyelerini ve  $^{238}\text{U}$  in konsantrasyonunu ölçmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlar  $^{238}\text{U}$  in konsantrasyonunun Uranyum için verilen resmi değerlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Zorer *et al.* (2009) Bendimahı Nehri ve Van Gölü'nün su, toprak ve sedimentlerindeki alfa ve beta radyoaktif konsantrasyonunu ölçmüşlerdir. TAEK Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi tarafından Marmara sahil şeridinde yapılan radyoaktif kirlilik çalışmasında sediment örneklerinde doğal radyoaktivite seviyesi yosun örneklerine göre daha fazla bulunmuştur (Küçükcezzar vd 2004). Yaman *et al.* (2011) Van ve Hazar göllerinin farklı bölgelerinde U, V, Mo ve Zr elementlerinin dağılımı çalışmasını yapmışlardır. 2008-2009 yıllarında başladıkları çalışmalarında 51 yerden su örnekleri toplamışlardır. Van Gölü suyunda yaklaşık 50.000 ton Uranyum olduğu sonucuna varmışlardır.

Çalışmamızda Van Gölü'nün çeşitli derinliklerinden K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazıyla 20 istasyondan alınan toplamda 54 sediment ve su (20 sediment, 19 dip suyu ve 15 yüzey suyu) numunelerinin elementel analizi yapıldı. Bu çalışmadaki numunelerin elementel analizi için indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve enerji ayırmalı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF) kullanıldı. Çalışmamızdaki numune sayısının fazla olması, iki teknikle elementel analiz yapılması, numune toplanan istasyonların geniş bir alanı kapsaması ve sayıca fazla olması yaptığımız çalışmanın diğer çalışmalardan farkını ve orijinalliğini ortaya koymaktadır. Birinci bölümde konuyla ilgili literatür taraması, ikinci bölümde kuramsal temeller, üçüncü bölümde materyal ve yöntem, dördüncü bölümde analiz sonuçlarının verildiği araştırma bulguları, beşinci bölümde ise elde edilen sonuçların değerlendirildiği tartışma ve sonuç bölümü yer almaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı

Çoğu element, analiz örneklerinde öylesine küçük miktarlarda bulunur ki tayini mümkün olsa bile, mevcut tekniklerle kantitatif olarak analizi mümkün değildir. Böyle çok değişik konsantrasyonları ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen konsantrasyonları açıklayabilmek amacıyla ‘eser’ tanımı kullanılır. Böyle elementlere de ‘eser element’ denir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser,  $10^{-6}$  ’nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir (Yörük 2008).

İlk eser analiz çalışması 1836 yılında Gutzeit tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir (Minczewski *et al.* 1982). 1955 yılında New York’ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (parts per billion) tanımları verilmiştir. Minczewski konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

**Çizelge 2.1.** Eser element konsantrasyon aralıkları

Element Grubu	Konsantrasyon
Eser	$10^{-1} - 10^{-3}$
Mikro eser	$10^{-4} - 10^{-6}$
Ultra mikro eser	$10^{-7} - 10^{-9}$
Submikro eser	$10^{-10} - 10^{-12}$

Yaygın olarak eser element konsantrasyon aralığı  $10^{-2}$ - $10^{-6}$ 'dır ve  $10^{-6}$ 'nın altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir (Minczewski *et al.* 1982).

Eser elementlerin canlı organizmaların sağlıklı olmasında önemi büyüktür. Bu anlamda 'temel' ve 'temel olmayan' elementler olarak ayrılırlar. Bir element, canlı organizmada bir eksiklik sendromuna neden olup (fizyolojik ve yapısal bozukluk) ve bu bozukluk ilaçla tedavi edilebiliyorsa 'temel element' olarak tanımlanır. Bir element canlı organizmada bulunması gereken seviyeden daha az ise organizmada fizyolojik ve yapısal bozukluklara neden olabilir. Bu eksiklikten kaynaklanan semptomlar, ölümcül klinik semptomlardan kaynaklanan biyolojik fonksiyonlardaki azalmalardan farklıdır (Yörük 2008). Diğer yandan, bir elementin çok yüksek konsantrasyonda olması da problem yaratabilir. Bundan dolayı bu tip elementlerin yiyeceklerle vücuda alınması belirli limitlerle sınırlandırılmıştır.

**Çizelge 2.2.** Temel eser elementler

<b>Element</b>	<b>Fonksiyonu</b>
Demir (17.yy)*	Oksijene karışır ve elektron taşır, eksikliğinde anemi, aşırısı çok tehlikeli, hemakromatoz.
İyot (1850)	Tiroid hormonlarının bileşeni, eksikliğinde guatr ve tiroid fonksiyonlarının bozulması, aşırısında tirotoksikoz başlangıcı.
Bakır (1928)	Oksidatif enzimlere bağlanır, demirle birbirini etkiler, bağ dokunun çapraz bağlanması için temeldir, eksikliğinde anemi, gebe kadınlarda hassaslık, alınganlık vs.
Mangan (1931)	Mukopolisakkarit metabolizmasına katılır, insanlarda bilinen eksiklik etkisi yoktur, bulunduğu toksiktir, aşırısında nörolojik rahatsızlar ortaya çıkar.
Çinko (1934)	Temel metabolik proseslerde yer alan 100'den fazla enzimin bileşenidir, eksikliğinde önemli büyüme bozuklukları, deri lezyonları, bağışıklık sisteminde bozukluk vs.
Kobalt (1935)	B-12 vitamininin bileşenidir, vejetaryen diyetleri gibi düşük alımlarda ciddi etkilere neden olur.



**Çizelge 2.2.** Temel eser elementler (devamı)

Molibden (1953)	Ksantin, aldehit ve sülfür oksidaz enzimlerinde bulunur, eksikliğinde insanlarda bilinen etkisi yoktur, aşırısında ‘gut benzeri’ sendromlar.
Selenyum (1957)	Glutasyon peroksidazın bileşeni ve ağır metalleri etkiler, eksikliğinde insanlarda bilinen hastalığı Çin’de görülen kardiyomiyopati (keshan hastalığı), dışardan selenyum verilerek tamamen iyileştirilebilir, hayvanlarda toksik etkileri tanımlanmıştır.
Krom (1959)	İnsulini aktive ettiğine inanılır, eksikliğinde glukoz toleransını zayıflatmasına bağlı olarak serum lipidlerini yükseltir ve bunun sonucu kalp rahatsızlıklarına neden olabilir, aşırısında krom alerjisi, egzema, kanser görülür.
Kalay (1970)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliğine inanılır, metabolik etkileşimi bilinmemektedir.
Vanadyum (1971)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliğine inanılır, metabolik etkileşimi bilinmemekte, yüksek konsantrasyonlarda demir absorpsiyonuyla girişim yapar.
Flor (1971)	Dişlerin yapısında temel bileşendir, kemik gelişimi için ve büyüme için gereklidir, eksikliğinde osteoporoz, diş ve kemik çürümesi, aşırısında toksik etki yapar.
Silisyum (1972)	Bağ doku oluşumuna katılır, eksikliği genel olarak bilinmemekte.
Nikel (1976)	Demir absorpsiyonuna girişim yapar, diğer metabolik etkileşimleri bilinmemekte, aşırısı egzema ve kansere neden olur.
Arsenik (1977)	Hayvanlarda gelişim için gerekli olduğu bilinmemekte, metabolik etkileşimleri bilinmemekte.

\*Parantez içindeki yıllar, temel element olarak keşfedildiği yılı göstermektedir

\*\* (Vandecasteele and Block 1993)

## 2.2. Tayin Edilen Bazı Önemli Elementler ve Fonksiyonları

ICP-OES ve EDXRF teknikleri ile sediment ve su numunelerinde tayin edilen elementler sırasıyla Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmiştir.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1 H 1.008	2 He 4.003	3 Li 6.941	4 Be 9.012	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	19 K 39.10	20 Ca 40.08
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 99	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 L 71	58 Hf 178.5	59 Ta 180.9	60 W 183.8	61 Re 186.2	62 Os 190.2	63 Ir 192.2	64 Pt 195.1
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 A 103	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)
71 La 138.9	72 Ce 140.1	73 Pr 140.9	74 Nd 144.2	75 Pm (145)	76 Sm 150.4	77 Eu 152.0	78 Gd 157.3	79 Tb 158.9	80 Dy 162.5
89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)
89 Er 167.3	90 Tm 168.9	91 Yb 173.0	92 Lu 175.0	100 Fm (252)	101 Md (253)	102 No (259)	103 Lr (260)	104 Og (284)	105 Ts (288)

Şekil 2.1. ICP-OES tekniği ile sediment ve su numunelerinde tayin edilen elementler

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1 H 1.008	2 He 4.003	3 Li 6.941	4 Be 9.012	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	19 K 39.10	20 Ca 40.08
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 99	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 L 71	58 Hf 178.5	59 Ta 180.9	60 W 183.8	61 Re 186.2	62 Os 190.2	63 Ir 192.2	64 Pt 195.1
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 A 103	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)
71 La 138.9	72 Ce 140.1	73 Pr 140.9	74 Nd 144.2	75 Pm (145)	76 Sm 150.4	77 Eu 152.0	78 Gd 157.3	79 Tb 158.9	80 Dy 162.5
89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)
89 Er 167.3	90 Tm 168.9	91 Yb 173.0	92 Lu 175.0	100 Fm (252)	101 Md (253)	102 No (259)	103 Lr (260)	104 Og (284)	105 Ts (288)

Şekil 2.2. EDXRF tekniği ile sediment numunelerinde tayin edilen elementler

### 2.2.1. Bakır (Cu)

Atom numarası 29, yoğunluğu  $8,96 \text{ gcm}^{-3}$  olan bakır elementi 1B grubu geçiş elementidir. Bakır iyonları  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^+$  olmak üzere iki oksidasyon durumunda bulunabilir (Linder and Hazegh-Azam 1996). Endüstriyel önemi yüksek pirinç, bronz gibi alaşımların yapısında bulunması ve elektriği gümüşten sonra en iyi ileten metal olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Makine yapımında, elektrik endüstrisi, inşaat ve ulaşım sektörlerinde, silah yapımında metal ya da alaşım olarak kullanılmaktadır (Winge and Mehra 1990; Barceloux 1999). Çeşitli hücre ve dokularda düşük miktarlarda bulunan bakır canlılar için gerekli iz elementlerden bir tanesidir. Bitki gelişimi için 5-20 ppm arasında bulunması yeterli olduğu belirtilen bakırın fotosentez, solunum, hücre duvar metabolizması, tohum üretimi gibi çeşitli fizyolojik süreçlerde rol oynayan bir çok enzimin yapısına katılmaktadır. Sucul sistemler için serbest  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun bakırın diğer kompleks formlarından ziyade en toksik formu olduğu belirtilmektedir (Bradl 2005). İnsanda kofaktör olarak görev alan bakır, Sitokrom-c oksidaz, tirozinaz, p-hidroksifenil pruvat, dopamin beta hidroksilaz gibi önemli enzimlerin yapısal ve katalitik özellikleri için gereklidir (Uauy *et al.* 1998; Turnlund 1999). Bakır zehirlenmesi insanlarda çok nadir ortaya çıkmasına karşılık uzun vadede birikimi sonucu negatif etkiler görülebilmektedir. Ağız, burun ve gözlerde tahriş yol açabilir. Mide ve bağırsak rahatsızlıklarına, baş ağrısı, baş dönmesine neden olabilmektedir.

### 2.2.2. Krom (Cr)

Atom numarası 24, yoğunluğu  $7,2 \text{ gcm}^{-3}$  olan krom periyodik tabloda 6B grubu elementidir. Yeryüzünde yedinci bol bulunan element olan krom element formunda nadir olarak bulunmakla birlikte çeşitli minerallerin yapısında yer almaktadır (Katz and Salem 1994; Cervantes *et al.* 2001). En önemli krom minerali kromit [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] dir. Krom içeren diğer mineraller kurşun, magnezyum ve alüminyum gibi elementlerle kompleks oluşturmuş durumdadır. Krom;  $\text{Cr}^{2+}$  den  $\text{Cr}^{6+}$  kadar çeşitli şekillerde bulunmakla birlikte, kararlı iki formu üç değerlikli (CrIII) ve altı değerlikli (CrVI)

kromdur (Vernay *et al.* 2007). İnsan ve hayvanlarda glukoz ve lipid metabolizmalarında kullanılan Cr (III) gerekli bir kimyasal maddedir. Ancak, metalurjik süreçlerde, metal kaplama, boya ve pigment üretimi ve tekstil endüstrisi gibi faaliyetler sonucunda doğaya karışan Cr (VI) formu, yüksek oranda zehirli bir kanserojendir ve yüksek dozlarda alındığında ölümcül olabilmektedir (Zayed and Terry 2003). Krom çoğunlukla paslanmaz çelik üretiminde, harç yapımında ve yüksek erime ısısı sebebiyle ateşe dayanıklılık gerektiren alanlarda kullanılır. Aynı zamanda Cr içeren kimyasalların üretilmesinde, deri tabaklamada, boya maddelerinde, tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır (Zhang *et al.* 2004; Bradl 2005). Canlılar için temel iz elementlerden biri olan krom, insanlarda şeker metabolizmasında rol oynamaktadır. (Shrivastava *et al.* 2002; Babula *et al.* 2008). Krom bileşiklerinin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu canlılar üzerinde şiddetli toksisiteye ve güçlü kanserojen etkiye sahip olduğu hatta canlının ölümüne kadar gidebilecek olan sonuçlar doğurabileceği kanıtlanmıştır. Altı değerlikli kromun üç değerlikli formuna göre daha toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Shanker *et al.* 2005; Babula *et al.* 2008). Düşük krom konsantrasyonları bitki gelişimini artırmaktadır. Bununla birlikte artan krom miktarları son derece toksik etki gösterebilmektedir. Bitkilerde gelişmeyi engelleme, yaprak klorozu, bodur kalma ve sonuçta bitkinin ölümüne kadar gidebilen zararlar ortaya çıkmaktadır (Vajpayee *et al.* 2000). Krom lipit ve protein gibi biyomoleküllere oksidatif zarar verir. Antioksidan enzimlerin ve nitrat redüktaz, ribonükleaz gibi bazı enzimlerin aktivitelerinde değişikliklere neden olabilmektedir (Vartika *et al.* 2004; Labra *et al.* 2006).

### 2.2.3. Çinko (Zn)

Atom numarası 30 yoğunluğu  $7,13 \text{ gcm}^{-3}$  olan çinko II B grubu elementidir ve bütün bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Metallerin dünyadaki yıllık tüketim oranları göz önüne alındığında çinko; demir, alüminyum ve bakırdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Özellikle otomobil endüstrisinde demir ve çelik yüzeylerin koruyucu olarak kaplanmasında kullanılan çinko, kozmetik ürünlerinde, merhem içerisinde, makyaj malzemelerinde, vernik, kauçuk ve muşamba üretiminde kullanılmaktadır. Aynı

zamanda parşömen kağıdı, cam, otomobil lastiği, televizyon ekranları, elektrik teçhizatlarının imalatında kullanılmaktadır. Çevrede çinkonun ana kaynağını çinkolu gübreler, lağım pisliği, madencilik oluşturmaktadır (Bradl 2005). Temel iz elementlerden biri olan çinko yüksek konsantrasyonlarda sucul canlılar için toksik etki gösterebilmektedir. Sucul sistemlere yüzey akışları ya da havadan birikim ile ulaşan çinkonun özellikle demir ve manganez oksitlere güçlü bir ilgisi vardır ve bu maddelerle sedimentte birikme gösterir (Campbell and Tessier 1996). Tüm organ, doku ve vücut sıvılarında bulunan çinko çok önemli aktivitelere sahiptir. Enzimlerin aktif bölgelerine bağlanır, katalitik bölgelerinde aktif rol oynar, proteinlerin yapısına dahil olur, nükleik asit veya diğer gen düzenleyici proteinlerde yapısal element olarak rol oynar. Redoks aktivitesinin olmaması nedeniyle bağlandığı proteini dayanıklı hale getirir. Karbonhidrat, protein, lipid, nükleik asit, hem sentezi, gen ekspresyonu, üreme ve embriyogenezde görevleri vardır (Arcasoy 2002; Rostan *et al.* 2002). İnsanlarda çinko zehirlenmesi çok nadir görülmektedir. Yüksek çinko alımını kolesterol metabolizması üzerine etki edebilir. Bitkilerde de 100 ppm'den daha fazla çinko konsantrasyonu ile karşı karşıya kalınırsa kloroza benzer fitotoksik semptomlar meydana gelebileceği literatürde belirtilmiştir (Bradl 2005).

#### **2.2.4. Manganez (Mn)**

Atom numarası 25, yoğunluğu  $7,43 \text{ gcm}^{-3}$  olan manganez oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Periyodik tabloda 7A grubunda yer alan manganez kimyasal davranışlarında demir ile benzerlik göstermektedir. Doğal olarak sıklıkla metamorfik, sedimenter ve volkanik kayalarda bulunan manganezin, litosferdeki ortalama konsantrasyonu 1000 ppm'dir (Bradl 2005). 100'den fazla Mn minerali olmakla birlikte en önemli Mn minerali doğal siyah olan piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) dir. Diğer önemli Mn mineralleri; rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ), manganit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), braunit ( $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ), rhodonit ( $\text{MnSiO}_3$ ) dir (Burdige 1993; Bradl 2005). Metalürji endüstrisinde ve çelik yapımında temel bir bileşen olarak kullanılan Mn, alüminyum ve bakır alaşımlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Seramik, cam, boya endüstrisinde, kuru pillerde, elektrik bobinlerinde bir katalizör olarak rol oynar (Bradl

2005). Fosfor, azot ve organik asitlerin metabolizması için gerekli olan bazı enzimleri aktive eden manganez, bitkilerde temel iz elementlerden bir tanesidir. Demir ile birlikte klorofil oluşumunda rol alan Mn, solunum ve protein sentezinden sorumlu çeşitli bitki enzimlerinin bileşenidir. Sıklıkla Al toksisitesi ile birlikte meydana gelen Mn fitotoksitesinin çok önemli olduğu dikkate alınmaktadır. Alüminyum ve mangan toksisitesi asidik topraklarda en önemli gelişmeyi sınırlayıcı faktörlerdir. Mangan, insan ve hayvanlar için de temel elementlerden birisidir. Ancak normal bir diyet sürdüren canlıda Mn eksikliği hemen hemen hiç gözlenmez. Mangan, hidrolaz, kinaz, dekarboksilaz ve çeşitli metaloenzimlerin yapısında kofaktör olarak görev alır (Bradl 2005). Tahıllar, hububat ve çay gibi birçok gıda ürünüde de bol miktarda bulunmaktadır. Bir fincan çay 0,3-1,4 mg Mn içermektedir. (Bradl 2005). İnsanlarda Mn toksisitesi nadirdir ve genellikle havadan gelen manganın kronik solunmasının bir sonucudur. Sindirilen Mn toksik etkisi düşük iken solunumla alınan Mn nörotoksik olabilir bu durum muhtemelen solunumla alınan manganın beyine ulaşması diğer taraftan sindirimle alınan manganın ise metabolize ve elimine etme yeteneğinde olan karaciğere geçmesinden kaynaklanmaktadır (Bradl 2005). Mangan toksisitesine maruz kalan bireylerde hareket kontrolünde zayıflama, yüz ifadesinde bozulma, zihinsel ve duygusal rahatsızlıklar görülür. Ayrıca solunum problemlerine de yol açabilmektedir.

### 2.2.5. Nikel (Ni)

Atom numarası 28, yoğunluğu  $8,9 \text{ gcm}^{-3}$  olan nikel, 8A grubu elementidir. Nikel yer kabuğunda bulunma miktarına göre ortalama 80 ppm ile 23. sırada yer almaktadır. 5 kararlı izotopu olan nikel, 0, II, I ve III değerlikli formlarda bulunabilir fakat sulu çözeltilerde kararlı halde bulunmazlar (Bradl 2005). Nikelin en yaygın bulunan formu iki değerlikli şeklindedir. Element halindeki nikel dövülebilir, gümüş beyazı rengine güçlü alkali ortamlara dirençli bir ağır metaldir. Kimyasal aşınmaya direnç özelliğinden dolayı paslanmaz çelik imalatında kullanılan nikel otomobil sektörü, madeni paralar, kuyumculuk, cerrahi implantlar, mutfak eşyaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Aşınmaya ve sıcaklığa karşı dirençli olması sebebiyle Ni-Fe, Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-Ag gibi nikel alaşımlarının üretilmesinde rol oynamaktadır. Aynı zamanda

mıknatıslarda, eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında, Ni-Cd pillerinde, tekstil boyalarında, ayrıca katalizör olarak görev almaktadır (USEPA 1985; Bradl 2005). Nikel, bitki ve hayvanlar için temel elementlerden biridir ve üreaz, hidrojenaz, karbon monoksit dehidrojenaz enzimlerinin bir parçasıdır (Bradl 2005). Düşük konsantrasyonlarda temel bir element olmasına karşın, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterebilmektedir (Welch 1981; Parida *et al.* 2003). Yüksek nikel miktarları düşük bitki gelişimine, ürün verimliliğinde azalmaya, bitki metabolizmasında düzensizliklere ve kloroza neden olabilmektedir (Yang *et al.* 1996). Nikelin insanda muhtemel kanserojen etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Üreme problemleri ve doğum kusurlarına neden olabilmektedir (Tien 2002). Ayrıca cildi hassas olan bireylerde dermatit olarak bilinen ve derilerinin nikel ile temas etmesi sonucu ortaya çıkan bir alerji görülebilir. Ni(CO)<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi nikel bileşiklerinin solunması karaciğer dejenerasyonu, akciğerde su toplama, adrenokortikal yetersizliklerle pnömonite (akciğer enflamasyonu), solunum sistemi kanserine, astıma yol açabilir (Bradl 2005). Dünya Sağlık Örgütü nikelin hava ortamında izin verilen sınır konsantrasyon değerini 2,5 µg/m<sup>3</sup> olarak belirlemiştir.

### 2.2.6. Kobalt (Co)

Atom numarası 27, yoğunluğu 8,9 gcm<sup>-3</sup> olan kobalt VIII B grubu geçiş elementidir. Kobalt, çoğunlukla Co<sup>2+</sup> formunda kayaç yapısında, sedimentte ve toprakta geniş yayılış gösteren doğal olarak meydana gelen bir elementtir (Siegel 2001; USEPA 2005). Yeryüzünde bulunma miktarına göre 33. sırada olup en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Başta bakır olmak üzere diğer madenlerin çıkarılması sırasında yan ürün olarak açığa çıkan kobalt, demir, nikel ve diğer metallerle manyetiklenme gücüne sahip olan bir alaşımın eldesinde kullanılmaktadır. Manyetik ve paslanmaz çelik eldesinde, jet türbinlerinde ve gaz türbin jeneratörlerinde kullanılan alaşımların üretiminde de yararlanılır. Dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olması nedeniyle, elektrolizle kaplama işleminde de kullanılır. Ayrıca porselen ve cam sanayilerinde, kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde kobalt tuzları kullanılmaktadır (Bradl 2005). Vitamin B12'nin yapısına katılan kobalt canlılar için gerekli iz elementlerden birisidir.

Kobalt, diatom, krisofitler ve dinoflagellatları içeren bazı denizel alg türlerinin gelişiminde temel element olarak rol oynadığı, bitki metabolizması ve gelişmesini etkilediği literatürde belirtilmiştir (Palit *et al.* 1994; Nagpal 2004). Kobalt, temel bir element olmakla birlikte aşırı miktarlarda alınması durumunda insanlarda, karasal ve sucul bitki ve hayvanlarda toksik etkileri açığa çıkmaktadır (Nagpal 2004). En iyi belirlenen toksik etkileri kırmızı kan hücrelerinin miktarındaki artış, kardiyomiyopati ve dişi üreme sistemi üzerine olan etkileridir (Haga *et al.* 1996; USEPA 2005). Ayrıca havada bulunan kobalt tozuna maruz kalındığında alerjik reaksiyonlar açığa çıkabilmekte astım, kronik bronşit, akciğer iltihaplanması gibi hastalıklara neden olabilmektedir.

### **2.2.7. Molibden (Mo)**

Atom numarası 42, yoğunluğu  $10,22 \text{ gcm}^{-3}$  olan molibden bitki ve hayvanlar için temel iz elementlerden bir tanesidir. Ksantin oksidaz ve diğer redoks enzimlerinin bir parçasıdır. Bitkilerde bakteriler tarafından atmosferik azotun fiksasyonu için gereklidir. Eksikliği ya da fazlalığı bitki gelişimine zarar verir. Molibden bitki gelişimini uyarmak için az miktarda gübrelere eklenir (Parkar 1983; Newton and Otsuka 1980). Molibden insanlar için toksik olmaması sebebiyle çelik alaşımlarda, aşınmayı önleyici malzemelerde, boya maddelerinde krom ve diğer toksik metaller yerine kullanılmaktadır. Molibdenin ana kullanım alanı çeşitli alaşımların yapısı ve paslanmaz çelik üretimidir. Tarımda molibdenli gübrelerin kullanılması, kanalizasyon atıkları, madencilik ekosistemde artmasına neden olmaktadır. Sodyum molibdat, amonyum molibdatlı gübreler çözünür özelliklerinin yüksek olmasından dolayı sıklıkla bitkilerde molibden eksikliğini gidermek amacıyla tarımda kullanılmaktadır (Bradl 2005). Sonuç olarak endüstriyel atıkların, gübrelerin fazla miktarda molibden içermesi insanlarda ve hayvanlarda zararlı etkilere yol açmaktadır. Molibden zehirlenmesi gastrointestinal rahatsızlıklara ve kalp krizinden dolayı ölüme neden olabilmektedir. Bu nedenle çevrede ve biyolojik örneklerde bu elemente maruz kalınma seviyelerinin belirlenmesi önem taşımaktadır.



### 2.2.8. Kurşun (Pb)

Atom numarası, 82 yoğunluğu  $11,4 \text{ gcm}^{-3}$  olan kurşun +II ve +IV olmak üzere iki formda bulunur. İnorganik bileşiklerinin çoğunda +2 değerlikli olarak bulunur (Bradl 2005). Kurşun borularda, pil mahfazalarında, boyalarda ve benzinde katkı maddesi olarak kullanılması ve özellikle fosil yakıtlarının yakılması neticesinde sucül ekosistemlerde yüksek konsantrasyonlara ulaşmaktadır (Pascoe and Matterry 1977; Matsui *et al.* 1991; Handy 1994). Fosil yakıtların yakılması sonucunda atmosfere karışan kurşunun %90'lık bir kısmının 1925'ten bu yana kurşunlu benzin kullanılması sonucu oluştuğu belirtilmiştir (Shy 1990). Toprakta biriken kurşunun toprakta bulunan organik maddeye olan yüksek ilgisinden dolayı bitkilere olan toksisitesini değerlendirmek kolay olmamakla birlikte toprakta 100-500 ppm arasında değişen kurşun konsantrasyonunun aşırı olabileceği düşünülmektedir (Kabata-Pendias and Pendias 1984). Kurşunun bitkide gözlenen toksik semptomları çok belirgin olmamakla birlikte bazı araştırmacılar bitki gelişimini geciktirdiğini belirtmiştir (Van Assche and Cliisters 1990; Liu *et al.* 2003). Fotosentetik süreçte, su ve mineral besinlerin alınmasında, hücrenin temel yapısındaki değişikliklerde, normal metabolizma ve gelişim için gerekli enzimlerde inhibitör etkiye neden olabildiği belirtilmiştir (Liu *et al.* 2003). İnsan da ise, kurşun zehirlenmesi, özellikle bebek ve genç çocuklarda dikkat çeken bir konudur. Merkezi ve periferik sinir sistemi, kırmızı kan hücreleri, kardiyovasküler sistem, erkek ve dişi üreme organları üzerine toksik etkileri bulunmaktadır (Todd *et al.* 1996). Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği  $0,1 \mu\text{g/ml}$  kan kurşun konsantrasyon limitinin aşılmaması amacı ile kent havasındaki kurşun konsantrasyonunun  $0,5-1 \mu\text{g/m}^3$  olarak hedeflenmesini önermektedir.

### 2.2.9. Kadmiyum (Cd)

Atom numarası 48, yoğunluğu  $8,65 \text{ gcm}^{-3}$  olan kadmiyum hemen hemen her zaman bütün kararlı bileşiklerinde +2 değerlikli halde bulunur (Bradl 2005). Kadmiyumun bu iyonik formu çoğunlukla oksijen, klor, kükürt elementleri ile birleşerek kadmiyum oksit

(CdO), kadmiyum klorür ( $CdCl_2$ ), ya da kadmiyum sülfat ( $CdSO_4$ ) olarak bulunur (Castro-González and Méndez-Armenta 2008). Yerkabuğunda nadir olarak bulunan elementlerden biri olan kadmiyum canlılar için gerekli temel elementlerden değildir. Ekosisteme doğal yoldan ya da çoğunlukla insan aktiviteleri sonucunda dahil olmaktadır. Kadmiyum, plastik endüstrisi, madencilik, rafine işlemleri, fosfatlı gübreler, batarya üretimi, kaplama işlemleri vb. endüstriyel faaliyetlerle açığa çıkmaktadır (Burger 2008). Toksik bir ağır metal olan kadmiyum sucul ekosistemlere dahil olduğunda su ve sucul canlıların doğrudan tüketilmesiyle ya da epitel doku ile emilerek besin zincirine geçerler (Ruangsomboon and Wongrat 2006). Genellikle insan popülasyonlarının kadmiyuma maruz kalması iki yolla gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi kadmiyum ile kontamine olmuş su ya da yiyeceklerin doğrudan ağız yoluyla tüketilmesidir. İkincisi ise; endüstriyel ya da günlük aktiviteler neticesinde havadan kadmiyumun solunması şeklinde gerçekleşir. Bunlar içerisinde en önemlisi sigara dumanında bulunan kadmiyumun solunmasıdır çünkü kadmiyum kolaylıkla ciğerler tarafından absorbe edilebilir (Castro-González and Méndez-Armenta 2008). Kadmiyum zehirlenmesinin genel mekanizması sülfidril, sülfat ve karbonil bölgelerinde DNA ve proteinlere bağlanmayı içermektedir. Bu durum DNA ve protein fonksiyonlarının bozulmasına ve çok çeşitli fizyolojik etkilerin açığa çıkmasına neden olur (Manyin and Rowe 2008). Kadmiyum böbrek, kalp, akciğer gibi çok sayıda organ ve doku üzerine negatif etkilerin ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Kronik böbrek yetmezliği, idrarda protein bulunması, aortik ve koroner damar tıkanıklığı, kolestrol ve serbest yağ asitlerinin artması gibi olaylar örnek olarak verilmektedir (Houston 2007). Bitkilerde gözlenen kadmiyum toksisitesinin tipik semptomları, solma, kırmızı turuncu yaprak renklenmesi, genel gelişiminde gözlenen azalma, metabolik olaylara engel olma, kök gelişimini geciktirme, klorofil miktarında azalma, fotosentezde rol oynayan enzimlerin aktivitelerine engel olma, stomadaki açılma ve iletkenlikte azalmalara neden olabilmektedir (Bradl 2005).

### 2.2.10. Bor (B)

Atom numarası 5, yoğunluğu  $2,34 \text{ gcm}^{-3}$  olan bor elementi periyodik tabloda IIIA grubunun tek metal olmayan elementidir. Düşük miktarda bulunan bir element olmasına rağmen, doğada rastlanan bileşiklerinin (borat minerallerinin) suda çözünürlüğü nedeniyle belli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir. Bu mineraller boraks ve kernit olarak topraktan çıkarılır. Borun temel cevherleri; kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) gibi boratlardır. Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaları, cam elyafı ve genellikle kâğıt sanayinde kullanılmaktadır. Bor madeni, çok dirençli metalik parçaların yapımında (uçak ve gemi endüstrisi), birçok metalle alaşım yapılmasında, metalürjide gaz yok edici olarak ya da nükleer endüstride elektron emici olarak kullanılır. Borik asit, halojenli ve mineral bor türevleri katalizör, herbisit, fungusit ve antiseptik olarak kullanılırlar. Cam, seramik, boyalar vernikler, ilaçlar ve kozmetiklerin bileşimine girer (Dökmeci 2001).

Dünya bor üretiminin %90'ını Türkiye ve ABD yapmaktadır. Türkiye'de kolemanit, uleksit ve boraks mineralleri ve borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari olarak üretilmekte ve üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir. ABD'de kernit minerali ve borik asit, boraks pentahidrat, susuz boraks, bor oksit, sodyum metaborat, sodyum penta borat, potasyum pentaborat gibi bor ürünleri ticari amaçlarla üretilmektedir. Dünyada bor tüketimi bölgesel olarak değişmektedir. Bor minerali Kuzey Amerika'da cam, Avrupa'da deterjan ve Latin Amerika ve Asya'da seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bor minerallerinin kullanım alanı ve miktarında ABD ve Batı Avrupa'da farklılıklar gözlenmektedir. ABD'de bor tüketiminin %68'i cam, %5'i deterjan, %3,5 seramik, %3,5 tarım ve %3,5 alev geciktirici endüstrisinde yapılmaktadır. Avrupa'da boratların en büyük kullanım alanı deterjan sanayidir. Avrupa'da tüketimin %35'i deterjan, %23'u cam, %10'u seramik ve %2'si tarım endüstrisindedir.

Türkiye’de boratların tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1 - 2’si civarındadır. 2000 yılı itibariyle Türkiye’de borun %27’si demir çelik, %12’si cam ve cam elyafı, %38’i seramik ve firit, %12’si deterjan, %5’i kimya ve %6’sı diğer sektörlerde tüketilmiştir.

Cam sanayisinde; bor erimiş haldeki cam ara mamülüne katıldığında onun vizkozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılarak kullanılmaktadır.

Seramik sanayisinde; borla kaplanan emaye onun paslanmasını önlemesi ve seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılması açısından kullanılmaktadır.

Temizleme ve beyazlatmada; sabun ve deterjanlarda, mikrop öldürücü, su yumuşatıcı, beyazlatıcı etkisi nedeniyle kullanılmaktadır.

İnşaat ve çimento sanayisinde; çimento için dayanıklılık artırıcı ve izolasyon özelliği sağlaması açısından kullanılmaktadır (daha sağlam, depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda). Ayrıca bor katkılı çimentonun diğer çimentoya göre daha dayanıklı olduğu ve daha hızlı soğuduğu kanıtlanmış ve bu özelliği sebebiyle yol çalışmalarında kullanımı önem kazanmıştır.

Yanmayı önleyici/geciktirici madde olarak ise; bor, erime noktasının çok yüksek olması ve bu nedenle yanmaya karşı oldukça dayanıklı olması sebebiyle yanmayı önleyici/geciktirici madde olarak kullanılmaktadır.

Nükleer uygulamalarda; borun nötron soğurma gücünün çok yüksek olması sebebiyle atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılmaktadır. Reaktör aksamları, nötron soğurucular, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak kullanılmaktadır.

Enerji sektöründe; hidrojen üretimi ve depolamasında, motor yakıtı olarak, motor yakıtı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Enerji ile ilgili araştırmalar ve projeler henüz deney aşamasında olmakla birlikte ancak temiz bir çevreyle birlikte düşünölebilecek gelişimin ve üretimin içinde yerini alacaktır.

Tarım alanında; bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir.

Makine ve Metalurjide; bor kimyasalları yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturma özelliğinden dolayı, koruyucu bir cüruf oluşturu ve erimeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle çeliğın sertliğini artırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor, makina/metalurji sanayisinde demir esaslı malzemelerden yapılan makine parçalarında elemanların aşınmaya, yüzey basıncına, korozyona karşı dirençli olması için yüzeylerinin sertleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Sağlık sektöründe; BNCT (Boron Neutron Capture Therapy-Bor Nötron Yakalama Tedavisi) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

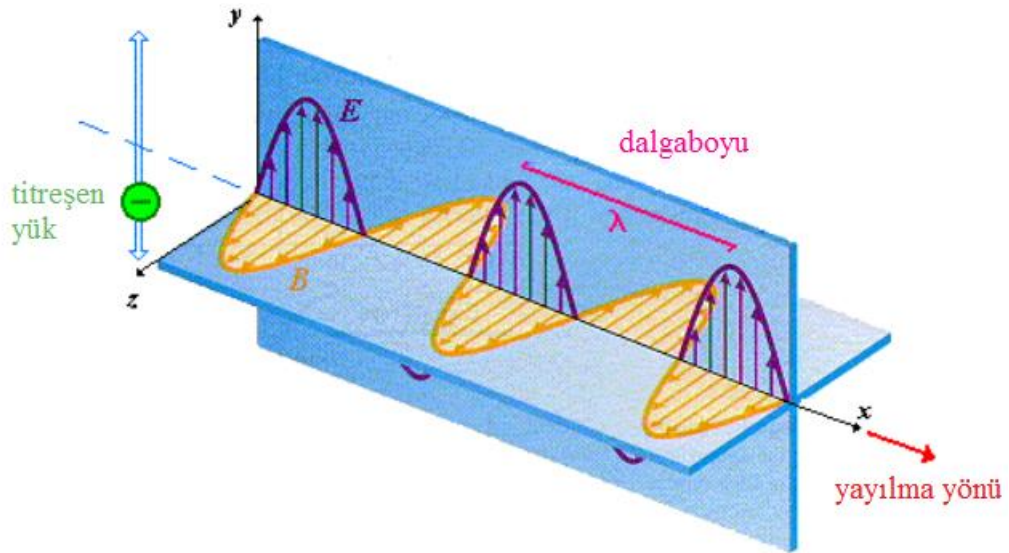
21. yüzyılın petrolü olarak nitelenen bor madenleri, Türkiye'nin tek stratejik önemi olan maden varlığıdır. Yerine ikamesi olmayan bor madenleri uzay teknolojisinden, enerji sektörüne, nükleer teknolojiden , savunma sanayisine çok geniş alanlarda kullanılan bir madendir.

### **2.3. Elektromanyetik Radyasyon**

Kaynağından iraksayan doğru çizgiler boyunca, uzağa doğru dalga veya parçacıklar şeklinde yayılan enerjiye radyasyon denir. Bu tanım kapsamında, doğal ya da yapay radyoaktif çekirdeklerin kararlı yapıya geçebilmek için dışarı saldıkları hızlı parçacıklar

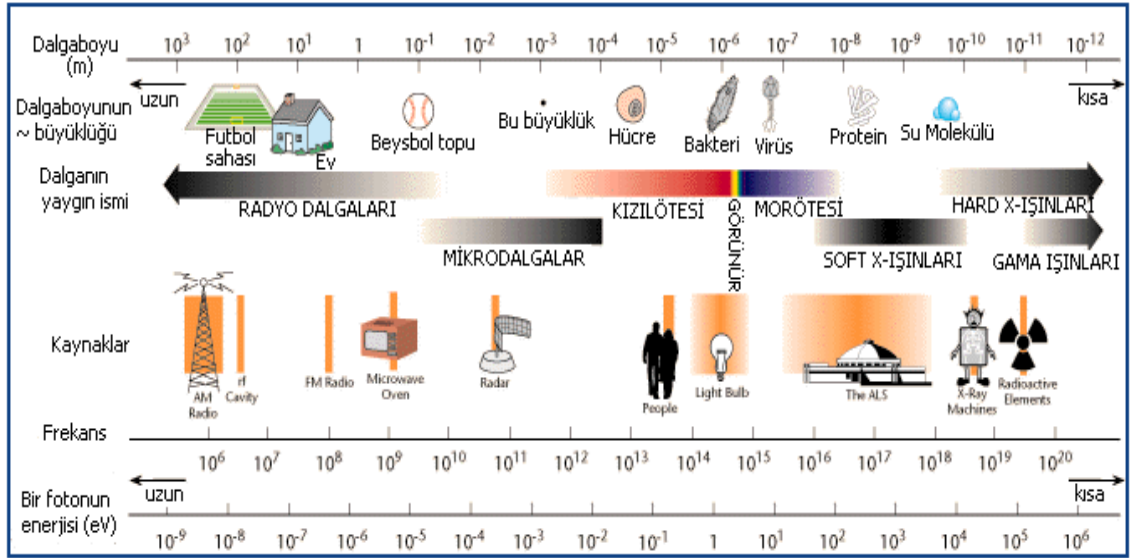
ve elektromanyetik dalga şeklinde taşınan fazla enerjileri, ivmeli hareket eden yüklü parçacıkların ışıdığı enerji, genel anlamda, radyasyon olarak adlandırılır. Radyasyonu temel olarak iki şekilde sınıflandırabiliriz; parçacık ve dalga tipi radyasyonlar.

Parçacık radyasyonu; belli bir kütle ve enerjiye sahip çok hızlı hareket eden minik parçacıkları ifade eder. Bunlar hızla giden mermilere benzerler, ancak çıplak gözle doğrudan görülemeyecek kadar küçüktürler. Dalga tipi radyasyon ise belli bir enerjiye sahip ancak kütsüz radyasyon çeşididir. Bunlar, titreşim yaparak ilerleyen elektrik ve manyetik enerji dalgaları gibidir (elektromanyetik dalgalar). Bütün elektromanyetik radyasyonlar ışık hızıyla (boş uzayda  $\sim 3 \times 10^8$  m/s) hareket ederler.



**Şekil 2.3.** Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik radyasyon uzayda dalgalar halinde yayılır. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi elektromanyetik dalgaların, dalganın hareket yönüne ve birbirine dik bir elektrik bir de manyetik alan bileşeni vardır. Dalga boyu  $\lambda$  ile gösterilir ve birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklıktır.



**Şekil 2.4.** Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama ( $\gamma$ ) ışınlarından radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışımaya dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışımaların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan bu ışımalar arasındaki fark dalga boylarıdır (frekanslarıdır). Elektromanyetik radyasyon tipleri dalga boylarına göre Şekil 2.4'te gösterildiği gibi ifade edilebilir.

## 2.4. X-Işınları

X-ışınları Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895 yılında bulunmuştur. X-ışınları diye adlandırılan bu ışınların giricilik ve şiddetlerinin başlangıçtaki elektronların hızlarıyla doğru orantılı olduğu yani elektronlar ne kadar hızlı ise oluşan X-ışınlarının da o kadar girici ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir.

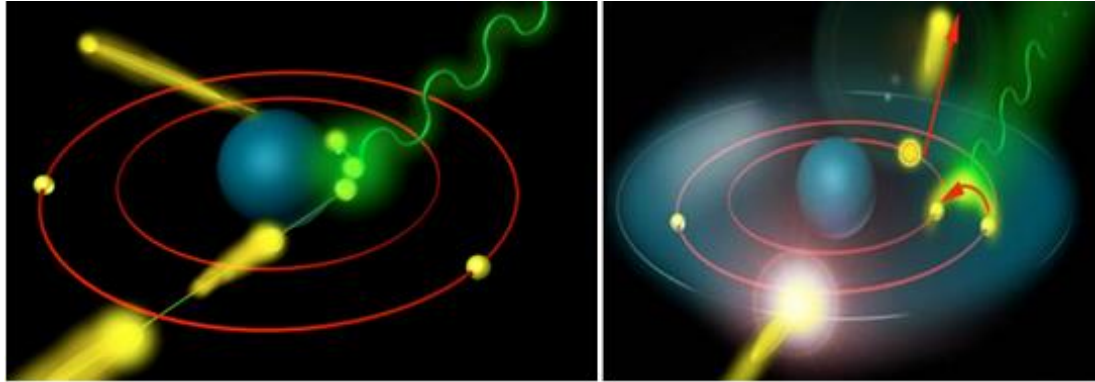
X-ışınları, elektromanyetik spektrumda morötesi ışık ile gama ışınları arasında yer alır ve yaklaşık  $10^{-8}$  m ile  $10^{-12}$  m aralığında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalarıdır. Elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili kısmına düşen bu kategorinin sınırları keskin değildir, kısa dalga boyu ucu  $\gamma$ -ışınları ile uzun dalga boyu ucu ise

morötesi ışıkla çakışır. Görünür ışığa kıyasla  $10^{-4}$  kat daha küçük dalga boyuna sahip olan X-ışınları, görünür ışıktan  $10^4$  kat daha enerjiktirler. X-ışınları dalga boylarına göre; dalga boyu  $\lambda < 0,1 \text{ \AA}$  ise çok sert,  $\lambda = 0,1-1 \text{ \AA}$  ise sert,  $\lambda = 1-10 \text{ \AA}$  ise yumuşak,  $\lambda > 10 \text{ \AA}$  ise çok yumuşak olarak isimlendirilir. X-ışınlarının en genel kaynağı bir metal atomu bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır.

X-ışınları tıpta bir tanı aracı olarak ve belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır. X-ışınları canlı dokulara ve organizmalara zarar verici veya öldürücü etki yaptığından, bu ışınlara gereksiz yere maruz kalmanın önlenmesine dikkat edilmelidir. X-ışınları kristal yapının incelenmesinde de kullanılır; çünkü X-ışını dalga boyları katı cisimlerdeki atomlar arası uzaklık (0,1 nm) mertebesinde.

## 2.5. X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları, nitelik itibariyle sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.



Şekil 2.5. X-ışınlarının oluşumu

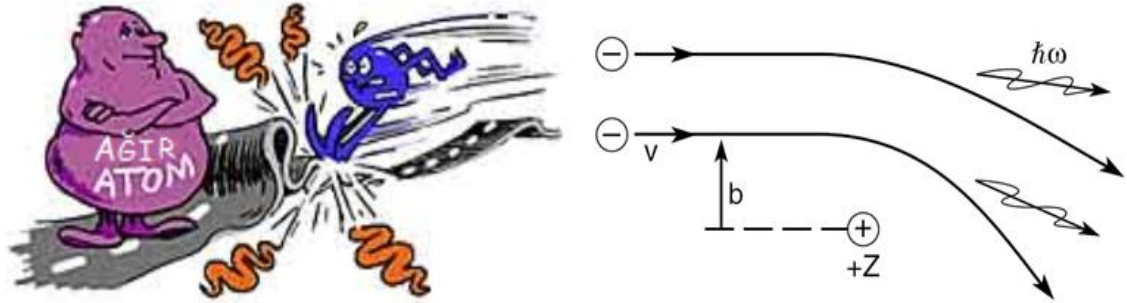
### 2.5.1. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışınları, elektronlar, protonlar veya  $\alpha$  parçacıkları gibi yüksek enerjili, yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri



sonucu meydana gelirler. Bu etkileşimde yüklü parçacığın ıdığı enerji, sürekli spektrum veya Bremstrahlung (frenleme radyasyonu) spektrumu olarak isimlendirilir. Sürekli X-ışını emisyonu, klasik elektromanyetik teoriye göre şöyle açıklanabilir. İvmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin %1'i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir.

Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır. Sürekli X-ışınlarının oluşumu Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.

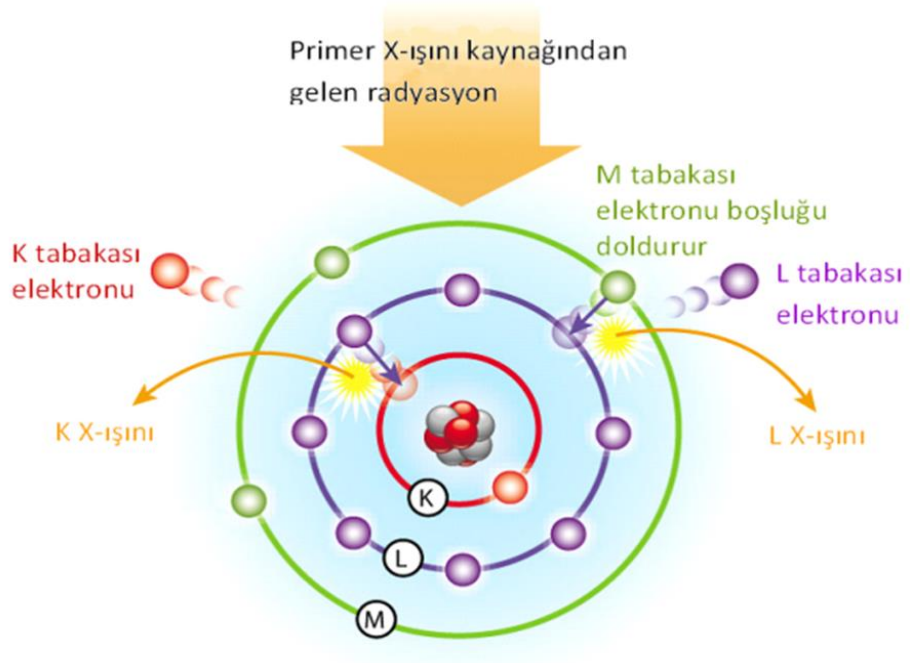


Şekil 2.6. Sürekli X-ışınlarının oluşumu

### 2.5.2. Karakteristik X-ışınları

Bir atomda elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe artar. Bu sayede

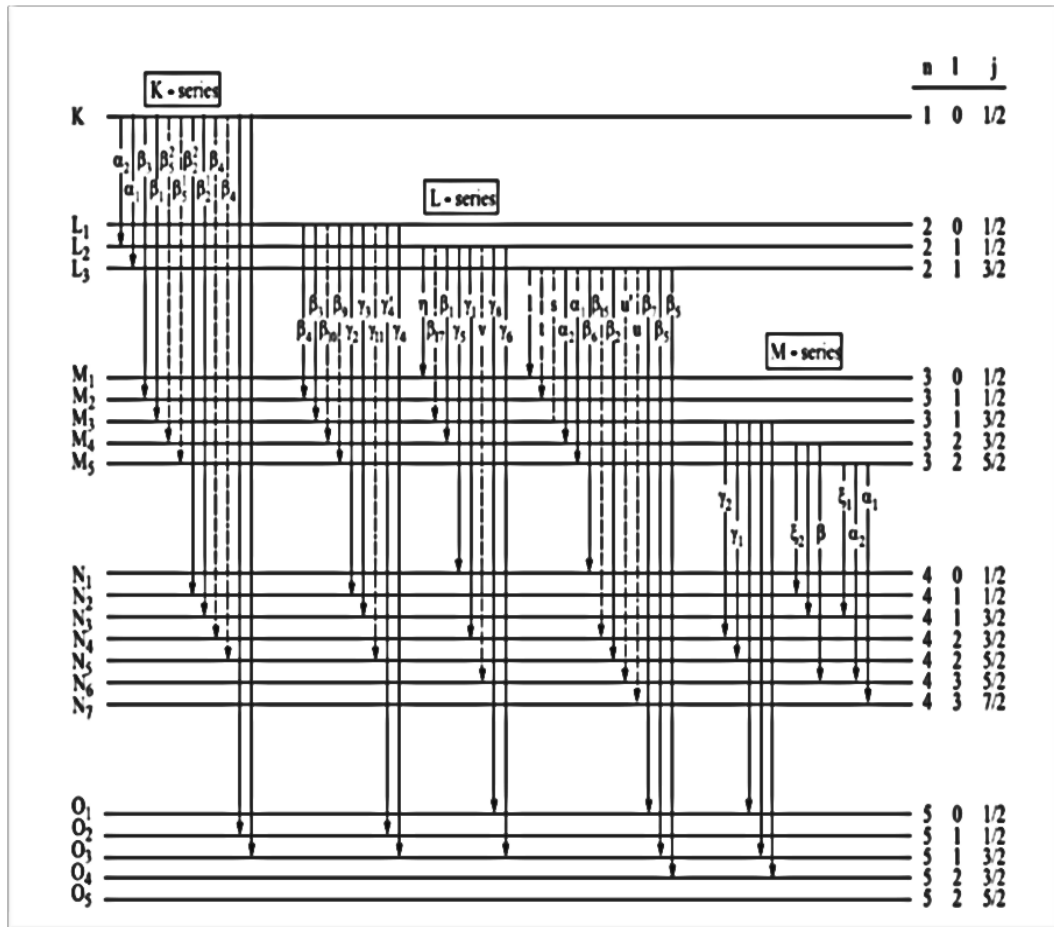
çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik X-ışını diye adlandırılır (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7.** Uyarma (excitation) modeli

Şekil 2.7' de görüldüğü gibi bir atomda  $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ... gibi iç tabakaların elektronları daha üst tabakalara uyarılırsa veya herhangi bir olayla (elektron, proton,  $\alpha$ -parçacığı, yeterli enerjiye sahip  $\gamma$ -ışını veya X-ışınlarıyla) iç tabakada elektron boşluğu meydana getirilip, üst tabakalardan buraya elektron geçerse, enerji farkı karakteristik X-ışını olarak yayımlanır. Bir atomun  $K$  kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet  $L$  kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun  $K\alpha$  çizgisine karşılık gelir.  $K$  kabuğundaki boşluk  $M$  kabuğundaki bir elektron tarafından

doldurulursa  $K\beta$  çizgisi,  $N$  kabuğundaki elektronlardan biri tarafından doldurulursa  $K\gamma$  çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri  $K$  kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse  $L, M, N, \dots$  kabuklarının birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez  $K$  kabuğuna benzer olarak  $L$  kabuğunda meydana gelen boşluğun  $M, N, \dots$  kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında  $L\ell, L\alpha, L\beta, L\gamma$  ışınları,  $M$  kabuğu için  $M\alpha, M\beta, M\gamma, \dots$  ve  $N$  kabuğu için  $N\alpha, N\beta, N\gamma, \dots$  çizgileri, kısacası  $L, M$  ve  $N$  serileri ortaya çıkmış olur. Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının geçişleri Şekil 2.8’de ve Siegbahn ve IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) gösterimleri Çizelge 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.8. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucunda yayımlanan karakteristik  $K, L$  ve  $M$  tabakaları, X-ışınları

**Çizelge 2.3.** X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	$L_3-M_5$	$L\gamma_1$	$L_2-N_4$	$M\alpha_1$	$M_5-N_7$
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	$L_3-M_4$	$L\gamma_2$	$L_1-N_2$	$M\alpha_2$	$M_5-N_6$
$*K\alpha_3$	$K-L_1$	$L\beta_1$	$L_2-M_4$	$L\gamma_3$	$L_1-N_3$	$M\beta$	$M_4-N_6$
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_2$	$L_3-N_5$	$L\gamma_4$	$L_1-O_3$	$M\gamma$	$M_3-N_5$
$K\beta_2'$	$K-N_3$	$L\beta_3$	$L_1-M_3$	$L\gamma_4'$	$L_1-O_2$	$M\xi_1$	$M_5-N_3$
$K\beta_2''$	$K-N_2$	$L\beta_4$	$L_1-M_2$	$*L\gamma_{2,3}'$	$L_1-N_{4,5}$	$M\xi_2$	$M_4-N_2$
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$*L\gamma_{11}$	$L_1-N_5$	$Mm$	$M_1-N_2$
$*K\beta_4'$	$K-N_5$	$L\beta_6$	$L_3-N_1$	$L\gamma_5$	$L_2-N_1$		
$*K\beta_4''$	$K-N_4$	$L\beta_7$	$L_3-O_1$	$L\gamma_6$	$L_2-O_4$		
$*K\beta_{4x}$	$K-N_4$	$L\beta_7'$	$L_3-N_{6,7}$	$L\gamma_8$	$L_2-O_1$		
$*K\beta_5'$	$K-M_5$	$*L\beta_9$	$L_1-M_5$	$L\gamma_8'$	$L_2-N_6$		
$*K\beta_5''$	$K-M_4$	$*L\beta_{10}$	$L_1-M_4$	$L\eta$	$L_2-M_1$		
		$L\beta_{15}$	$L_3-N_4$	$L\ell$	$L_3-M_1$		
		$*L\beta_{17}$	$L_2-M_3$	$*Ls$	$L_3-M_3$		
				$*Lt$	$L_2-M_2$		
				$*Lu$	$L_3-N_{5,6}$		
				$*Lv$	$L_2-N_{6,7}$		

\*Gözlenen yasaklı çizgiler

## 2.6. X- Işınlarmın Madde İle Etkileşimleri

X-ışınları madde içinden geçerken, maddeyi oluşturan atom ve moleküller ile çarpışır ve etkileşir. Tek bir çarpışma ya da etkileşimde radyasyon, genellikle enerjisinin çok küçük bir kısmını atom ya da moleküllere aktaracaktır. Atom ya da molekül etkileşme sonunda bir iyonla dönüşebilir. İyonlaştırıcı radyasyon, iyonlaştırılmış atom ya da molekül grubundan ayrılır ve farklı yönde hareket edebilir.

- Düşük enerjili fotonlar atomun tümüyle,

- Orta enerjililer yörünge elektronları ile,
- Yüksek enerjililer ise çekirdek ve çekirdek çevresindeki mezon alanı ile etkileşirler.

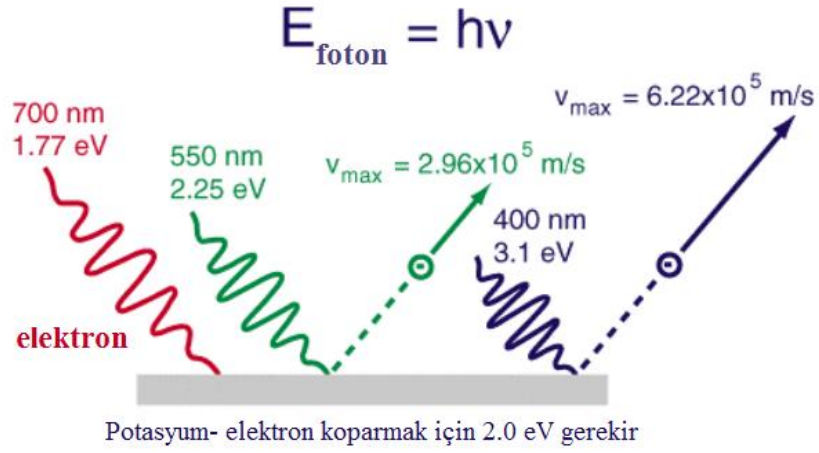
X-ışınlarının madde ile etkileşmeleri, etkileşme tarzlarına göre azaltma, saçılma ve çift oluşum olayları olarak incelenebilir. X-ışınlarının madde ile etkileşmesinde en fazla gözlenen azaltma şekli fotoelektrik azaltma, saçılma biçimi ise Compton saçılmasıdır.

### 2.6.1. Fotoelektrik olayı

$h\nu$  enerjili bir foton atomun bağlı elektronlarından biri ile etkileşirse; elektron fotonun toplam enerjisini soğurarak serbest hale geçebilir. Bu olaya fotoelektrik olay, serbest hale geçen elektrona da fotoelektron adı verilir (Şekil 2.9). Bu işlem sonrasında serbest hale geçen fotoelektronun kazandığı kinetik enerji yaklaşık olarak;

$$K_e = h\nu - E_b \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $E_b$ , ilgilenilen yörünge için elektronunun bağlanma enerjisidir. Fotonun  $h\nu$  enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimali (yani fotoelektrik olayın gerçekleşme ihtimali) o kadar büyüktür. Fotonun  $h\nu$  enerjisi, elektronun bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olayın gerçekleşme ihtimali azalır.



**Şekil 2.9.** Fotoelektrik olay

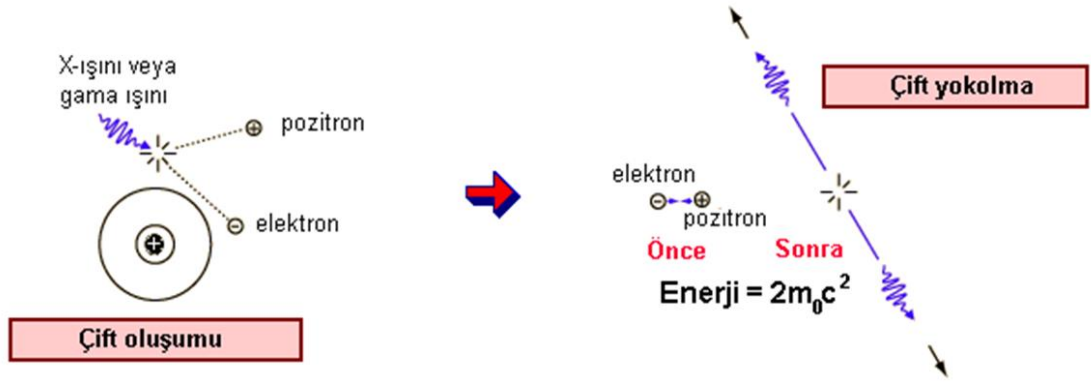
### 2.6.2. Çift oluşumu

Çift oluşum, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır (Bir pozitronun kütlesi elektronun kütlesine eşit, yükü ise eşit ancak zıt işaretlidir). Bir elektron veya pozitronun durgun kütle enerjisi;  $m_0c^2 = 0,511$  MeV'dir. Bu nedenle çift oluşum olayının gerçekleşebilmesi için gelen fotonun enerjisinin en az 1,02 MeV olması gerekir. Bu olay için eşik enerjisi  $2m_0c^2 = 1,02$  MeV'dir. Bu olay çekirdek etrafında gerçekleştiğinden hiçbir korunum ilkesi çiğnenmez; yük, çizgisel momentum ve toplam enerji korunur.

Bu olayda soğurulan enerji, oluşan çiftin toplam enerjisine eşittir;

$$h\nu = (T_{e^-} + m_0c^2) + (T_{e^+} + m_0c^2) \quad (2.2)$$

Burada  $h\nu$  gelen fotonun enerjisi,  $T_{e^-}$  ve  $T_{e^+}$  sırasıyla elektron ve pozitronun kinetik enerjileri,  $m_0c^2$  ise elektronun durgun kütle enerjisidir.

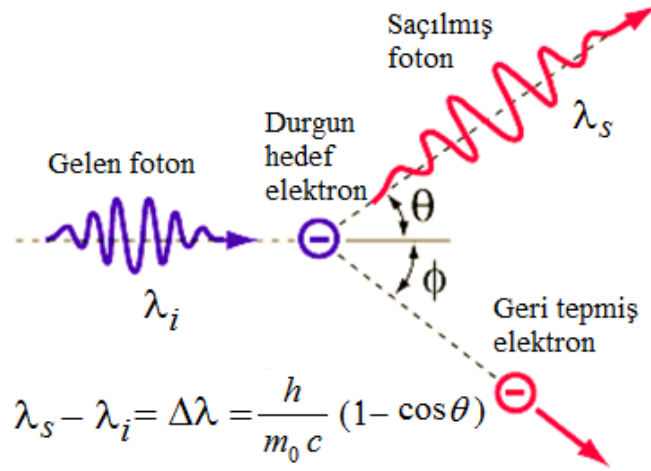


Şekil 2.10. Çift oluşumu ve çift yokolma

### 2.6.3. Compton saçılması

Compton olayı da ışığın tanecikli karakterini vurgulayan olaylardan birisidir. Işığın kuantum teorisi, durgun kütlelerinin yokluğu haricinde fotonların parçacıklar gibi davrandığını kabul eder. Bu durum, fotonlarla elektronlar arasında iki parçacığın çarpışması gibi bir çarpışma olayının olmasını gerektirir.

Compton olayı, bir fotonun atomun çekirdeğine çok zayıf bağlı olan bir elektronla çarpışması olayıdır. Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarındaki elektronlarla ilgiliyken, Compton olayı daha çok dış tabaka elektronlarıyla ilgilidir. Bir başka deyişle Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda baskın olarak meydana gelir.



**Şekil 2.11.** Compton saçılması

Compton olayının teorisi, özel rölativite teorisinin sonuçları ile enerji ve momentumun korunumu kanunları kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu teorinin sonucunda fotonun dalga boyundaki değişim için,

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\varphi) \quad (2.3)$$

ifadesi elde edilmiştir. Burada  $m_0$  elektronun durgun kütlesi,  $\varphi$  fotonun saçılma açısı,  $c$  ışık hızı ve  $h$  ise Planck sabitidir. Ayrıca bu denklemdaki  $h/m_0 c$  ifadesi Compton dalga boyu olarak adlandırılır ve değeri  $0,024 \text{ \AA}$ 'dur.

## 2.7. Atomik Spektroskopik Yöntemler

### 2.7.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analiz elementi elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından (OKL) gelen ışınları absorplar. Bu şekilde 70 kadar metal/yarı metalin analizi yapılabilir.



### 2.7.2. Atomik emisyon spektroskopisi (AES)

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektrofotometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır.

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı. Günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

Alevli atomik absorpsiyon (FAAS) ve elektrotermal atomik absorpsiyon (ETAAS) yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma, ark ve kıvılcım emisyon spektrometri bazı üstünlüklere sahiptir. Üstünlüklerden birincisi bunlarda uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha düşük olmasıdır. İkincisi, belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özelliğin çok küçük örneklerde, çok sayıda elementin analizinde büyük bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir ve böylece en uygun çizgi şiddetinin olduğu alev bölgeleri elementten elemente değişir. Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler (bunlar bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niyobyumun oksitleri gibi bileşiklerdir ve bu bileşikler termal bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptirler) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerin tayin edilebilmesidir. Ayrıca, plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir. Bundan başka plazma kaynaklarına dayanan yöntemler de absorpsiyon yöntemlerindeki aksine daha geniş

derişim aralıklarında çalışabilir. Plazma, ark ve kıvılcım kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgiler istenirken avantajlı olduğu halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların kullanılması güçleşir. Sonuç olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopisi alevli veya elektrotermal kaynaklı atomik absorpsiyon yöntemleri gerektirdiğinden ayırma gücü daha yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılmasını gerektirir. Birçok üstünlüklerine rağmen, yüksek-enerji kaynaklarına dayanan emisyon yöntemlerinin alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemlerinin yerini tamamen alması mümkün görülmemektedir. Aslında atomik emisyon ve absorpsiyon yöntemleri birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Atomik absorpsiyon yöntemlerinin üstünlükleri arasında, daha basit ve daha ucuz cihaz gerektirmesi, daha düşük çalışma maliyeti, biraz daha büyük kesinlik (en azından şimdilik) ve tatminkar sonuçların elde edilmesinde daha az eğitilmiş analizciler gerektirmesi gibi özellikleri sayabiliriz (Gündüz 2002).

### **2.7.2.a. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi**

Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (bu ikisinin derişimi net elektrik yükü sıfır olacak şekildedir) içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Plazma, genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma, elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sınırlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir. Bir radyofrekans yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini, argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sınırlarının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin

soğutulması için argon gaz akısı girdaplı olarak geçirilir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir (Yılmaz vd 1997).



**Şekil 2.12.** Plazmanın görünüşü

Argon plazması elde etmek için çeşitli güç kaynakları kullanılır. Bunlar şöyledir:

- Argon gazı, elektrotlar arasından birkaç amperlik doğru akım uygulanan bir sistemden geçirilir (DCP).
- Argon gazı, güçlü bir radyo frekansı ortamından geçirilir (ICP).
- Argon gazı güçlü bir mikrodalga frekansı ortamından geçirilir (MIP) (Gündüz 2002)

Bunların arasında radyo frekansı veya ICP kaynağı duyarlılık ve girişimlerin azlığı açısından diğerlerinden üstündür. Öte yandan, DCP ise basitlik ve daha düşük cihaz fiyatı gibi üstünlüklere sahiptir. ICP plazma ortamında sıcaklık, diğer atomlaştırma ortamlarına göre daha ünitordur. Ayrıca atomların bu ortamda kalma süreleri daha

uzundur (milisaniye seviyesinde). Mikrodalga frekansıyla indüklenmiş plazma kaynağı (MIP) çok az kullanılır. Her şeyden önce cihazı nadiren imal edilir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Çalışma Alanı ve Özellikleri

Van Gölü, Van ili sınırları içerisinde bulunan Nemrut volkanik dağının patlaması sonucu, bölgedeki tektonik çöküntü alanının önünün kapanmasıyla oluşmuş bir volkanik set gölüdür. Göl, Doğu Anadolu Bölgesi'nin dağlık kesimlerinde 38°38' N ve 42°49' E 'lerinde yer almaktadır. Çok sayıda koyu bulunan Van Gölü'nün yüzölçümü 3.713 km<sup>2</sup> dir. Van Gölü hem tatlı su hem de deniz ekosistemlerinden farklı bir sucul ekosistemdir. Suları tuzlu ve sodalıdır. Göl suyu tuzluluk oranı %0.19, pH'ı ise 9.8'dir. Bu yüzden, Van Gölü yüksek rakıma ve sert kışlara rağmen donmaz. Göl su seviyesi iklime bağlı olarak yükselip düşmektedir. Ancak ortalama olarak denizden yüksekliği 1646 metredir. Gölün ortalama derinliği 171 m, en derin yeri ise, 451 metredir. Gölün doğu bölümünde dört ada vardır. Bunlar; Akdamar (Şekil 3.1), Çarpanak, Adır ve Kuş adalarıdır. Adalar, tarihi ve turistik özelliğe sahiptir.



Şekil 3.1. Akdamar Adası (Van Gölü)

Kapalı havza durumundaki göle büyük akarsular dökülmemekte, ancak çok sayıda dere sularını buraya boşaltmaktadır. Bütün dereler kar ve yağmur sularıyla beslenirler. Suları kış mevsiminde oldukça az, ilkbahar ve yaz aylarında fazladır. Yaz aylarındaki fazlalığa yüksek yerlerdeki karların erimesi sebep olmaktadır. Göl seviyesi temmuzda en yüksek, ocak ayında ise en düşüktür. Yıl içindeki seviye farkı ortalama 50 cm civârındadır.

Van Gölü'nün dışarıya akıntısı olmadığından sular ancak buharlaşmayla kaybolmakta, bu ise suda tuz birikimine sebep olmaktadır. Zamanla biriken tuzlar sebebiyle tuzluluk nispeti binde 22,4'e yükselmiştir. Gölü besleyen dereler volkanik araziden geçtiklerinden fazla miktarda sodyum karbonat getirirler. Bu bakımdan göle sodalı göl denir. Gölün suyu acı, tuzlu ve sodalıdır. Yaz aylarında kenarlarında görülen soda birikintileri toplanıp satılır. Soda üretim yeri olarak Van Gölü önemli bir potansiyele sâhiptir.

Göl ve çevresinde Doğu Anadolu'nun sert iklimi, hüküm sürer. Büyük ve derin göl civardaki çok sert iklimin biraz yumuşamasına sebep olmuştur. Etrafında çok şiddetli donlar görülmez. Çevresindeki yüksek dağlara iki metre yüksekliğe kadar varan kar yağar. Bunlar yaz aylarında eriyerek gölü beslerler. Gölün hemen çevresinde ormana rastlanmaz, yalnız güneydeki yamaçlarda çalılık ve bozulmuş ormanlar vardır.

Tatvan-Van arasında feribot seferlerinin devamlı yapılması nakliye bakımından önemlidir. Elazığ-Muş demiryolu, Tatvan-Van feribot seferleriyle İran'a bağlanır. Ayrıca karayolları ile etrâfa bağlantıların olması bölgenin ticaretine müspet olarak tesir eder.

Van Gölü dünyanın en büyük sodalı gölüdür, ayrıca Türkiye'de bulunan en büyük göldür. Gölün tuzlu-sodaları, biyolojik çeşitliliği sınırlamaktadır. Gölde bilinen 103 tür fitoplankton, 36 tür zooplankton ve tek bir tür balık inci kefalı, (Chalcalburnus tarichi) yaşamaktadır. Göl etrafı karadan 430 km'dir.

Çalışma, Van Gölü'nün seçilen 20 istasyonunda yürütüldü (Şekil 3.2). Sediment ve su numuneleri belirlenen bu istasyonlardan 2013 yılının Ekim ayında alındı. Numunelerin alındığı noktaların derinlikleri ve koordinatları ile ilgili bilgiler ise Çizelge 3.1'de verildi.



Şekil 3.2. Van Gölü'nden numunelerin alındığı istasyonlar

**Çizelge 3.1.** Numunelerin alındığı istasyonların derinlik ve GPS koordinatları

<b>İstasyon</b>	<b>Derinlik (m)</b>	<b>Koordinatlar GPS (derece-dakika-saniye)</b>	<b>Tarih (gün.ay.yıl)</b>	<b>Saat</b>
1	15	38°46'52.31" K - 42°53'16.33" D	07.10.2013	10:00
2	18	38°46'04.00" K - 42°51'01.00" D	07.10.2013	11:20
3	20	38°46'39.00" K - 42°47'16.00" D	07.10.2013	12:45
4	25	38°47'26.00" K - 42°43'04.00" D	07.10.2013	14:30
5	28	38°45'49.66" K - 42°35'28.24" D	07.10.2013	17:10
6	30	38°44'56.33" K - 42°32'32.95" D	07.10.2013	18:25
7	22	38°40'43.85" K - 42°27'20.21" D	08.10.2013	09:50
8	17	38°38'20.78" K - 42°28'10.54" D	08.10.2013	11:20
9	33	38°36'43.10" K - 42°24'57.08" D	08.10.2013	14:10
10	12	38°31'54.98" K - 42°21'35.24" D	08.10.2013	16:20
11	27	38°30'21.11" K - 42°19'18.03" D	08.10.2013	18:15
12	35	38°30'39.63" K - 42°22'24.37" D	08.10.2013	17:00
13	24	38°23'18.60" K - 42°56'24.36" D	09.10.2013	11:15
14	20	38°20'32.53" K - 42°57'47.28" D	09.10.2013	10:25
15	21	38°18'56.94" K - 43°01'29.64" D	09.10.2013	09:00
16	26	38°22'45.80" K - 43°08'22.97" D	09.10.2013	13:30
17	23	38°25'19.36" K - 43° 12'44.95" D	09.10.2013	14:50
18	14	38°27'49.90" K - 43°18'19.74" D	09.10.2013	16:15
19	16	38°31'30.93" K - 43° 17'28.56" D	09.10.2013	17:35
20	19	38°34'24.64" K - 43° 12'44.41" D	09.10.2013	18:55

### 3.2. Numunelerin Toplanması

Van Gölü büyük ve oldukça da derin bir göl olduğundan dolayı tekne ile çalışma yaparken gerekli güvenlik önlemleri (can yelekleri, can simidi, yangın tüpü, ilk yardım çantası, pusula, güvenlik ekipmanı vs) alındı (Şekil 3.3). Teknenin yönetmeliğe uygun



olarak tüm malzeme ve ekipmanlara sahip olduğu görüldü. Sediment ve dip suyu numunelerini almak için K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı (Şekil 3.4) kullanıldı. Alınan numunelerin koyulacağı kapların taşınması gereken bazı özellikleri vardır. Bunlar:

- Numune kapları ve kapakları, numuneler üzerinde daha sonra yapılacak analiz ve incelemelerin sonucuna etki etmeyecek, numuneleri uygun şekilde koruyacak malzeme ve yapıda olmalıdır. Malzemeler cam, plastik veya metal olabilir. Kaplar ve kapakları temiz ve kuru olmalıdır. Kabın şekli ve kapasitesi, numune alınacak ürünün gereksinimlerine uygun olmalıdır.
- Tek kullanımlık plastik kaplar, plastikten yapılmış kaplar, alüminyum folyo içeren laminatlar veya uygun plastik torbalar, uygun yöntemlerle kapatılarak numune kabı olarak kullanılabilir. Plastik torbalar dışındaki kaplar, metal veya plastik malzemeden yapılmış vidalı kapakla veya uygun bir kapak ile sıkıca kapatılmalıdır. Gerekli ise kapağın hava geçirmez bir plastik contası olmalıdır. Kullanılan tüm kapak ve contalar, çözünmeyen, emici olmayan, yağ geçirgenliği olmayan ve numunenin kokusuna, aromasına, özelliklerine ve bileşimine etki etmeyecek nitelikte olmalıdır. Kapaklar, koku geçirgenliği olmayan materyalden yapılmış veya kaplanmış olmalıdır.

Alınan sediment ve su numuneleri yukarıda belirtilen numune kaplarının taşınması gereken özelliklere uygun olarak 250 mL'lik polietilen şişelere koyuldu ve etiketlemesi yapıldı. Su numuneleri nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile asitlendirildi. Numuneler muhafazalı bir şekilde laboratuvara taşındı. Taşıma esnasında numunelerin gün ışığı, sıcaklık değişimi vs. gibi dış etkenlerden etkilenmemesi için gerekli önlemler alındı. Numuneler analizi yapılıncaya kadar bozulmaya uğramaması için, uygun koşullarda (buzdolabında (+5±3°C), derin dondurucuda (-20±3°C) veya oda sıcaklığında) muhafaza edilir. Çalışmamızda kullandığımız numuneler analiz edilinceye kadar +4°C'de buzdolabında muhafaza edildi.



**Şekil 3.3.** Numune alma cihazı monte edilmiş tekne ile göl suyu ve sediment numuneleri seçilmiş bölgelerden toplandı



**Şekil 3.4.** Numuneleri almak için kullanılan K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı ve cihazın kullanım deneme çalışmaları

Sediment numunelerinin alınması için standart K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı kullanıldı. Cihazın aksesuarları (Şekil 3.5):

- Paslanmaz çelik kafa düzeneği
- K-B ağırlığı: 7 kg
- 2 adet burunluk
- 2 adet liner boru (508 mm)
- 3 adet core tutucu
- 30 metre (100 ft) uzunluğunda kablo
- Haberci
- Paslanmaz çelik core tüp

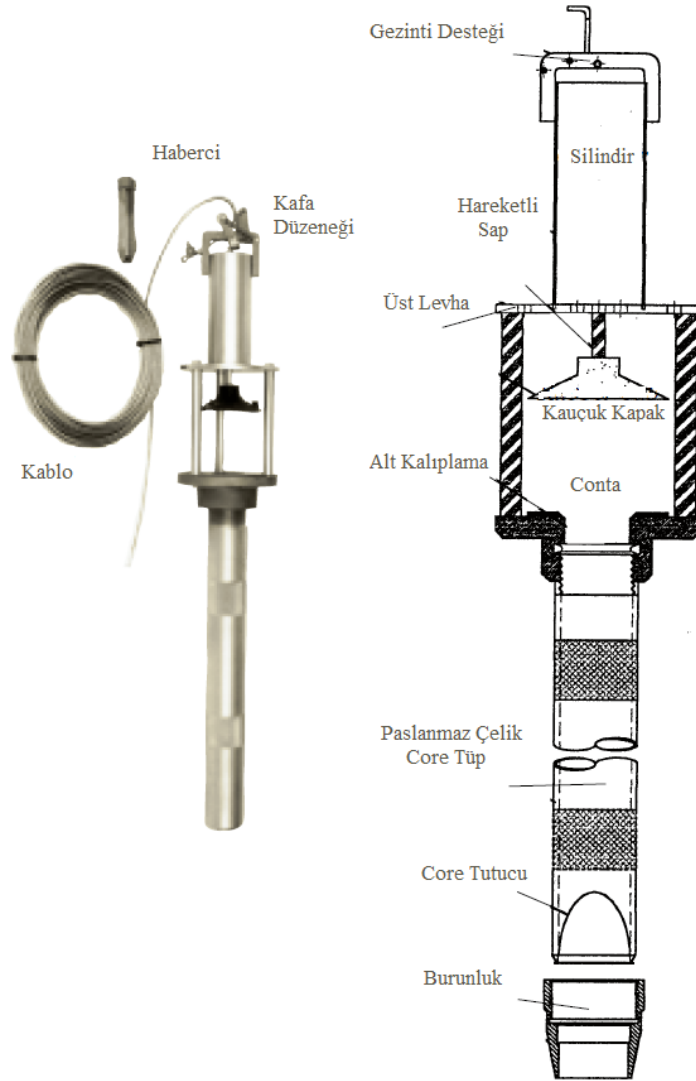


**Şekil 3.5.** K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazı ve aksesuarları

K-B core cihazının aksesuarları yerlerine takılarak cihaz kullanıma hazır hale getirildi (Şekil 3.7). Alt kısmına core tutucu takıldı ve göle bırakıldı. Zemine çarptığı anda haberci gönderildi ve kauçuk kapağı kapatıldı. Geriye insan gücü ile çekilerek boruda biriken sediment numuneleri numune kaplarına alındı (Şekil 3.6). Bu şekilde Van Gölü'nün 20 farklı noktasından numuneler toplandı.



**Şekil 3.6.** Sediment numunelerinin numune kaplarına alınması



Şekil 3.7. K-B (Kajak-Brinkhurst) core cihazının kısımları

### 3.3. Numunelerin Laboratuvarda Hazırlanması ve Ölçümü

#### 3.3.1. Sediment ve su numunelerinin hazırlanması ve ICP-OES ölçümü

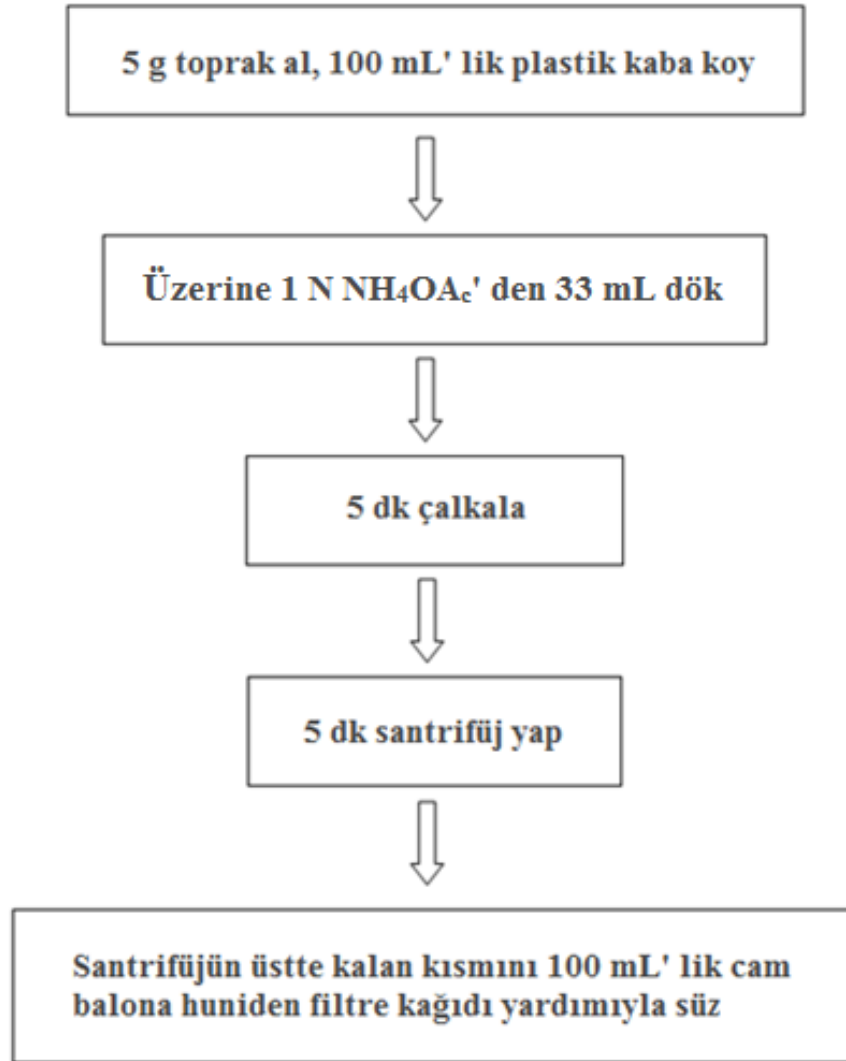
Sediment örneklerinin çözülmesinde değişik yöntemler ve çözücüler kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki yaş sediment numunelerinde bulunan makro ve mikro elementlerin analizini yapmak için numunelerin çözülmesinde kullandığımız yöntemler aşağıda verildi.

## 1. Mikro elementlerin analizi için yapılan işlemler

0.05 M DTPA (diethylentriaminpentaasetik asit) + 0.1 M TEA (triethanolamin) + 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin pH'ı derişik HCl ile 7.3'e ayarlandı. Numuneden 1:2 (a/h) oranında sediment/DTPA çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiden sediment numunelerinin her birine 20'şer mL eklendi. Daha sonra numune çalkalama cihazına (Orbital Shaker) konularak 2 saat (120 dk) çalkalamaya bırakıldı (Şekil 3.9) ve en son işlem olarak 125 mm çapında 42 Whatman filtre kağıtlarından huni yardımıyla süzülerek tüplere alındı (Şekil 3.10). Ölçüm işlemlerine kadar  $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında bekletildi.

## 2. Makro elementlerin analizi için yapılan işlemler

Sediment numunelerinin makro element analizi için Şekil 3.8'deki adımlar yapıldı. En son yapılan süzme işleminden sonra topraklı olan kaba tekrar 33 mL  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (Amonyum asetat) eklendi, 5 dk çalkalama, 5 dk santrifüj ve tekrar süzme işlemi yapıldı. Aynı işlem tekrar yapıldı ve en son süzme işleminden sonra cam balon 100 mL'lik seviyesine kadar  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) ile tamamlandı. Cam balondan tüplere konulan numuneler, ölçüm işlemine kadar  $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında muhafaza edildi.



**Şekil 3.8.** Sedimentlerin makro element analizi için numune hazırlama süreci adımları



**Şekil 3.9.** Sedimentlerin ICP-OES ölçümleri için hazırlanma aşamalarından çalkalama işlemi (dakikadaki tur hızı 160'a, süre ise 120 dk'ya ayarlandı)





**Şekil 3.10.** Sediment numunelerinin ICP-OES ölçümleri için hazırlanma aşamalarından süzme işlemi

Su numuneleri, 125 mm çapında 42 Whatman filtre kağıtlarından süzüldü ve 15 mL'lik plastik tüpler içerisine alındı. Analize kadar geçen süre içerisinde, su numunelerine sudaki ağır metalleri parçalayarak kimyasal reaksiyon başlatmalarını önlemek amacıyla nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ilave edildi. Okuma işlemlerine kadar  $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında bekletildi. Su numunelerinin analizi ICP-OES ile direkt yapıldı.

Numunelerin element analizleri Perkin-Elmer, Optima 2100 DV, ICP/OES, Shelton, CT O6484-4794, USA model İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresiyle (ICP-OES) yapıldı (Şekil 3.11). Analiz işlemleri için ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalgaboyları Çizelge 3.2'de verildi.



**Şekil 3.11.** Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı ve numunelerin analizine başlanması

**Çizelge 3.2.** ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalgaboyları

Element	Dalgaboyu (nm)	Element	Dalgaboyu (nm)
Al	396.153	Mn	257.610
B	249.677	Mo	202.031
Ba	233.527	Na	589.592
Ca	317.933	Ni	231.604
Cd	228.802	P	213.617
Cr	267.716	Pb	220.353
Cu	327.393	S	181.975
Fe	238.204	Se	196.026
K	766.490	Zn	206.200
Mg	285.213		

### 3.3.2. Sediment numunelerinin hazırlanması ve EDXRF ölçümü

#### 3.3.2.a. Sediment numunelerinin hazırlanması

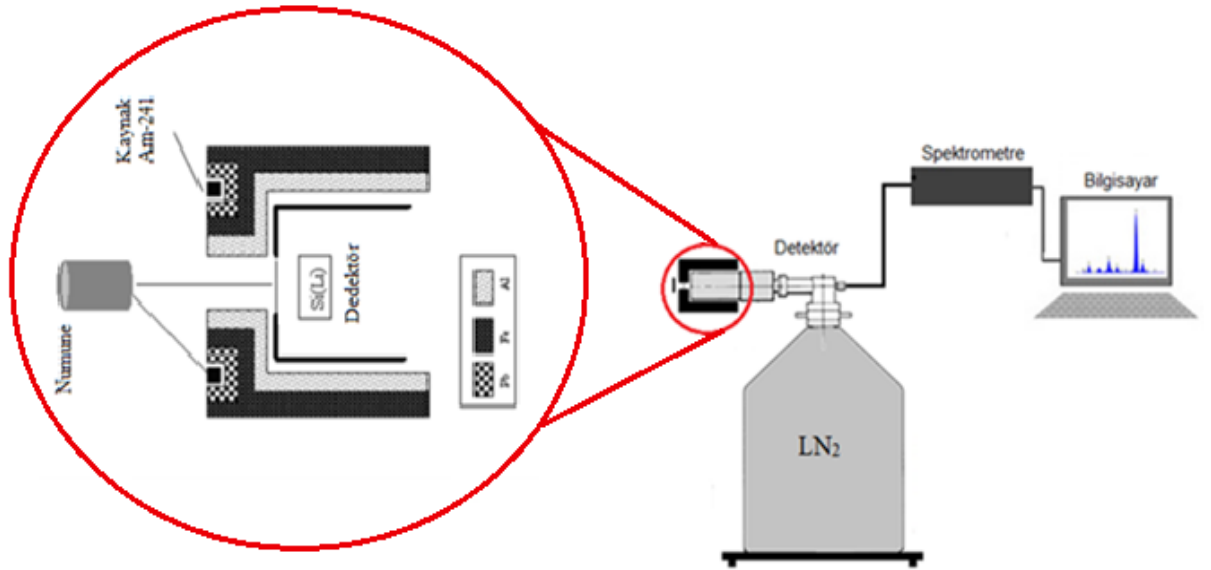
Laboratuara getirilen sediment numunelerinden bir miktar alınarak (yaklaşık 3 g) porselen krozelere konuldu, 80°C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat kurutulduktan sonra etüvden çıkarılan numuneler akik havanda dövülerek toz haline getirildi ve 400 mesh'lik çelikten yapılmış elek ile parçacık büyüklüğünü ve soğurma etkisini en aza indirmek için elendi. Numuneler 20 mm çaplı pelletler haline getirmek için ortalama 10 ton/cm<sup>2</sup> basınç altında preslendi (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. EDXRF ölçümleri için numunelerin hazırlanma süreci

### 3.3.2.b. EDXRF ölçümü ve deney geometrisi

Numunelerin EDXRF ölçümlerinde, aktif çapı 4 mm, aktif alanı 20 mm<sup>2</sup> ve 5,9 keV’de yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) garanti edilen 160 eV, ölçülen ise 143 eV olan bir Si(Li) dedektör kullanıldı. Deney süresince sayaç kristali sıvı azot kaynama sıcaklığında tutuldu. Ölçümler sırasında dedektör penceresinin zarar görmesini önlemek ve temel sayım etkilerini azaltmak için en içte alüminyum, ortada demir ve en dışta kurşundan oluşan bir kolimatör kullanıldı. Kolimatörde bu sıralamanın olmasının sebebi; dışta Pb’un L X-ışınları yayınlanabilir, Fe onları soğurur. Fe’in K X-ışınları yayınlanabilir. En altta ise Al, Fe’in K X-ışınlarını soğurur. Al’un soğuramadıkları da kullandığımız dedektörle sayılamaz. Dedektörün bulunduğu ölçüm laboratuvarı kurşun kaplıdır. Numuneleri uyarmak için 3 Ci’lik Am-241 radyoizotop kaynak kullanıldı. Ölçümler için hazırlanan deney geometrisi Şekil 3.13’te verildi.



**Şekil 3.13.** EDXRF spektrometre ile yapılan ölçümlerde kullanılan deney geometrisi

MCA için Maestro programında 2048 kanal seçildi, Am-241, Ba-133, Fe-55 ve Cd-109 kaynakları ve bazı elementlerin enerjileri bilinen K X-ışını pikleri kullanılarak kalibrasyon işlemi yapıldı. Elde edilen spektrumlar Microcal Origin 7.5 programı

kullanılarak çizildi. Bu program vasıtasıyla piklerin enerjileri ve net alanları belirlenerek kalitatif ve kantitatif analiz yapıldı.

### **3.4. X-Işını Floresans Analiz Tekniği**

X-ışını floresans (XRF) analizi, bir numunede mevcut olan hemen hemen tüm elementlerin spektrokimyasal olarak belirlenmesinde güçlü analitik bir yöntemdir. Bir X-ışını kaynağından yayımlanan yeterince yüksek enerjili fotonlar, bir malzemeye çarptığında XRF radyasyonu yayımlanır. Bu birincil X-ışınları, analit atomlar ile etkileşime geçerler. Yüksek enerjili fotonlar, fotoelektrik etki yoluyla iç tabakadaki elektronları uyarırlar ve böylece iç tabakalarda (K, L, M, ...) elektron boşlukları yaratılır. Yaklaşık 100 pikosaniye içinde, bu boşluklara dış tabaka elektronlarının hızlı geçişleri, karakteristik floresans radyasyonun yayımlanmasına sebep olabilir. Dış tabakalar ya da alttabakalardan bütün geçişler izinli değildir, sadece bunlardan seçim kurallarına uyanlar izinlidir. Belirli bir tabakadaki bir boşluğun oluşturulması sonucu meydana gelen elektron geçişlerindeki yayımlanan fotonların enerjisi, atomik tabakalar arasındaki enerji farkıyla ilişkilidir. Bütün izinli geçişleri içeren her bir elementin karakteristik X-ışını takımı elementi tanımlar. Bu radyasyon biçimi yanında, Auger elektronlarının yayılımı da yer alabilir. Her iki süreçte atom numarasına bağlıdır ve olasılıkları birbirini tamamlayıcıdır; Auger verimi düşük atom numaralı elementler için yüksek ve floresans verim ağır elementler için olasılıkları yüksektir.

XRF analizinin çalışma prensibi, numuneden yayımlanan karakteristik fotonların dalgaboyu ya da enerjilerine göre şiddetlerinin ölçülmesidir. Bu, analit (bir numunedeki tayin edilecek bileşenlerin ortak adıdır) içindeki elementlerin tanımlanmasına ve onların kütle ya da konsantrasyonlarının belirlenmesine izin verir. Analiz için bütün bilgiler, belirli bir dalgalanan temel sayma (background) üzerine eklenmiş bütün karakteristik çizgiler ile bir çizgi spektrumu olan, ölçülmüş spektrumda depolanır. Diğer etkileşim süreçleri, başlıca, numuneden ve yüzeyinden birincil radyasyonun elastik ve inelastik saçılması temel sayma sebep olur.

Özel uyarma geometrileri, en uygun kaynaklar ve dedektörler tarafından mutlak analit dedeksiyon kapasitesi pikogram hatta femtogram aralığına ulaşabilir; konsantrasyon durumunda, aynı gelişmiş faktörlere ulaşılabilir, yani aynı şartlar altında  $\text{mg g}^{-1}$ 'den  $\text{pg g}^{-1}$  seviyelerine ulaşılabilir.

Prensipite, XRF analizi bir çoklu element analiz tekniğidir ve özellikle, verilen numunedeki dedekte edilebilir elementlerin eşzamanlı belirlenmesi doğal olarak EDXRF ile mümkündür. WDXRF'de hem ardışık hem de eşzamanlı dedeksiyon modu mümkündür.

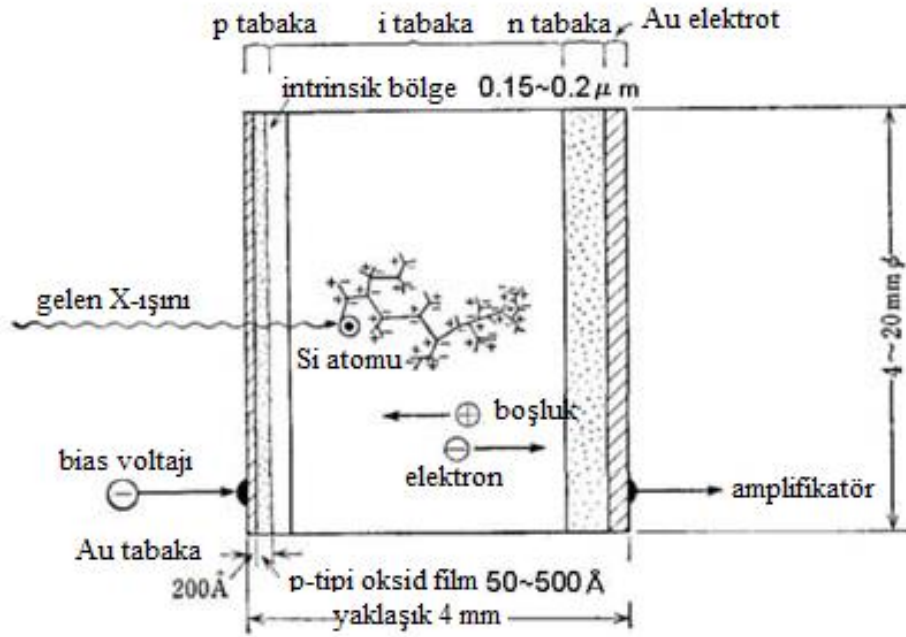
XRF analizinin en çarpıcı özelliği, bilinmeyen bir numune içindeki hemen hemen bütün elementlerin (Be-U) nitel ve nicel analizlerine izin vermesidir. Prensipite analiz, tahribatsız, yüksek hassasiyet ve doğruluklu, eşzamanlı ve çok element kapasitesine sahiptir. Teknik, bilimin birçok alanında, araştırmalarda ve kalite kontrol uygulamalarında oldukça kullanışlıdır, düşük dedeksiyon limitine sahiptir ve 9. dereceden büyüklükleri kapsayan büyük bir konsantrasyon aralığı vardır (Gauglitz and Vo-Dinh 2003).

### **3.5. Si(Li) Dedektörün Çalışma Prensibi**

Deneylede kullanılan detektör kristalinin aktif alan çapı 4 mm, hassas derinliği 5 mm ve detektör-pencere mesafesi 7 mm'dir. Detektörün rezülasyonu 5,9 keV'de 143 eV'dur. Elektrotlar, lityum katkılanmış silisyum yüzeyine 200 Å kalınlıklı altın buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Detektör, gürültüyü azaltmak ve en iyi rezülasyonu elde etmek için sıvı azot kaynama sıcaklığında ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) tutuldu.

Detektör 0,008 mm kalınlıklı Be pencere ile koruma altına alınarak dışarıdan gelebilecek yüzey kirlenmelerinin önüne geçilmiştir. Kristal sayacın girişinde (p-tipi bölgede) sayıma katkısı bulunmayan bir bölge vardır ve bu bölgeye ölü bölge adı verilir. Si(Li) detektöre fotonlar geldiğinde altın elektrot ve ölü tabakayı geçerek deplasyon bölgesinde Si atomlarını uyararak elektron-boşluk çiftleri oluştururlar. Bu işlem

sırasında fotonlar enerjilerinin büyük bir kısmını fotoelektronlara aktarırlar ve enerjileri bitinceye kadar yolları üzerinde elektron-boşluk çiftleri oluştururlar. Si(Li) dedektöre yaklaşık 1000 voltluk ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-boşluk çiftlerini toplar. Ters besleme nedeniyle elektronlar n-tipi, boşluklar ise p-tipi bölgeye yönelirler. Dedektöre gelen foton enerjisiyle orantılı olarak elektron-boşluk çifti oluşur. Sayaç maddesinin seçiminde elektron-boşluk çifti veriminin büyük olması, yani elektron-boşluk çifti başına düşen enerjinin küçük olması tercih edilir. Bir Si(Li) dedektörde bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli minimum enerji 3,8 eV'dur. n ve p tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsunu dönüştürülür. Kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla, potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

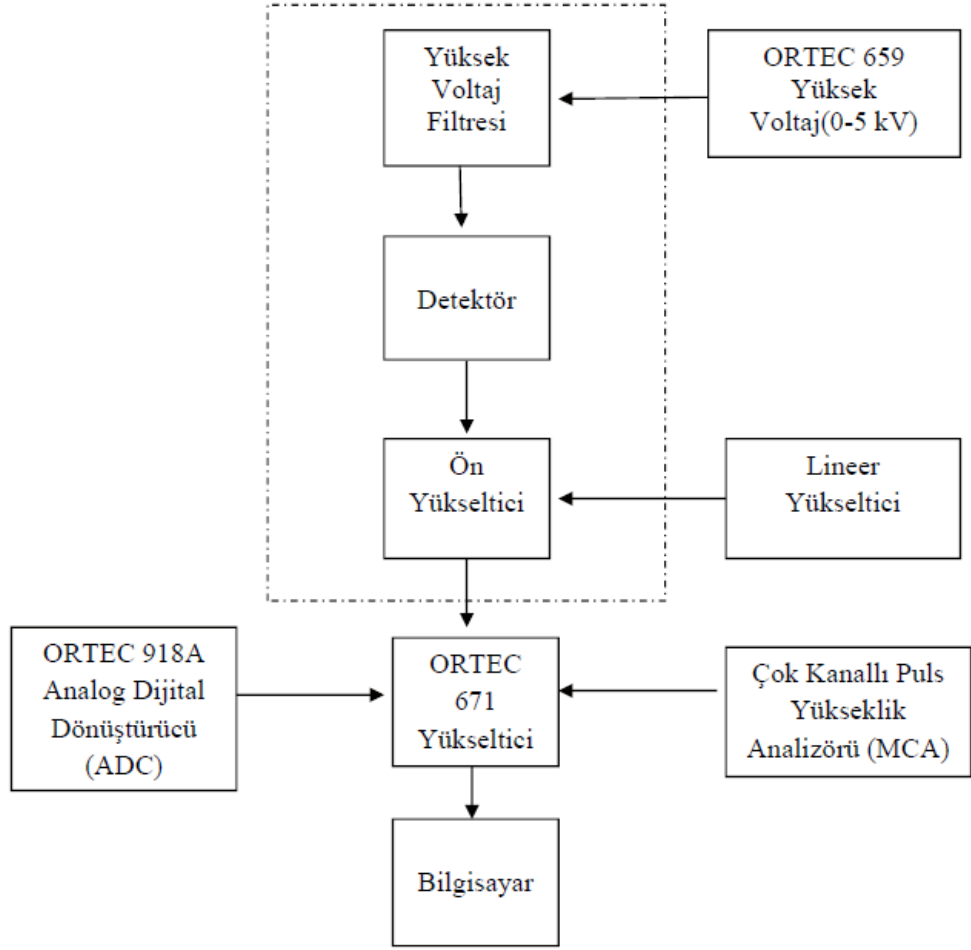


**Şekil 3.14.** Si (Li) dedektör diyodunun şematik gösterimi

### 3.6. Sayma Sistemi

Sayma sistemi bir dedektör (ön yükseltici ile birlikte), yükseltici, analog sayısal

dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı, çok kanallı analizör (MCA) ve sistemin tüm birimlerini yöneten spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan Ortec-671 programının yüklü olduğu bir bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 3.15).



**Şekil 3.15.** Sayma sistemi (Noktalı çizgiler, bileşenlerin detektör sistemi içinde olduğunu belirtir.)

### 3.6.1. Yüksek voltaj kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine yüksek gerilim uygulanmalıdır. En iyi çalışma gerilimi; çalışma öncesinde deneyci tarafından belirlenir ve bu gerilim küçük bir dedektör için birkaç yüz volt, büyük bir dedektör için beş bin volta kadar değişebilir. Bu çalışma boyunca dedektöre uygulanan gerilim -500 V'tur.



### 3.6.2. Ön yükseltici

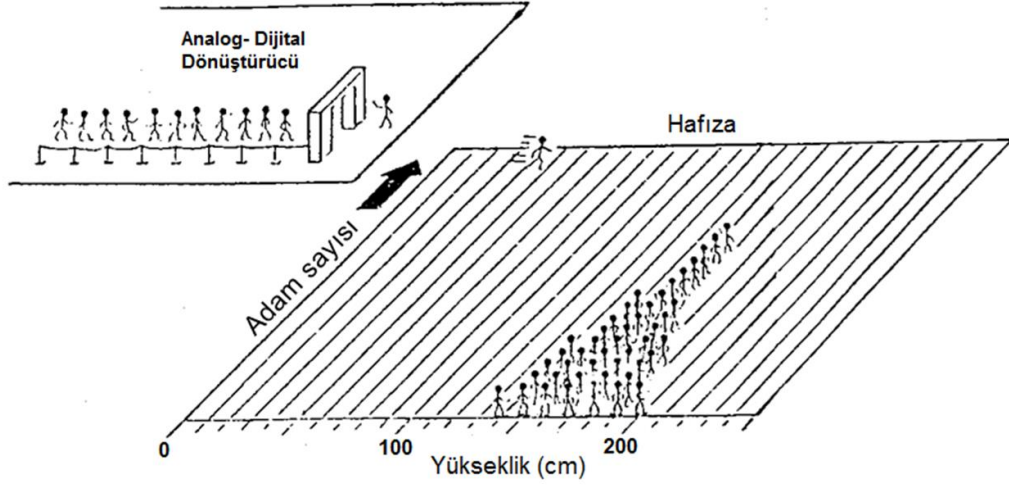
Yarı iletken dedektörler ile yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü minimize etmek için, genellikle bir alan etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi dedektör ile birlikte sıva azot içerisinde muhafaza edilir. Ön yükseltici dedektörden gelen yükü voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuş ise fotonun enerjisi ile orantılı olmalıdır.

### 3.6.3. Yükseltici

Bir yükselticinin birinci görevi; ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etmek ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltmek, ikinci görevi ise; pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi aynen koruyarak işleme uygun bir hale getirmektir. Kullanıcı puls genişliğini belirleyen şekillendirme zamanı (shaping time) sabitinin seçimine dikkat etmelidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Çünkü sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabilir.

### 3.6.4. Analog sayısal dönüştürücü (ADC)

Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) görevi yükselticiden gelen analog pulsunu, onun genliğiyle (dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle) orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları liner yükselticide büyültüldükten sonra ADC'ye gönderilirler. ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik X-ışınları bir pik oluştururlar. Bu pikler bir araya geldiğinde enerjiye veya dalga boyuna karşı şiddet desenleri oluştururlar ki bu desene X-ışını spektrumu denir (Şekil 3.16).



**Şekil 3.16.** Analog-Dijital Dönüştürücü (ADC)'nün görev şematığı

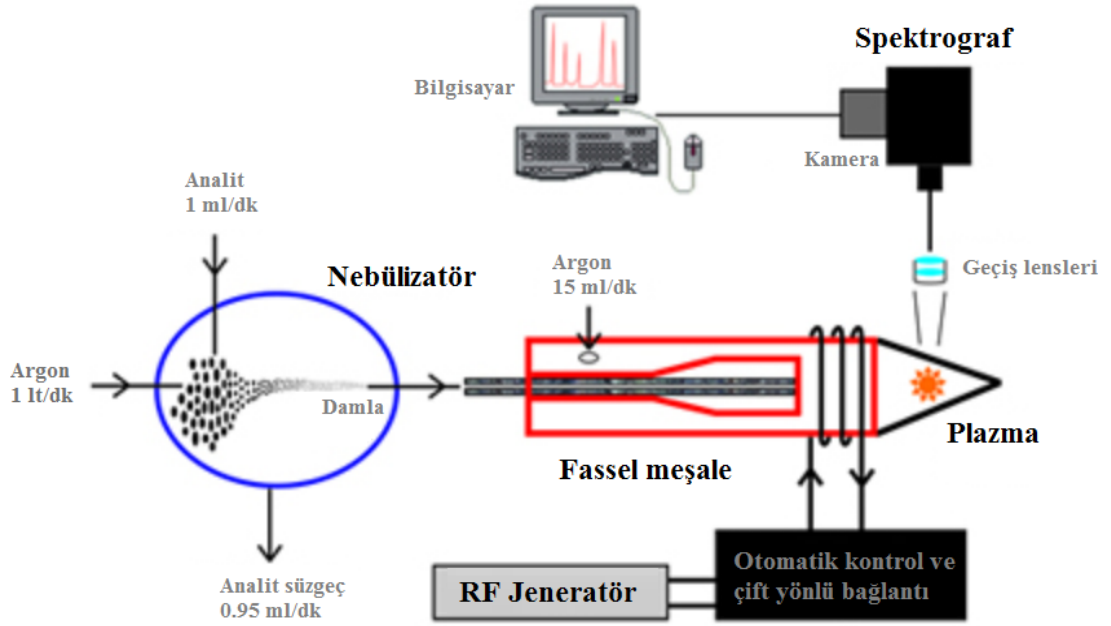
### 3.6.5. Çok kanallı analizör (MCA)

Çok kanallı analizör (MCA) sayısal hale getirilmiş pulsları uygun gelen kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Her kanal kalibrasyon işlemiyle belirlenmiş olan belli bir enerji aralığına düşen pulsları sayar.

## 3.7. İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

### 3.7.1. ICP-OES cihazı

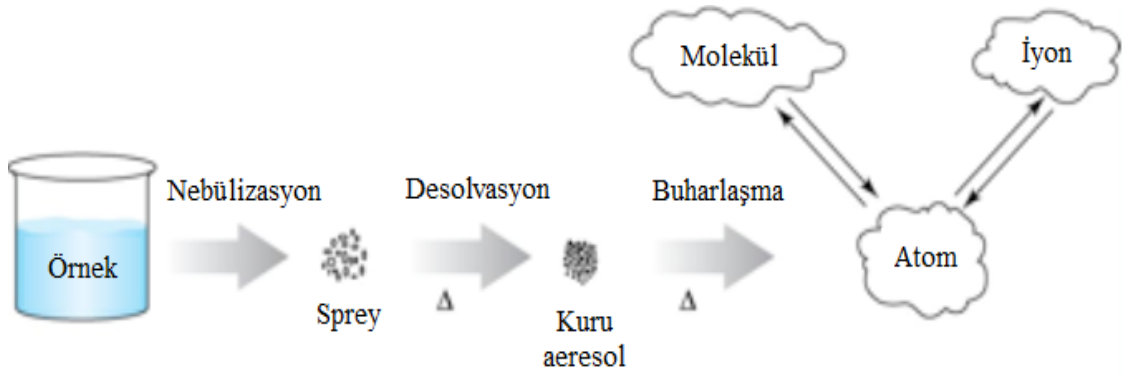
Cihazın çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanır.



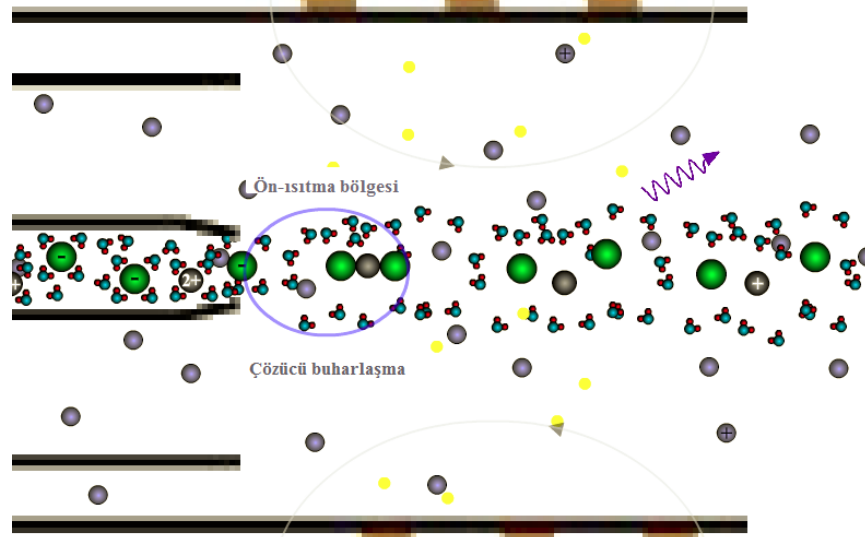
**Şekil 3.17.** ICP-OES cihazının yapısı

ICP-OES cihazı atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılmasıyla geliştirilmiştir. Plazma, kation ve elektronları içeren ve elektrik akımını ileten gaz karışımı olarak tanımlanır. ICP-OES cihazında plazmayı çoğunlukla inert bir gaz olan argon gazı oluşturur (Şekil 3.20).

Cihaza genellikle sıvı fazda verilen numune aerosol tanecikleri halinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya (10000 K) gönderilir. Plazmada aerosol tanecikleri sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve uyarılır (Şekil 3.18). Bunun sonucunda elementler kendilerine özgü ışın yayarlar. Bu ışın şiddeti elementlerin derişimleriyle doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür.

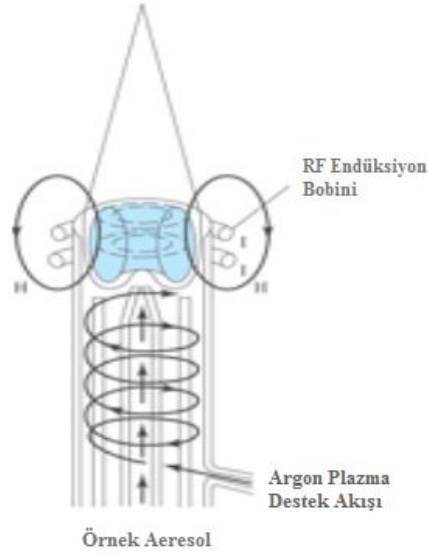


Şekil 3.18. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi



Şekil 3.19. ICP sistem meşalesinde örnek giriş animasyonu ve sonraki reaksiyonlar

İndüktif olarak eşleşmiş plazma, iç içe geçmiş üç kuartz borudan (torch) yapılmıştır ve en geniş boru çapı 2,5 cm'dir. En dıştaki boru, 15 L/dk hızla argon gazı taşır ve böylelikle plazmayı besler, korur ve soğumasını sağlayarak kuartz tüpünün erimesini önler. Ortadaki boru, organik numunelerle çalışırken yardımcı gaz olarak plazmaya 1 L/dk argon gazı taşır. En içteki boru ise 0,3-1,5 L/dk aralığında numuneyi plazmaya taşır.



**Şekil 3.20.** İndüktif eşleşmiş plazmanın yapısı

ICP cihazında monokromatör ve polikromatör olmak üzere iki spektrometre bulunmaktadır. Monokromatör, bir tane ikincil yarığa sahip olduğundan sadece bir dalga boyunda ölçüm yapabilir. Polikromatör ise seçilen her bir analit için ikincil bir yarığa sahip olduğundan numunedeki elementler aynı anda tayin edilebilir. ICP-OES cihazının; analiz sonuçlarının doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının yüksek olması, düşük derişimlerde çalışma imkanı sağlaması, girişimlerin çok az olması gibi avantajları vardır. ICP-OES cihazlarında; numune çözeltisinin ve gazın plazmaya akışındaki düzensizlikler, optik aksamda kaymalar ve elektronik aksamlardaki düzensizlikler veya sistemin kilitlenmesi gibi problemlerle karşılaşılabilir. Ayrıca kullanılan argon gazının kalitesi de çok önemlidir. Düşük kalitedeki argon gazının kullanımında plazma oluşumu zor olur veya hiç oluşmaz. ICP'deki girişimler diğer enstrümantel cihazlara kıyasla yok denecek kadar azdır. ICP tekniğindeki bazı temel girişimler şunlardır;

**Ortam girişimi:** Numunedeki katı miktarı, yüzey gerilimi ve viskozite numune giriş sisteminin etkinliğini yakından etkiler. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirci alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde

farklılıklar meydana getirebilir. Ortam girişimleri; ortam benzetilmesi, iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımıyla giderilebilir.

**Kimyasal girişimler:** Plazmanın yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık (10000 K), birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için yeterlidir.

**Fiziksel girişim:** Numune tüketimi, numune taşınma hızındaki değişimler ve damlacık oluşum işlemleri sebebiyle oluşur. Numune tüketim hızı çok düşük olduğundan ICP üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Numune akış hızı ise ICP de peristaltik pompa ile kontrol edildiğinden fiziksel girişimler en aza düşürülür. Numune alım hızı, numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

**İyonlaşma girişimleri:** Numune içerisindeki analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve tayin edilecek türlerin atom veya iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının elektronca zengin olması yüksek sıcaklık ortamının iyonlaşma etkisini tamponlar ve ICP de oluşan iyonlaşma oranının sabit kalmasını sağlar.

**Zemin değer ve spektral girişimler:** Zemin değer girişimleri; uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yaymasından kaynaklanır. Spektral girişimler ise, numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılmasıyla en aza indirgenebilir (Daş 2013).

### **3.8. Gözlenebilme Sınırları (Limit of Detection, LOD)**

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleri ile verilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük

ise kör (blank) ile aynı değerde cevap alınır.

$$\text{LOD} = \text{körün derişimi} + 3 (\text{körün standart sapması}) \quad (3.1)$$

### 3.9. Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerinin bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Sağlıklı tayinler için tayin sınırının 3 katı kadar bir derişim gereklidir.

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD} \quad (3.2)$$

### 3.10. ICP-OES Sonuçlarının Hesaplanması

ICP-OES cihazında  $\text{mg L}^{-1}$  olarak belirlenen konsantrasyonlar  $\text{mg kg}^{-1}$  (ppm)'e aşığıdaki formülle dönüştürüldü:

$$\frac{V \times C}{m} = \text{ppm} (\text{mg kg}^{-1}) \quad (3.3)$$

V = Numune hacmi (mL)

C = Cihazda ölçülen numune konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

m = Başılangıçta alınan katı numune miktarı (g)

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. ICP-OES Tekniği İle Elde Edilen Sonuçlar

Van Gölü'nden alınan sediment, dip suyu ve yüzey suyu numunelerinin elementel analizi ICP-OES ile yapıldı. Analiz sonucunda tayin edilen elementlerin konsantrasyonları makro ve mikro elementler olarak sınıflandırıldı. Bir analizi sınıflandırmak için, kullanılan numune miktarı esas alınır. Numune miktarı 0.1 g'ı aşıyorsa makro analiz, 0.01-0.1 g aralığında ise yarı mikro analiz,  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  g aralığında ise mikro analiz,  $10^{-4}$  g'dan daha az numuneler ile çalışılan yöntemler ise ultra mikro analiz olarak adlandırılır.

Sediment numunelerinde tayin edilen makro element konsantrasyonları izelge 4.1'de ve mikro element konsantrasyonları ise izelge 4.2'de verildi.



**Çizelge 4.1.** Sediment numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları

Sediment No	Derinlik (m)	Na (%)	Mg (%)	K (%)	Ca (%)
1	15	0,0101	0,0032	0,0037	0,0202
2	18	0,0083	0,0053	0,0034	0,0201
3	20	0,0087	0,0014	0,0034	0,0195
4	25	0,0093	0,0039	0,0037	0,0176
5	28	0,0087	0,0038	0,0036	0,0180
6	30	0,0095	0,0042	0,0036	0,0188
7	22	0,0112	0,0030	0,0035	0,0183
8	17	0,0084	0,0033	0,0036	0,0177
9	33	0,0099	0,0040	0,0036	0,0160
10	12	0,0092	0,0055	0,0036	0,0191
11	27	0,0101	0,0040	0,0036	0,0189
12	35	0,0069	0,0027	0,0034	0,0160
13	24	0,0091	0,0032	0,0034	0,0198
14	20	0,0085	0,0039	0,0036	0,0186
15	21	0,0063	0,0055	0,0033	0,0197
16	26	0,0085	0,0038	0,0035	0,0184
17	23	0,0102	0,0036	0,0035	0,0182
18	14	0,0073	0,0035	0,0034	0,0186
19	16	0,0068	0,0052	0,0035	0,0162
20	19	0,0066	0,0032	0,0034	0,0184

**Çizelge 4.2.** Sediment numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları

Sediment No	Derinlik (m)	B (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Se (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1	15	5,40	-	0,0100	9,8260	0,3890	5,051	32,394	-	0,633	0,729	-	-	0,0966	-	1,1726
2	18	8,10	-	0,0100	7,2127	0,3512	3,001	35,270	-	0,610	0,364	-	-	0,1079	-	1,0827
3	20	9,90	-	0,0100	7,2127	0,3364	1,581	33,254	-	0,707	0,989	-	-	0,1077	-	0,5513
4	25	143,90	-	0,1300	9,8260	0,6368	3,720	29,254	-	0,471	0,729	-	-	0,1056	-	0,5756
5	28	107,00	-	0,0600	6,5855	0,1728	3,119	36,063	-	0,649	0,486	-	-	0,0994	-	0,8088
6	30	120,60	-	0,2400	6,2719	0,0636	3,906	21,750	-	0,736	0,399	-	-	0,1063	-	0,5799
7	22	103,30	-	0,1200	5,5402	0,1394	4,998	34,377	-	0,760	0,486	-	-	0,1055	-	0,7688
8	17	109,60	-	0,1400	8,3626	0,3520	7,745	10,842	-	0,740	1,354	-	-	0,1081	-	1,5874
9	33	104,80	-	0,1300	8,5716	0,5342	11,277	40,162	-	0,702	0,902	-	-	0,1076	-	0,2705
10	12	72,35	-	0,2200	8,5716	0,3116	5,308	40,526	-	0,757	1,232	-	-	0,0981	-	1,3932
11	27	116,70	-	0,0200	8,1535	0,3824	4,540	40,261	-	0,748	0,833	-	-	0,0940	-	0,3198
12	35	40,82	-	0,4000	7,3172	0,2052	3,206	10,611	-	0,701	0,955	-	-	0,1041	-	0,5541
13	24	51,89	-	0,1800	6,4810	0,0464	7,286	38,542	-	0,754	0,607	-	-	0,0852	-	1,1063
14	20	137,40	-	0,1000	5,3311	0,1250	7,452	36,228	-	0,750	0,521	-	-	0,0913	-	1,0929
15	21	61,67	-	0,1400	7,7354	0,0250	3,877	38,542	-	0,763	0,330	-	-	0,0810	-	0,6210
16	26	136,00	-	0,1000	7,8399	0,1042	2,810	39,435	-	0,732	0,364	-	-	0,0873	-	0,3089
17	23	129,80	-	0,1000	9,1988	0,3978	2,428	34,311	-	0,746	0,781	-	-	0,0897	-	0,6127
18	14	113,20	-	0,1800	9,1988	0,3370	2,955	30,146	-	0,754	0,469	-	-	0,0970	-	0,6165
19	16	137,70	-	0,1800	8,2580	0,3714	6,314	25,651	-	0,747	1,041	-	-	0,1030	-	1,4636
20	19	138,40	-	0,1000	7,3172	0,0220	2,790	37,617	-	0,757	1,562	-	-	0,1109	-	0,9625

Yüzey suyu numunelerinde tayin edilen makro element konsantrasyonları Çizelge 4.3'te ve mikro element konsantrasyonları ise Çizelge 4.4'te verildi.

**Çizelge 4.3.** Yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları

Yüzeysu No	Na (%)	Mg (%)	K (%)	Ca (%)
1	0,00458	0,00841	0,00440	0,00005
2	0,00463	0,00912	0,00438	0,00012
3	0,00457	0,00906	0,00433	0,00015
4	0,00465	0,00929	0,00439	0,00015
5	0,00458	0,00922	0,00440	0,00015
6	0,00450	0,00907	0,00437	0,00018
7	0,00460	0,00923	0,00433	0,00018
8	0,00446	0,00902	0,00437	0,00016
9	0,00458	0,00916	0,00434	0,00015
10	0,00455	0,00929	0,00440	0,00015
11	0,00462	0,00892	0,00438	0,00018
12	0,00457	0,00939	0,00432	0,00015
13	0,00457	0,00902	0,00445	0,00013
14	0,00450	0,00921	0,00437	0,00017
15	0,00452	0,00922	0,00442	0,00014
16	0,00449	0,00941	0,00435	0,00014
17	0,00450	0,00925	0,00443	0,00016
18	0,00449	0,00905	0,00439	0,00012
19	0,00456	0,00906	0,00443	0,00013

**Çizelge 4.4.** Yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları

Yüzeysu No	B (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Se (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1	217	3,225	1,262	-	0,534	0,657	0,504	-	0,732	0,077	-	-	0,0445	-	0,239
2	296	3,734	1,480	-	0,575	0,660	0,469	-	0,746	0,068	-	-	0,0615	-	0,304
3	258	3,287	1,480	-	0,549	0,642	0,697	-	0,754	0,089	-	-	0,0505	-	0,370
4	252	1,572	1,329	-	0,477	0,609	0,418	-	0,747	0,074	-	-	0,0596	-	0,331
5	236	3,344	1,177	-	0,543	0,631	0,429	-	0,757	0,072	-	-	0,0492	-	0,252
6	277	2,901	1,245	-	0,710	0,650	0,624	-	0,621	0,076	-	-	0,0530	-	0,365
7	276	3,800	1,531	-	0,431	0,623	0,718	-	0,744	0,080	-	-	0,0505	-	0,463
8	263	2,864	1,430	-	0,480	0,618	0,346	-	0,747	0,071	-	-	0,0602	-	0,414
9	293	3,114	1,144	-	0,553	0,612	0,330	-	0,747	0,086	-	-	0,0636	-	0,330
10	258	3,607	1,648	-	0,641	0,637	0,572	-	0,734	0,086	-	-	0,0609	-	0,224
11	267	3,274	1,362	-	0,739	0,642	0,627	-	0,729	0,083	-	-	0,0530	-	0,297
12	273	3,225	1,110	-	0,678	0,613	0,246	-	0,744	0,079	-	-	0,0481	-	0,280
13	265	1,682	1,177	-	0,742	0,644	0,397	-	0,754	0,083	-	-	0,0376	-	0,338
14	280	2,618	1,632	-	0,601	0,621	0,410	-	0,761	0,080	-	-	0,0489	-	0,283
15	257	1,838	2,405	-	0,510	0,627	0,365	-	0,754	0,090	-	-	0,0536	-	0,336
16	273	3,451	1,295	-	0,166	0,588	0,248	-	0,745	0,081	-	-	0,0477	-	0,289
17	255	3,229	1,598	-	0,429	0,628	0,518	-	0,743	0,109	-	-	0,0452	-	0,230
18	358	2,975	1,480	-	0,751	0,563	0,764	-	0,739	0,073	-	-	0,0512	-	0,296
19	246	2,364	1,093	-	0,774	0,602	0,310	-	0,739	0,083	-	-	0,0517	-	0,312

Dip suyu numunelerinde tayin edilen makro element konsantrasyonları Çizelge 4.5’de ve mikro element konsantrasyonları ise Çizelge 4.6’da verildi.

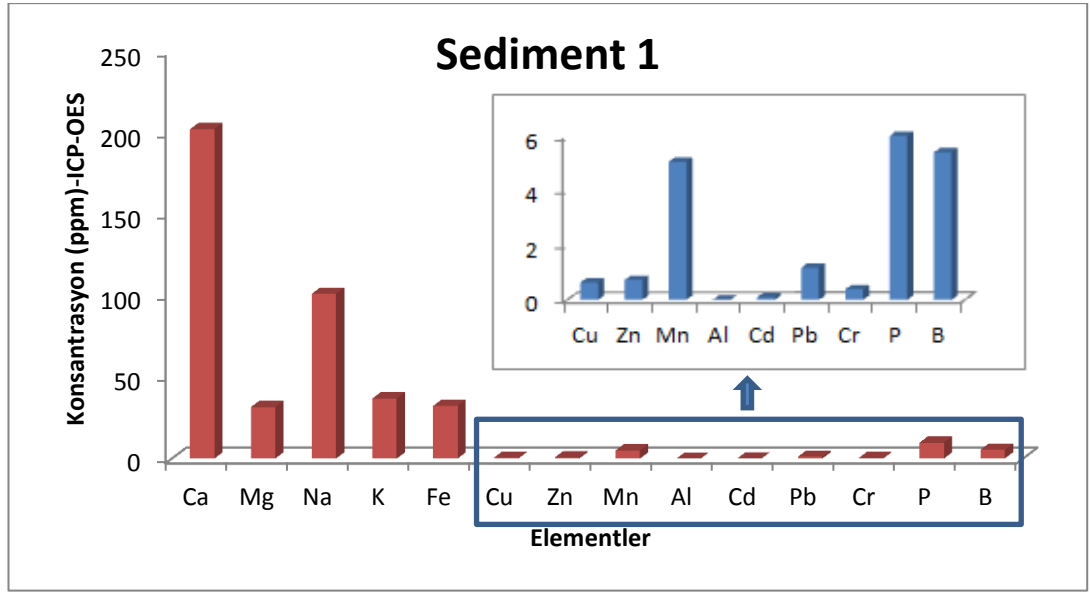
**Çizelge 4.5.** Dip suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen makro element konsantrasyonları

Dipsu No	Derinlik (m)	Na (%)	Mg (%)	K (%)	Ca (%)
1	15	0,00462	0,00912	0,00437	0,00030
2	18	0,00651	0,00917	0,00441	0,00018
3	25	0,00452	0,00925	0,00437	0,00025
4	28	0,00461	0,00907	0,00440	0,00014
5	30	0,00454	0,00904	0,00435	0,00009
6	22	0,00458	0,00825	0,00441	0,00020
7	17	0,00460	0,00923	0,00444	0,00020
8	33	0,00455	0,00897	0,00435	0,00017
9	12	0,00452	0,00913	0,00445	0,00024
10	35	0,00458	0,00898	0,00439	0,00012
11	24	0,00466	0,00888	0,00441	0,00011
12	21	0,00461	0,00924	0,00441	0,00014
13	14	0,00449	0,00919	0,00432	0,00017
14	16	0,00449	0,00930	0,00438	0,00018
15	19	0,00463	0,00915	0,00437	0,00020

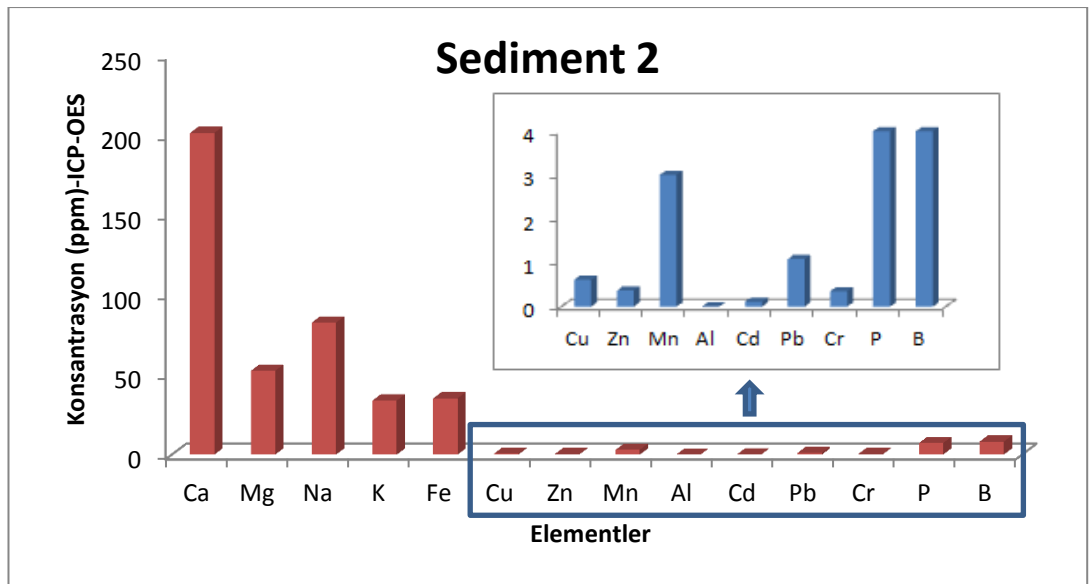
**Çizelge 4.6.** Dip suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen mikro element konsantrasyonları

Dipsu No	Derinlik (m)	B (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Se (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1	15	228	3,176	1,581	-	0,792	0,661	1,358	-	0,633	0,131	-	-	0,0495	-	0,690
2	18	246	4,268	1,161	-	0,546	0,654	0,812	-	0,610	0,106	-	-	0,0534	-	0,497
3	25	254	4,776	1,161	-	0,860	0,663	0,528	-	0,707	0,100	-	-	0,0514	-	0,500
4	28	270	4,998	1,581	-	0,745	0,661	0,453	-	0,471	0,088	-	-	0,0511	-	0,384
5	30	221	4,112	1,060	-	0,541	0,667	0,513	-	0,649	0,086	-	-	0,0518	-	0,400
6	22	230	4,928	1,009	-	0,611	0,641	0,337	-	0,736	0,078	-	-	0,0575	-	0,359
7	17	232	5,240	0,891	-	0,606	0,640	0,490	-	0,760	0,073	-	-	0,0528	-	0,416
8	33	238	4,940	1,346	-	0,552	0,654	0,450	-	0,740	0,080	-	-	0,0517	-	0,371
9	12	260	2,585	1,379	-	0,645	0,617	0,318	-	0,702	0,069	-	-	0,0566	-	0,392
10	35	267	2,478	1,379	-	0,477	0,617	0,330	-	0,757	0,068	-	-	0,0565	-	0,485
11	24	256	4,436	1,312	-	0,711	0,631	0,551	-	0,748	0,071	-	-	0,0514	-	0,398
12	21	254	3,644	1,177	-	0,664	0,610	0,527	-	0,701	0,071	-	-	0,0547	-	0,345
13	14	275	3,599	1,043	-	0,525	0,650	0,651	-	0,754	0,076	-	-	0,0596	-	0,377
14	16	237	1,933	0,858	-	0,687	0,589	0,946	-	0,759	0,078	-	-	0,0607	-	0,442
15	19	257	2,913	1,245	-	0,763	0,634	0,621	-	0,763	0,072	-	-	0,0528	-	0,316

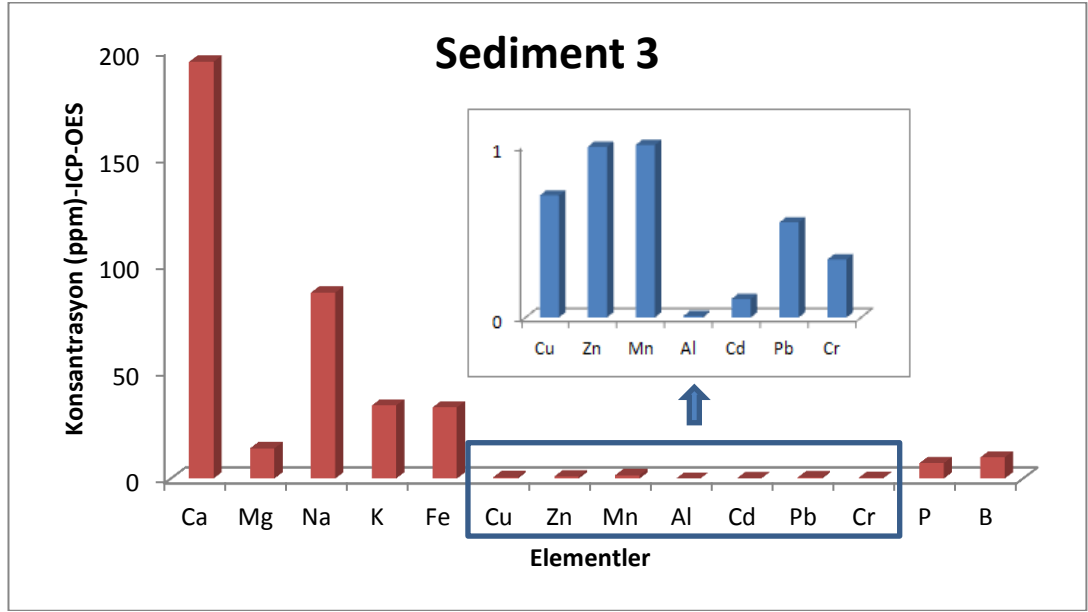
Sediment, yüzey suyu ve dip suyu numunelerinde ICP-OES tekniği ile tayin edilen elementlerin konsantrasyonlarına karşı Excel grafikleri çizildi ve çizilen grafikler aşağıda verildi.



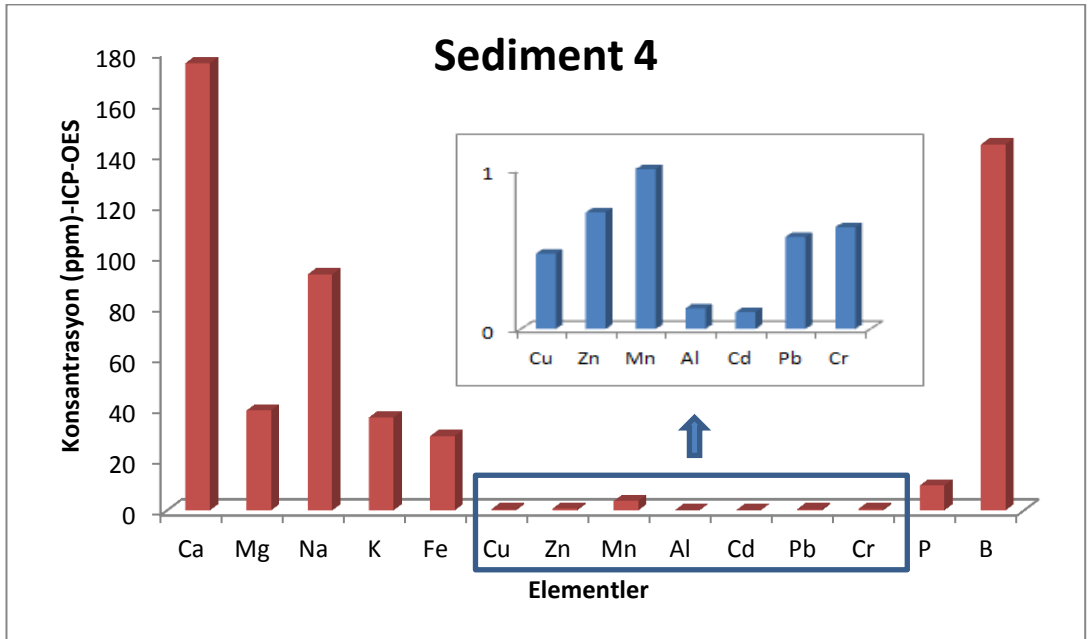
Şekil 4.1. ICP-OES tekniği ile 1 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



Şekil 4.2. ICP-OES tekniği ile 2 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

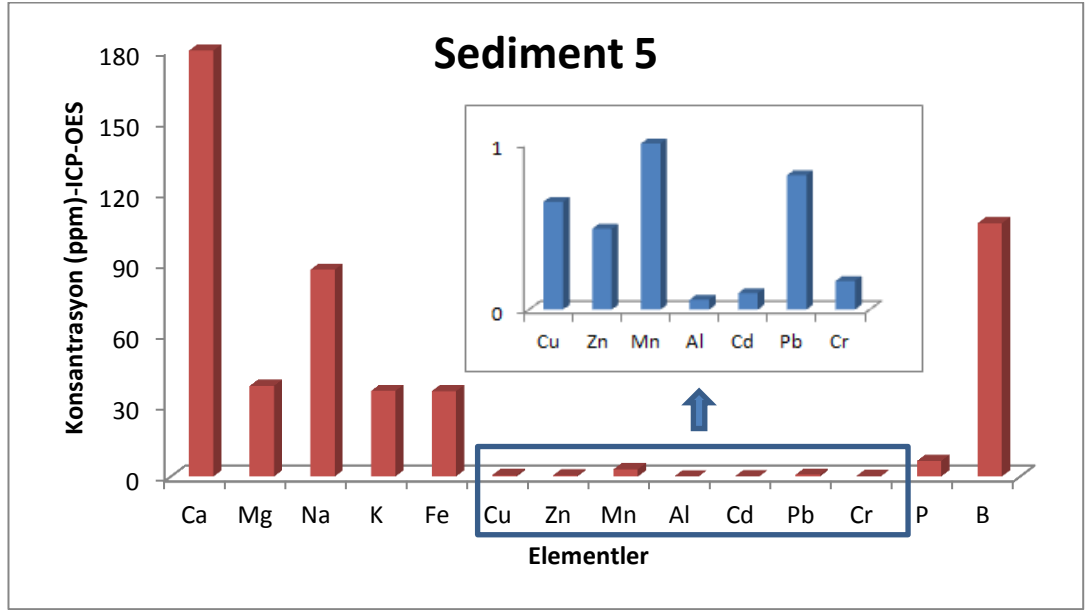


**Şekil 4.3.** ICP-OES tekniği ile 3 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

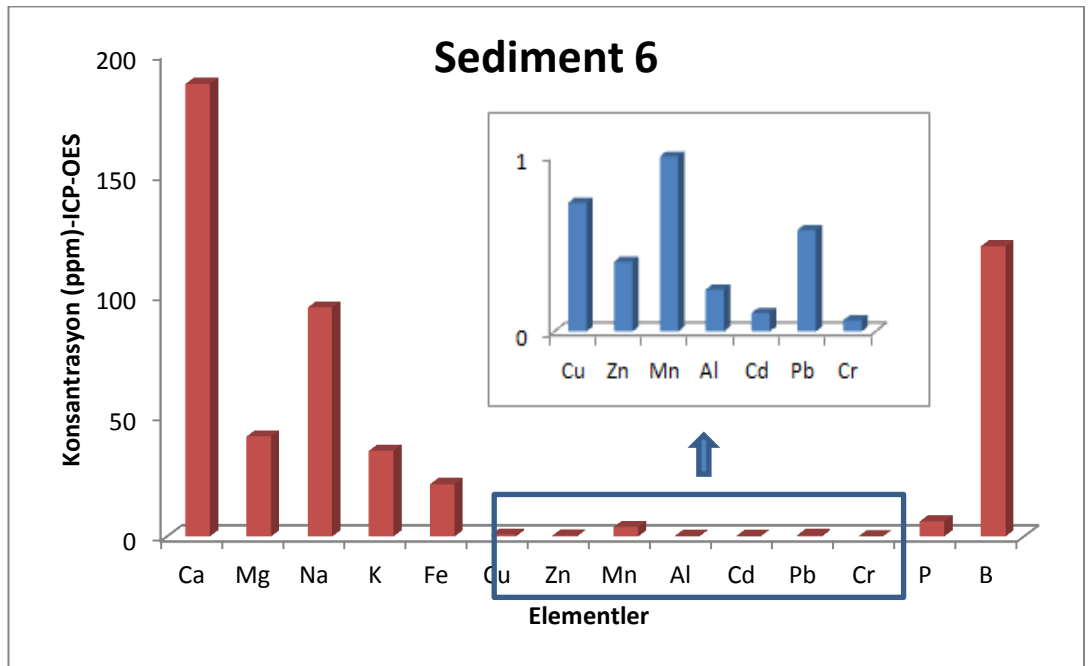


**Şekil 4.4.** ICP-OES tekniği ile 4 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

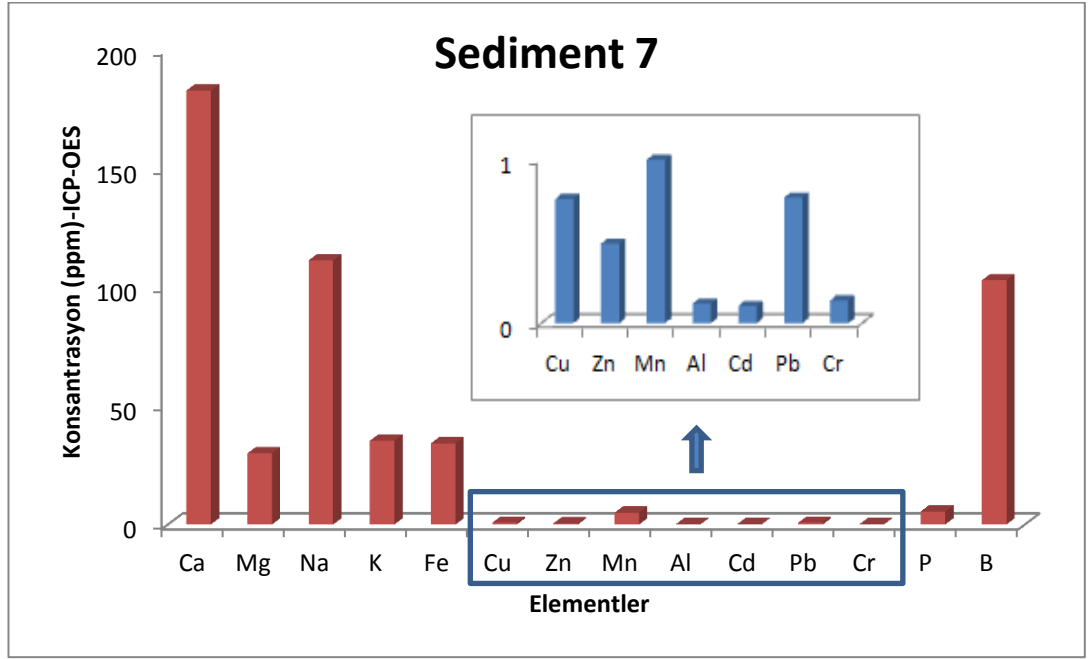




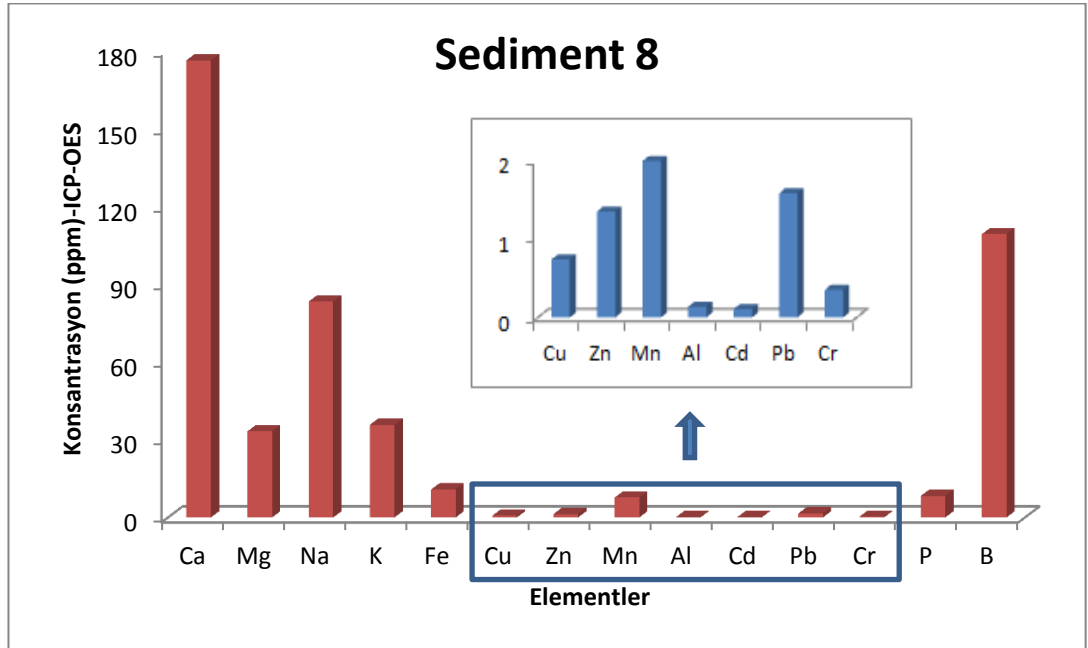
**Şekil 4.5.** ICP-OES tekniği ile 5 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



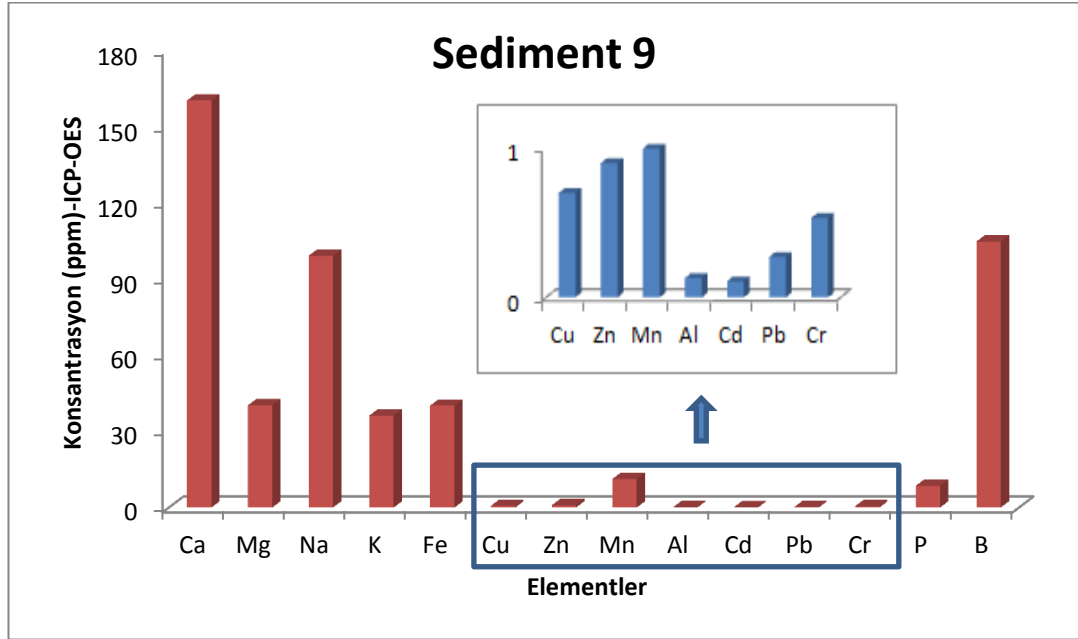
**Şekil 4.6.** ICP-OES tekniği ile 6 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



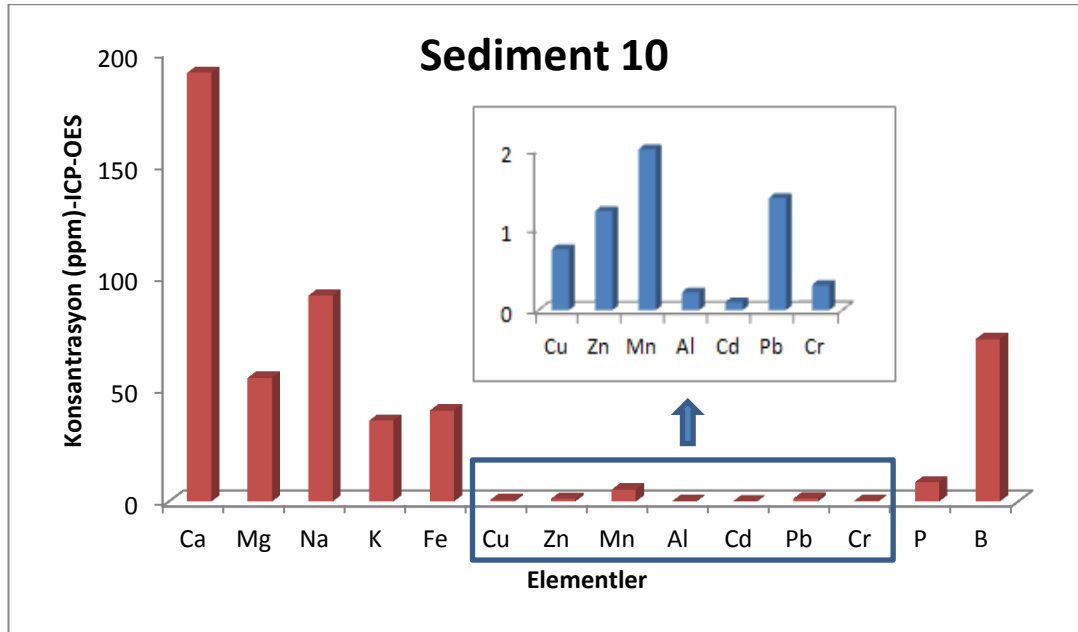
Şekil 4.7. ICP-OES tekniği ile 7 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



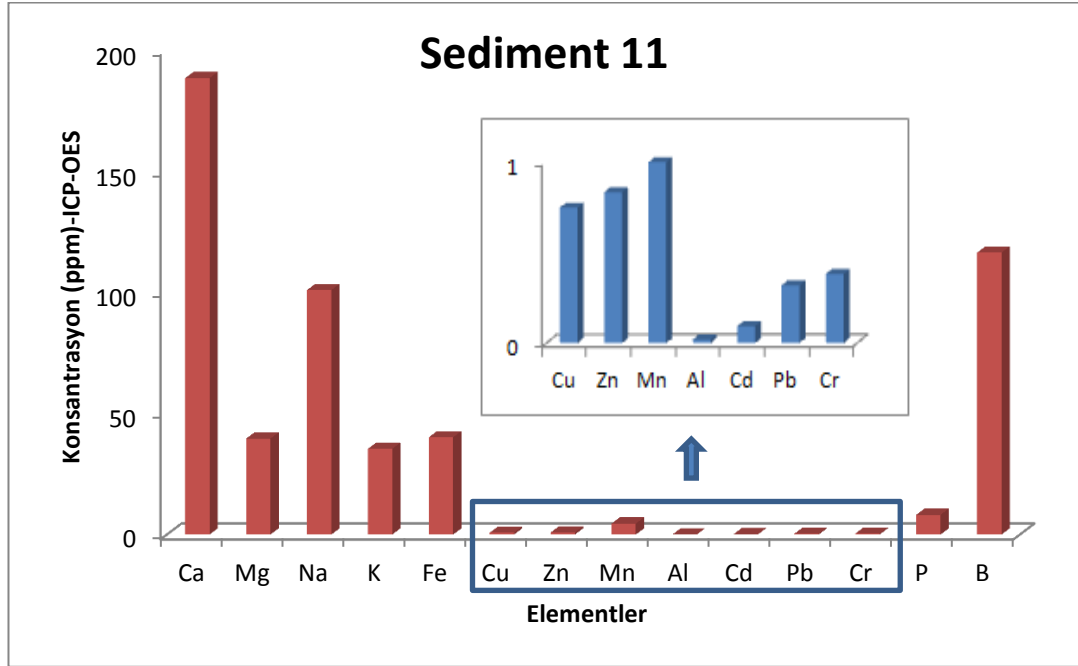
Şekil 4.8. ICP-OES tekniği ile 8 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



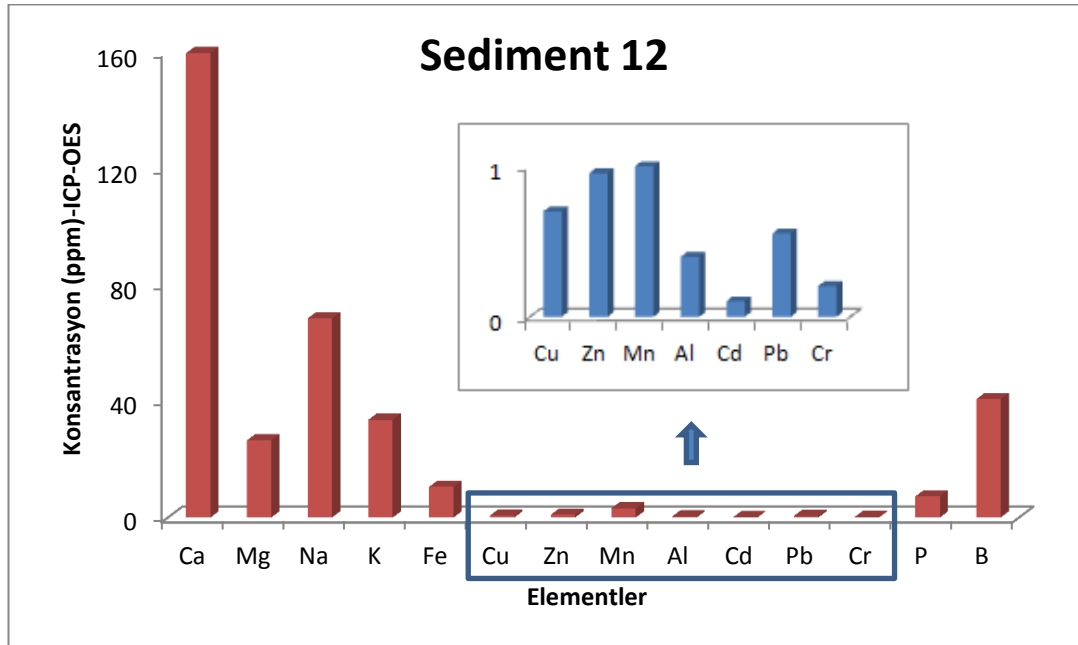
**Şekil 4.9.** ICP-OES tekniği ile 9 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



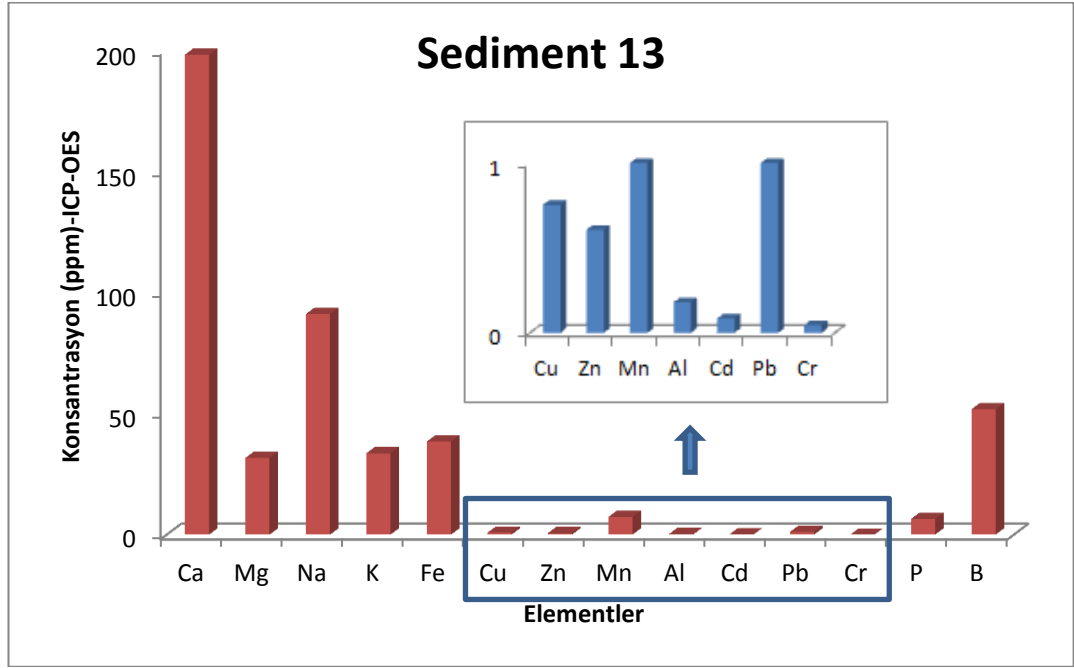
**Şekil 4.10.** ICP-OES tekniği ile 10 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



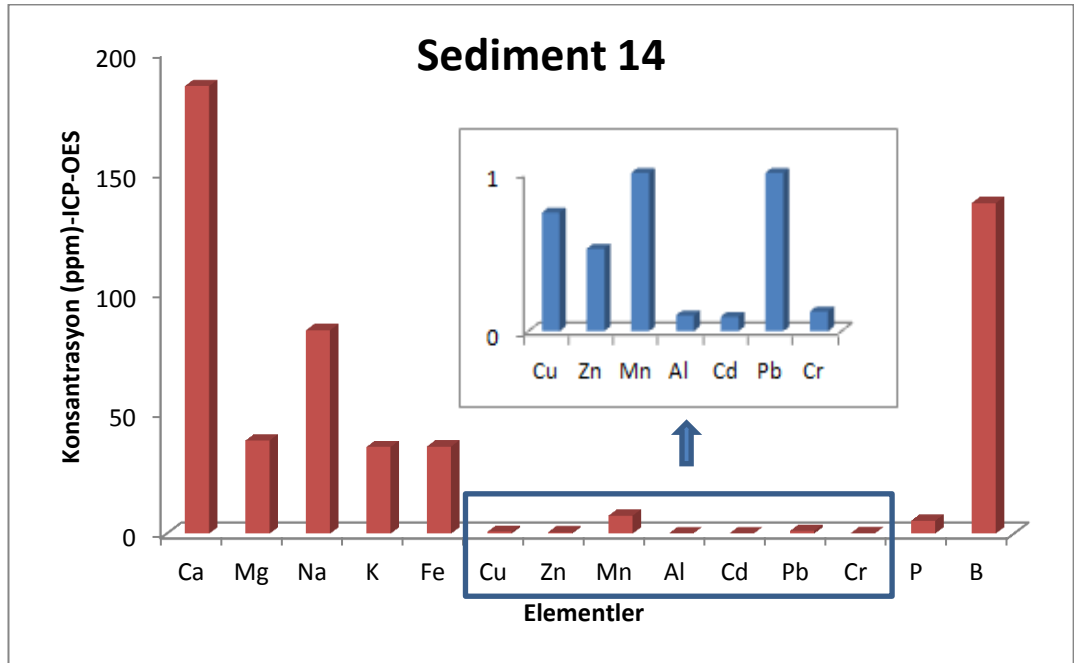
Şekil 4.11. ICP-OES tekniği ile 11 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



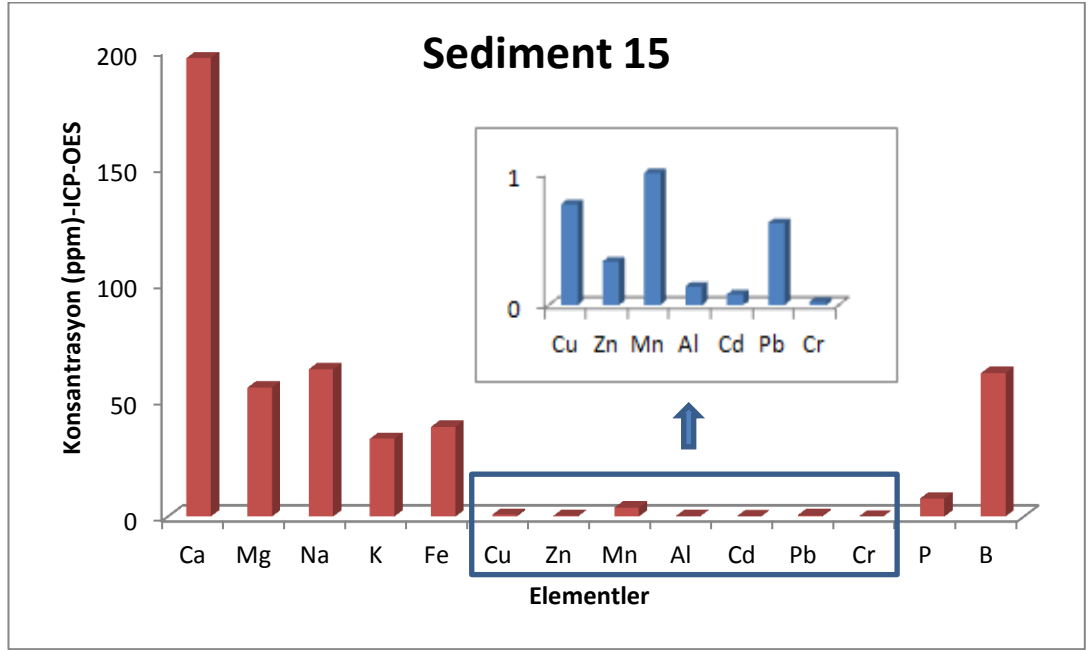
Şekil 4.12. ICP-OES tekniği ile 12 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



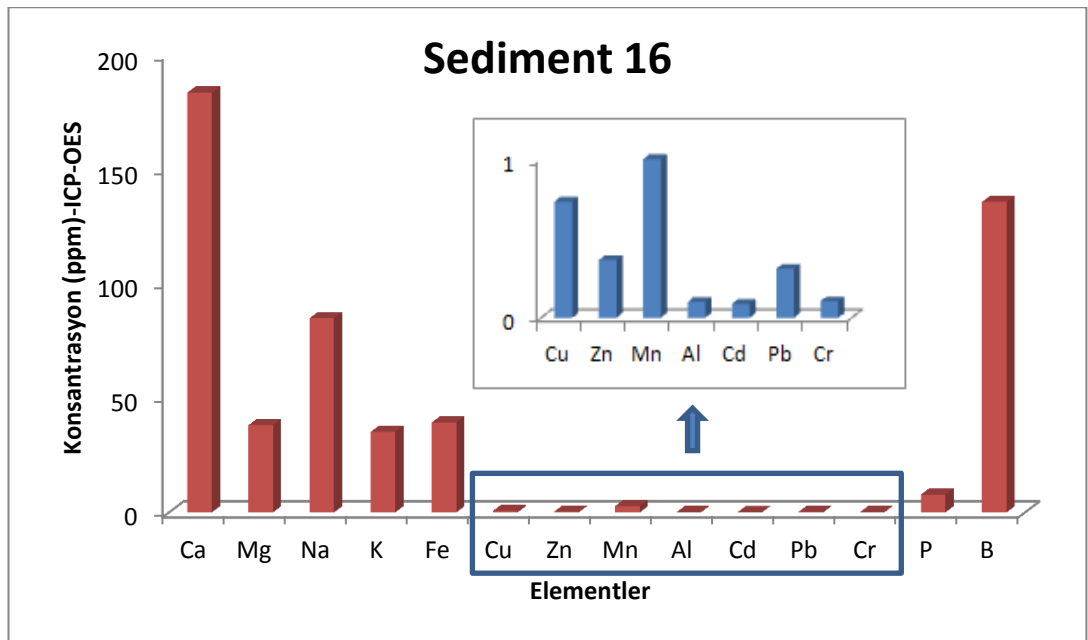
Şekil 4.13. ICP-OES tekniği ile 13 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



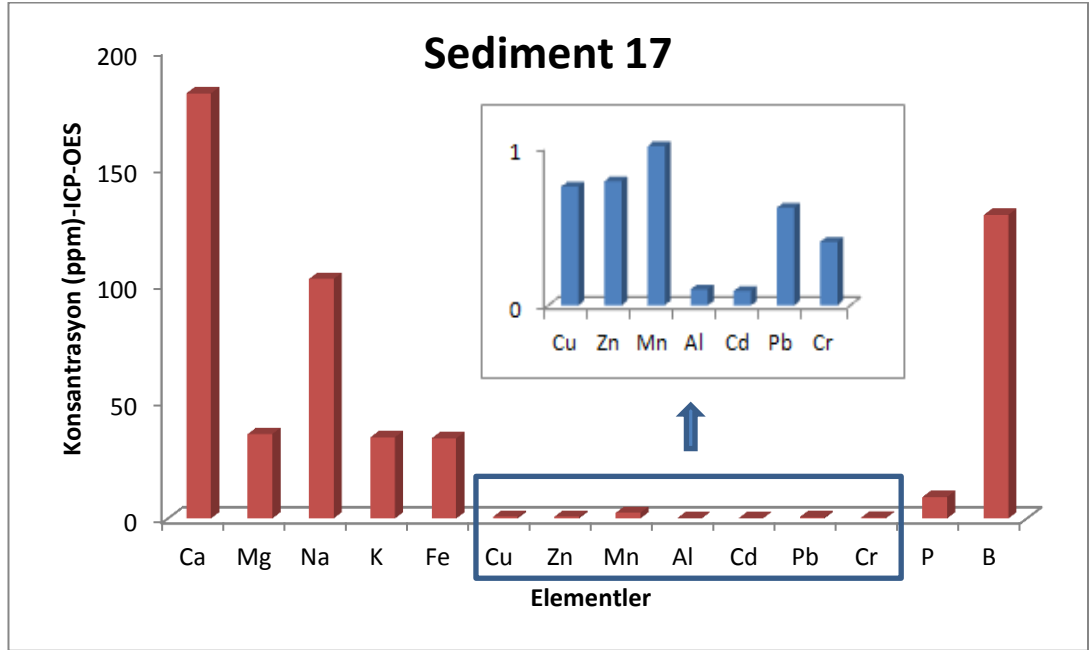
Şekil 4.14. ICP-OES tekniği ile 14 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



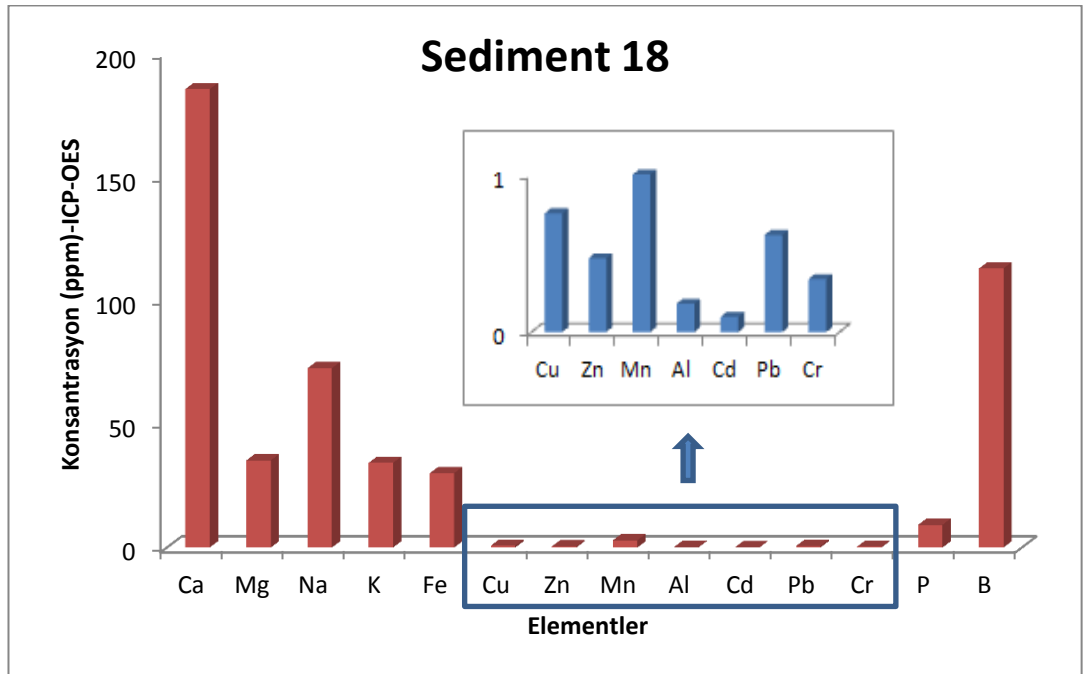
**Şekil 4.15.** ICP-OES tekniği ile 15 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



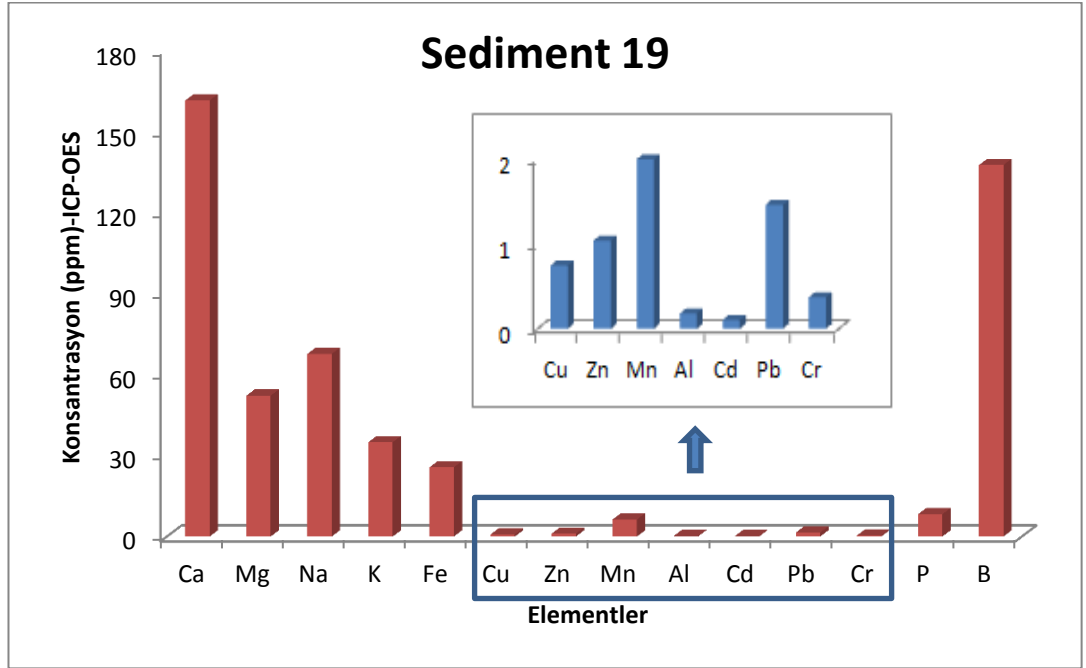
**Şekil 4.16.** ICP-OES tekniği ile 16 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



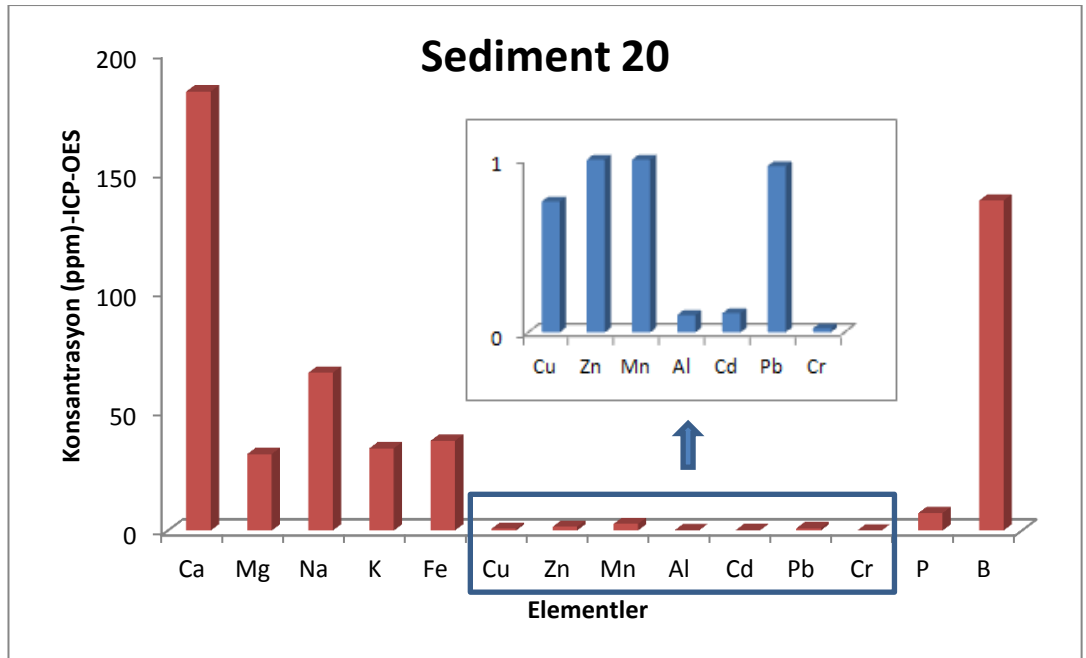
**Şekil 4.17.** ICP-OES tekniği ile 17 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



**Şekil 4.18.** ICP-OES tekniği ile 18 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

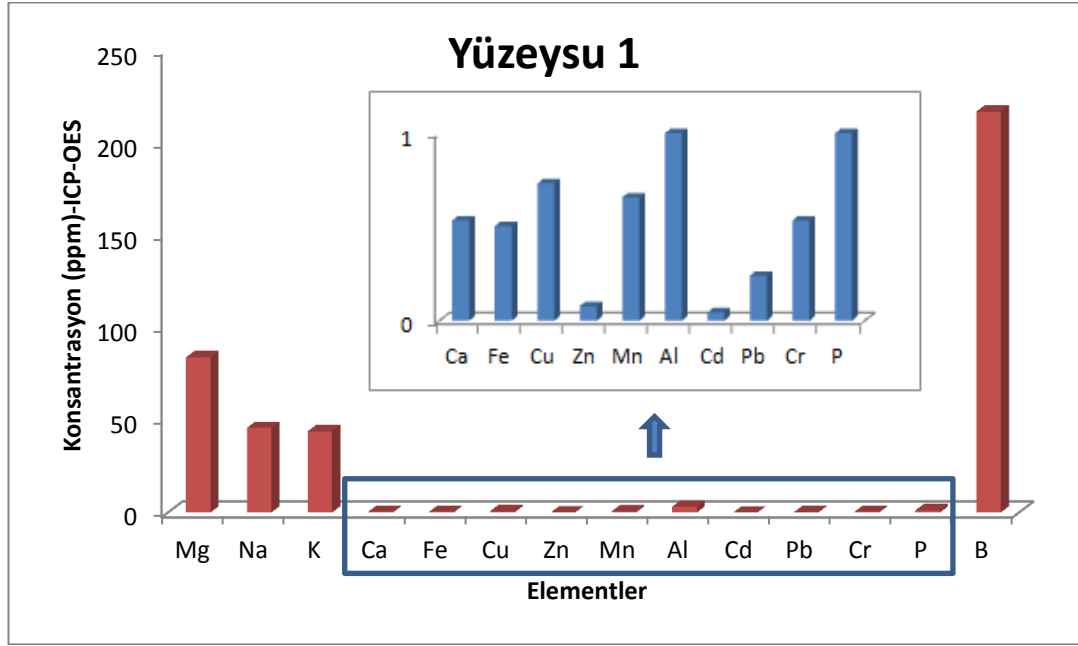


Şekil 4.19. ICP-OES tekniği ile 19 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

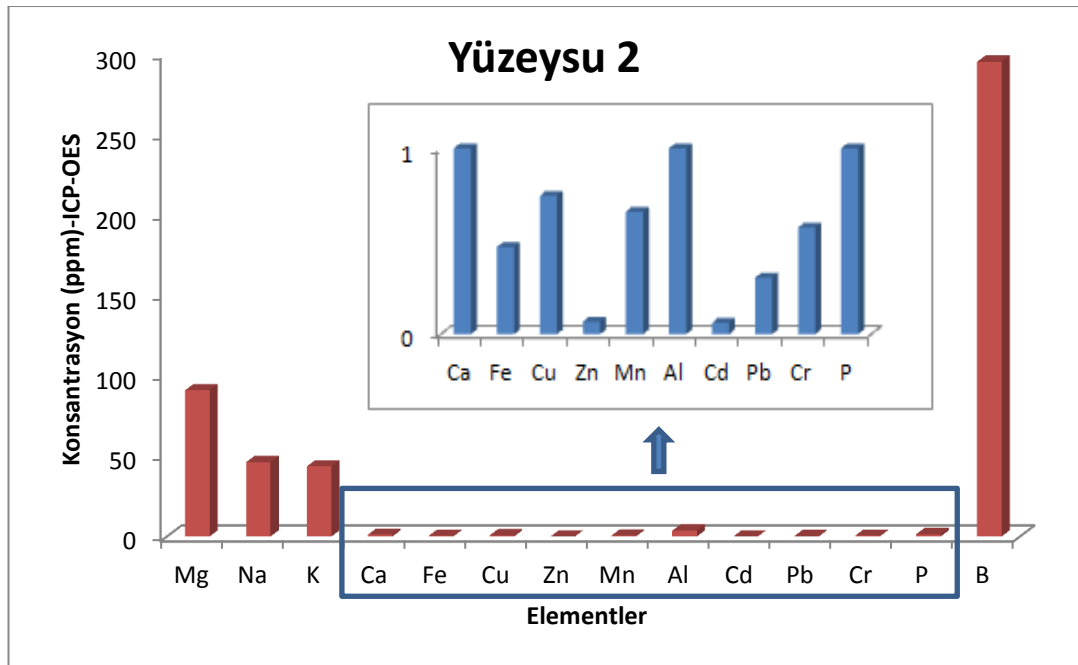


Şekil 4.20. ICP-OES tekniği ile 20 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

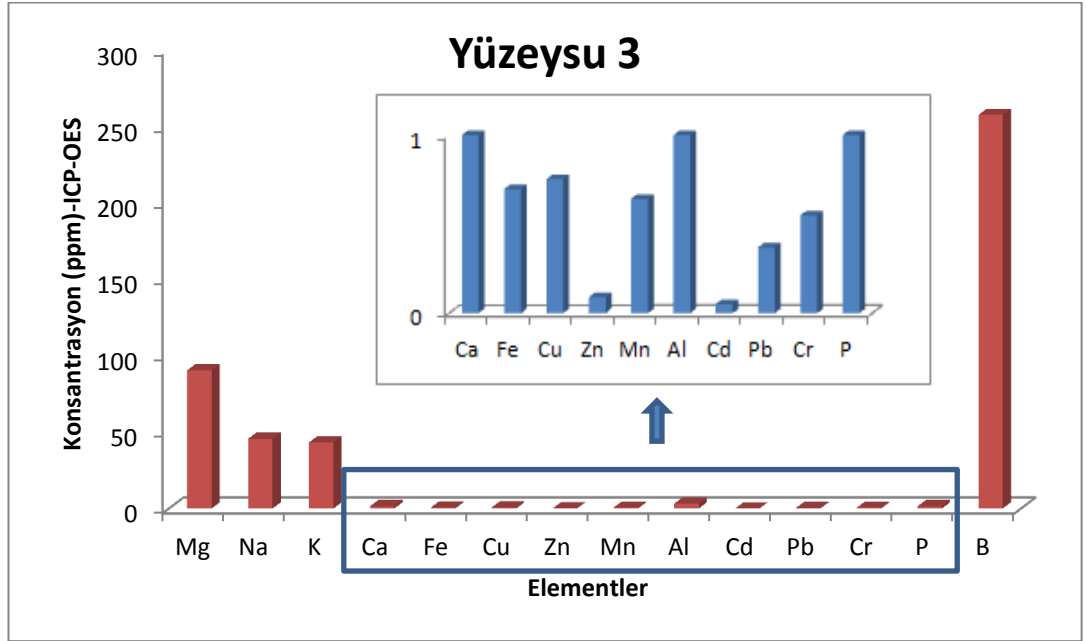




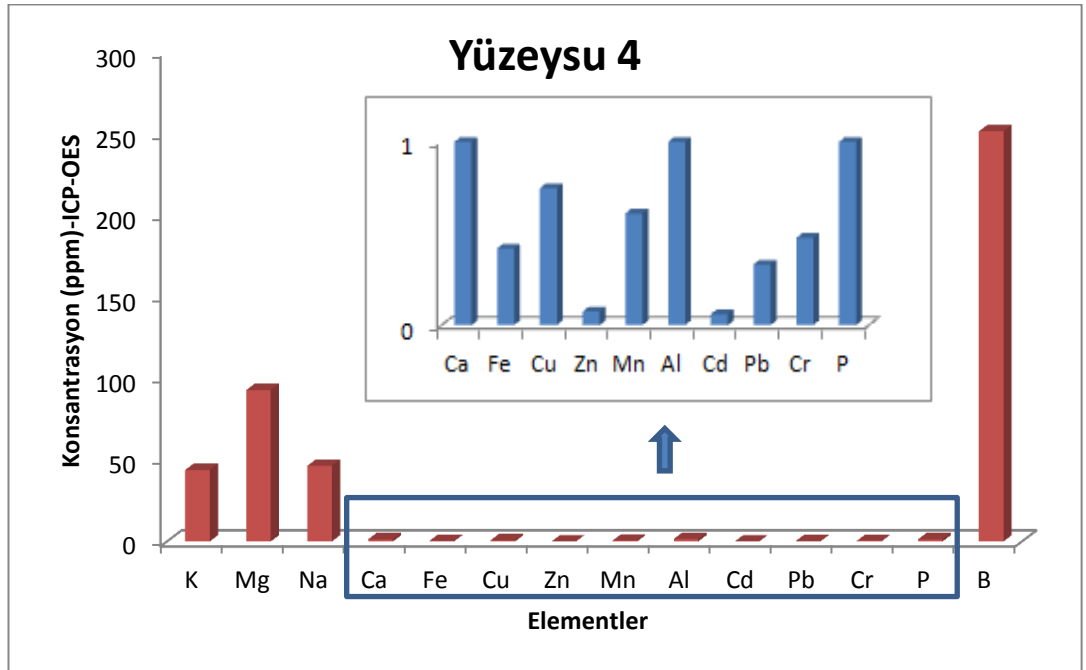
**Şekil 4.21.** ICP-OES tekniği ile 1 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



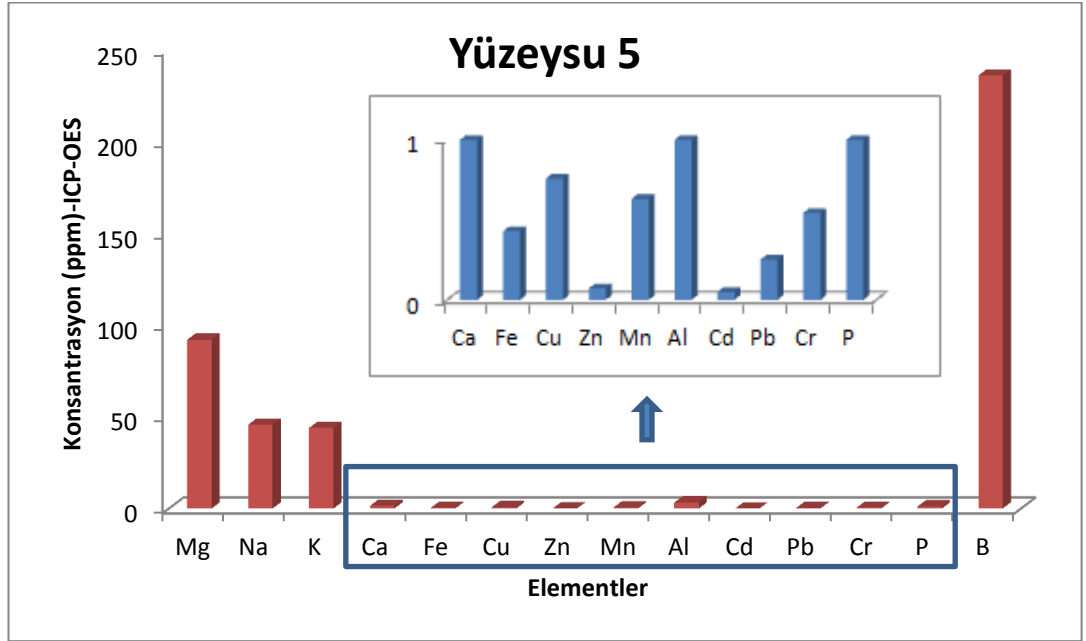
**Şekil 4.22.** ICP-OES tekniği ile 2 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



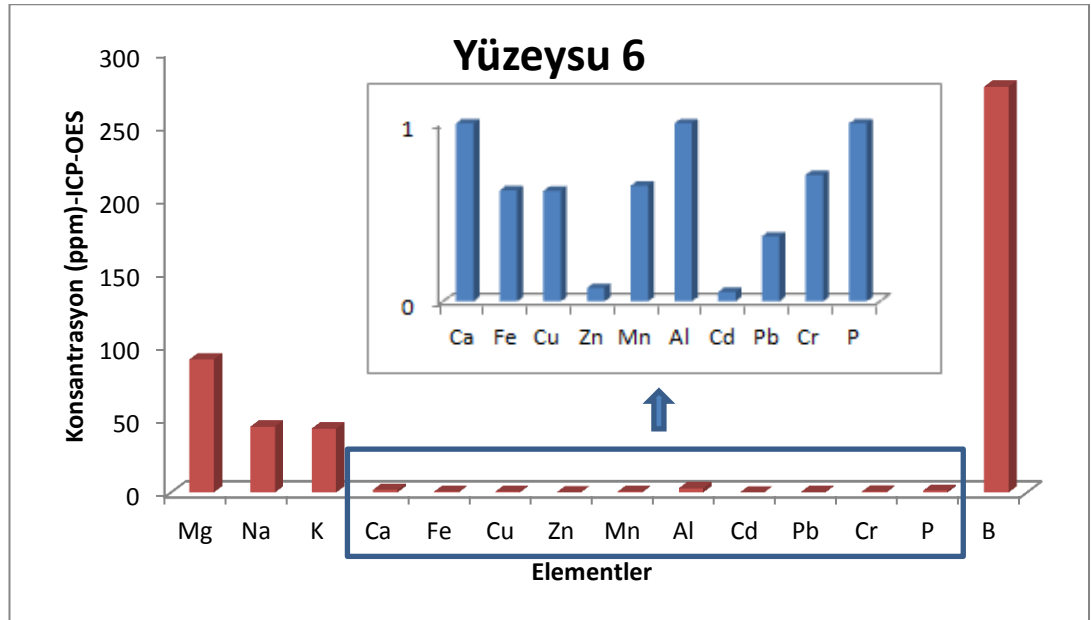
**Şekil 4.23.** ICP-OES tekniği ile 3 numaralı yüzeysuyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



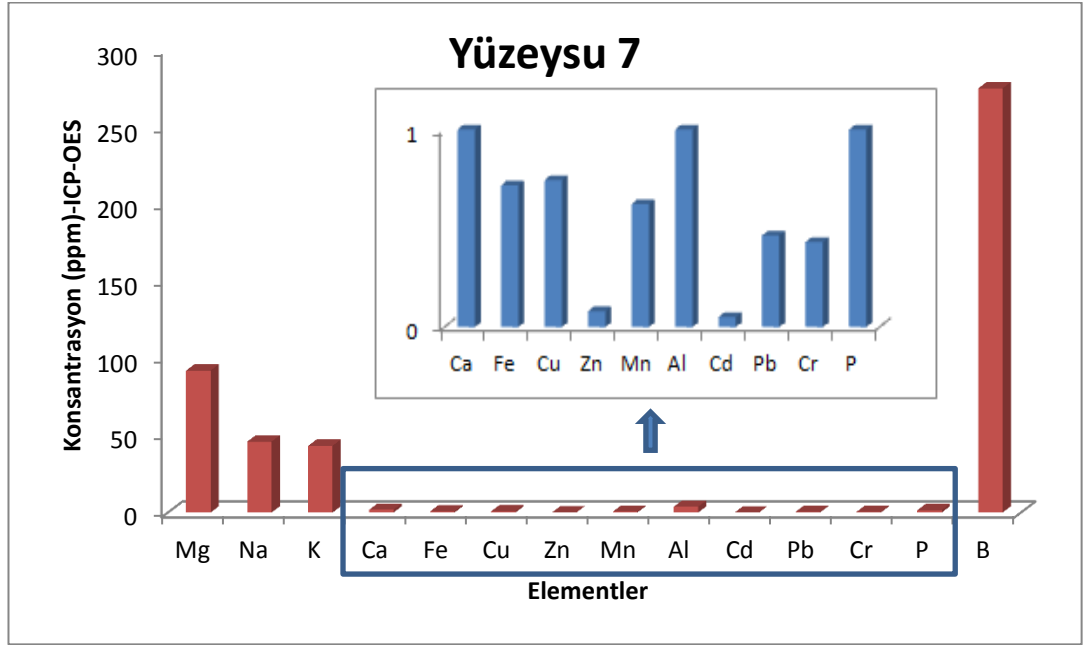
**Şekil 4.24.** ICP-OES tekniği ile 4 numaralı yüzeysuyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



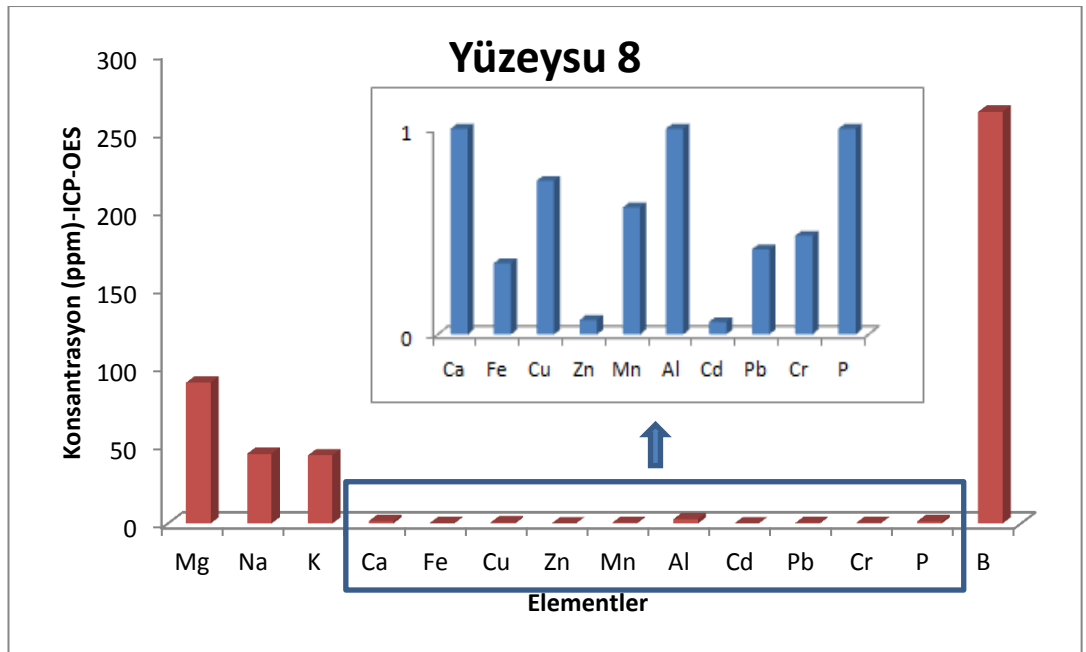
**Şekil 4.25.** ICP-OES tekniği ile 5 numaralı yüzeysuyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



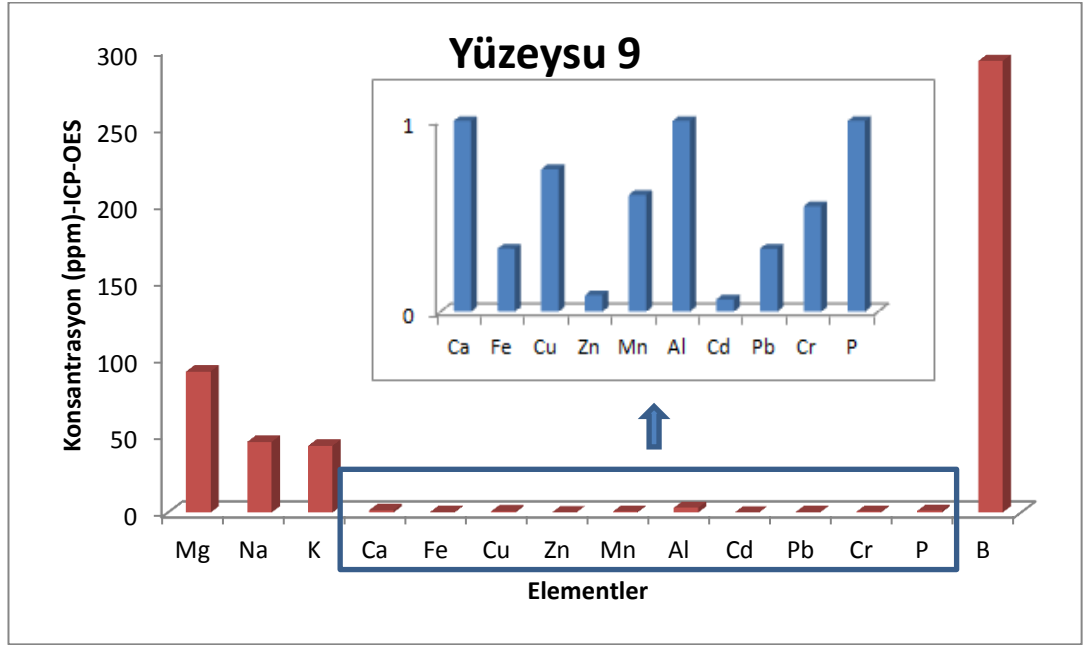
**Şekil 4.26.** ICP-OES tekniği ile 6 numaralı yüzeysuyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



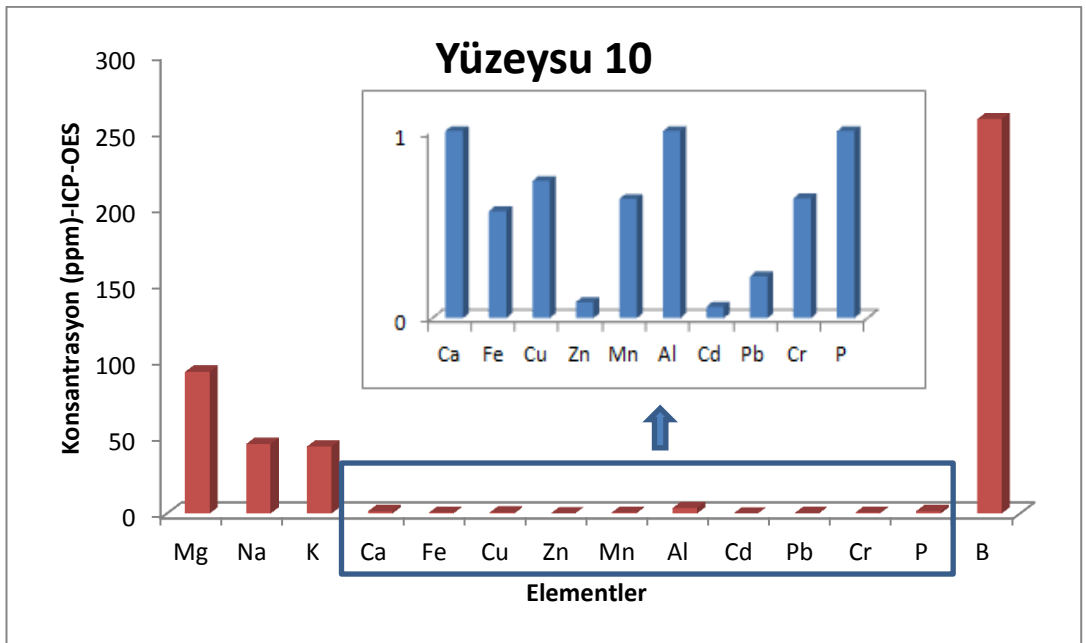
Şekil 4.27. ICP-OES tekniği ile 7 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



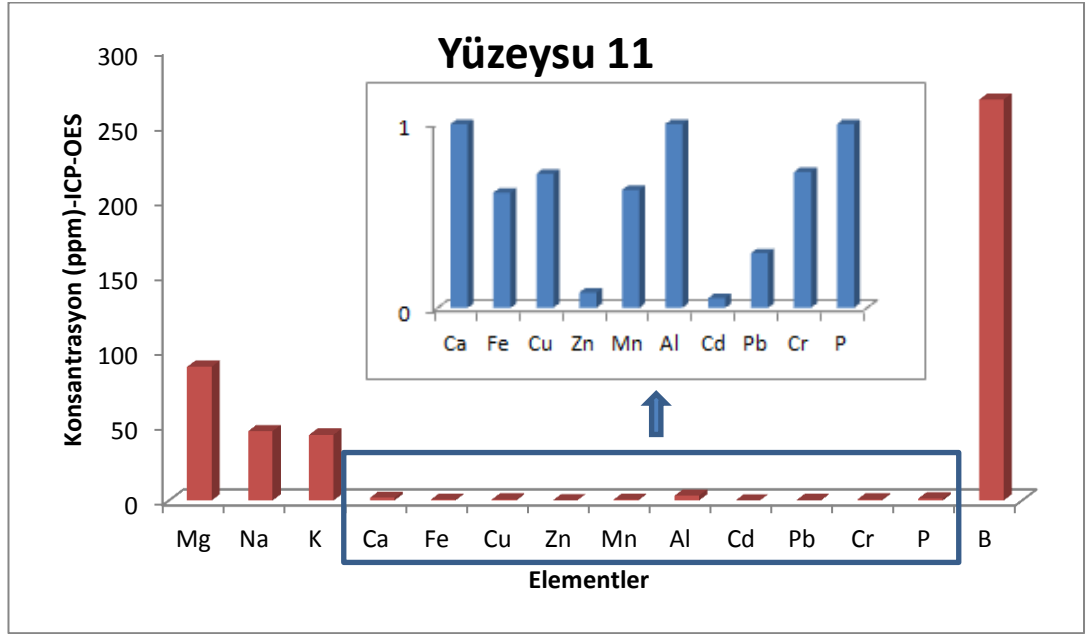
Şekil 4.28. ICP-OES tekniği ile 8 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



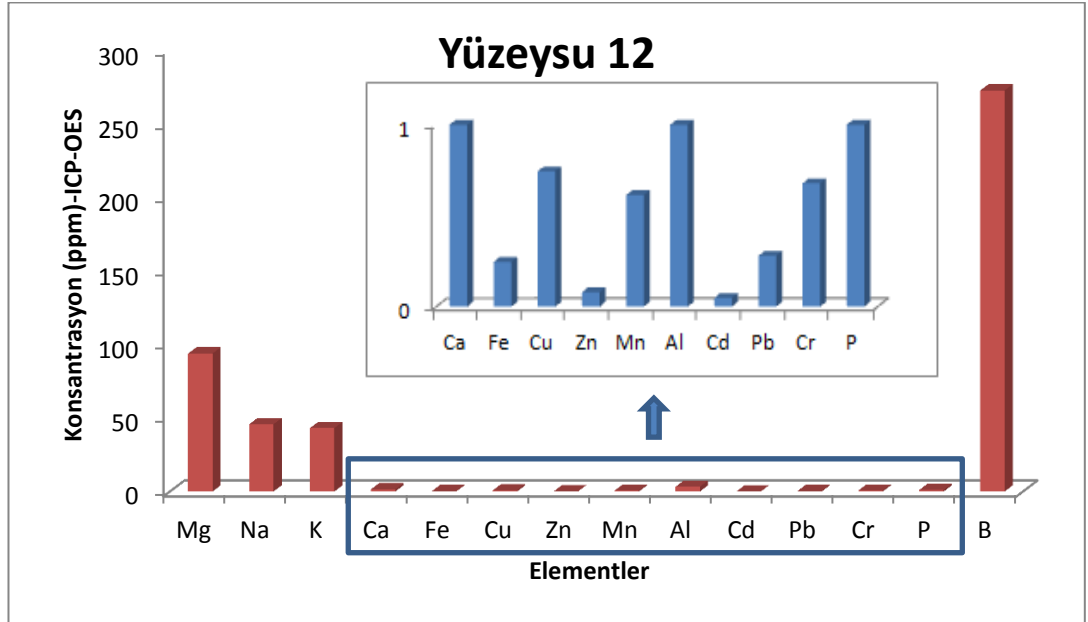
**Şekil 4.29.** ICP-OES tekniği ile 9 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



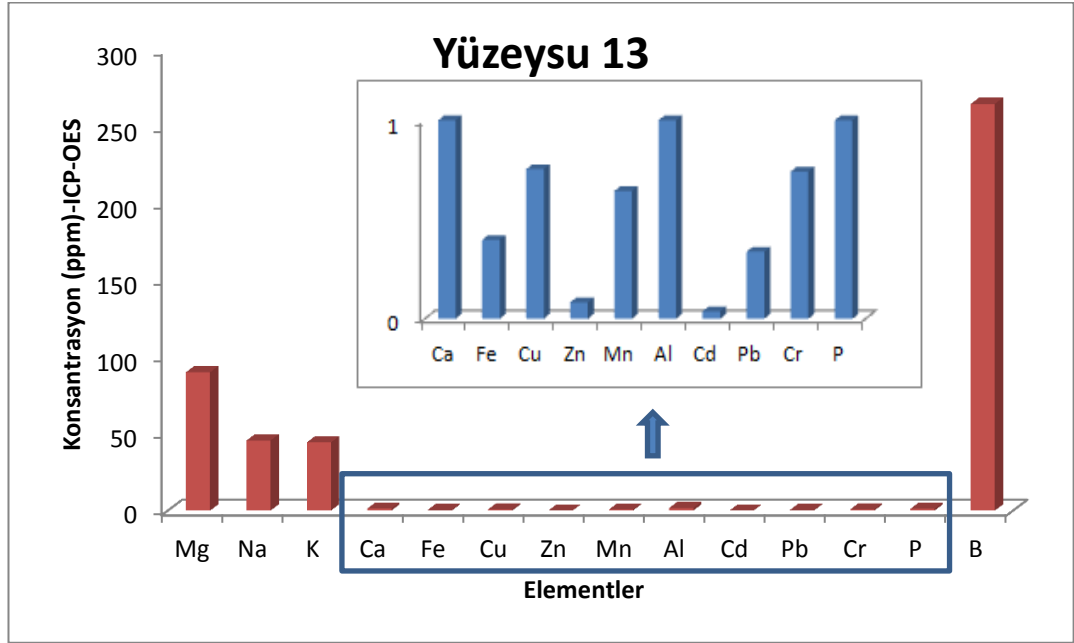
**Şekil 4.30.** ICP-OES tekniği ile 10 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



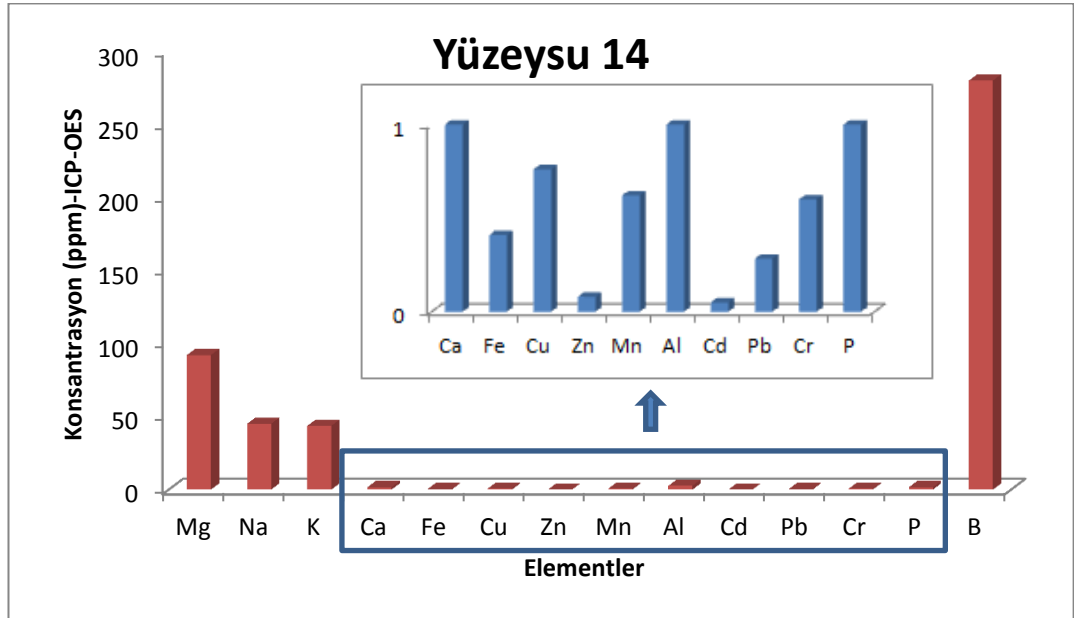
Şekil 4.31. ICP-OES tekniği ile 11 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



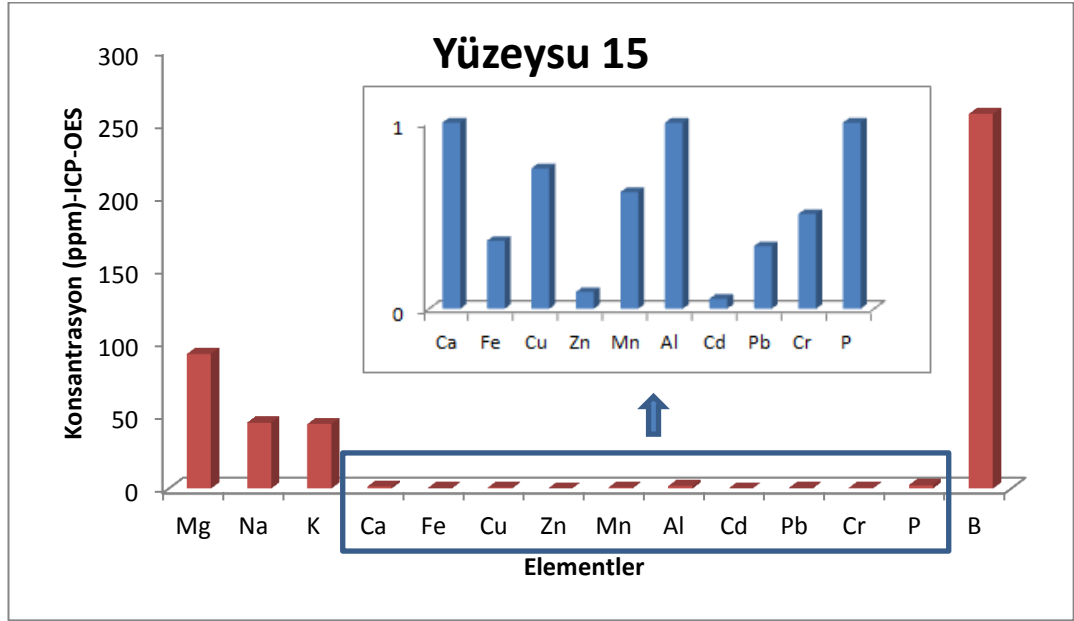
Şekil 4.32. ICP-OES tekniği ile 12 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



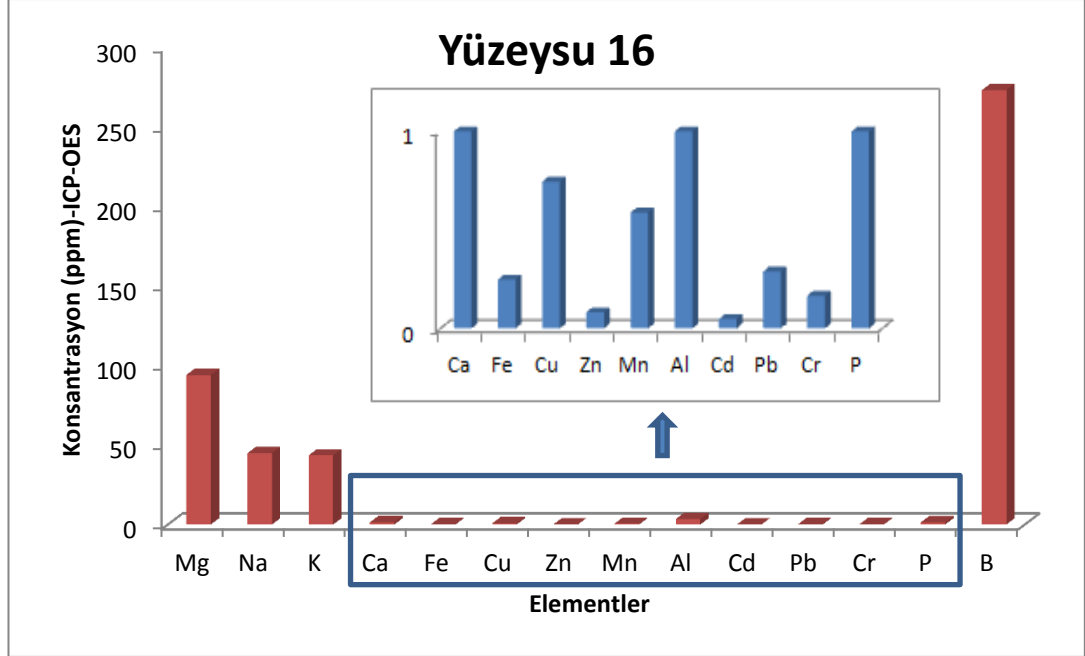
**Şekil 4.33.** ICP-OES tekniği ile 13 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



**Şekil 4.34.** ICP-OES tekniği ile 14 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

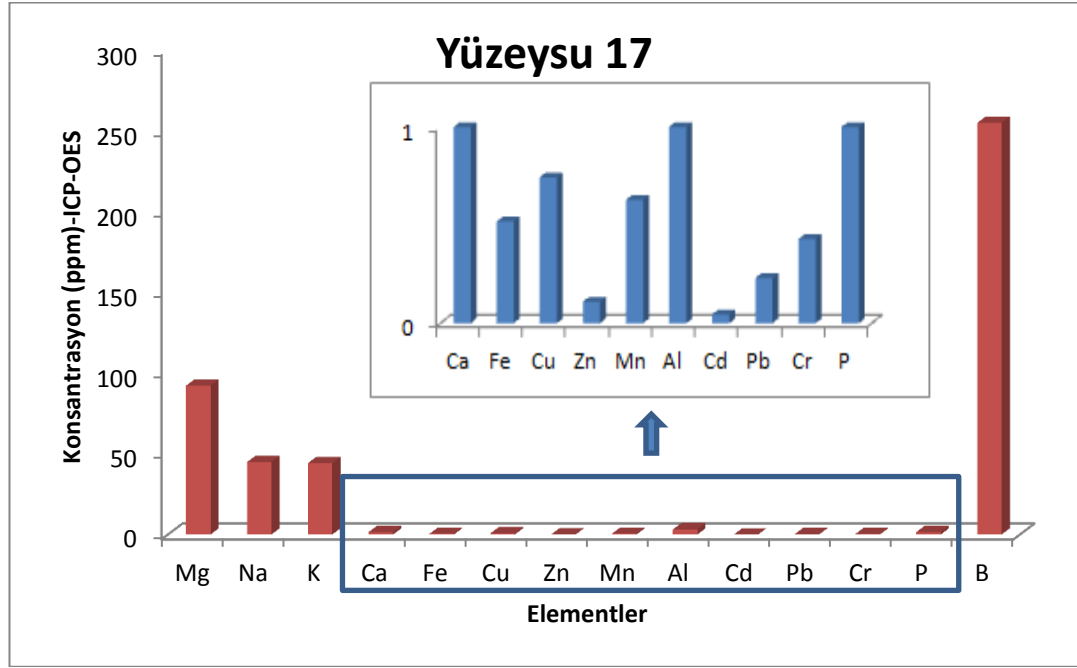


Şekil 4.35. ICP-OES tekniği ile 15 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

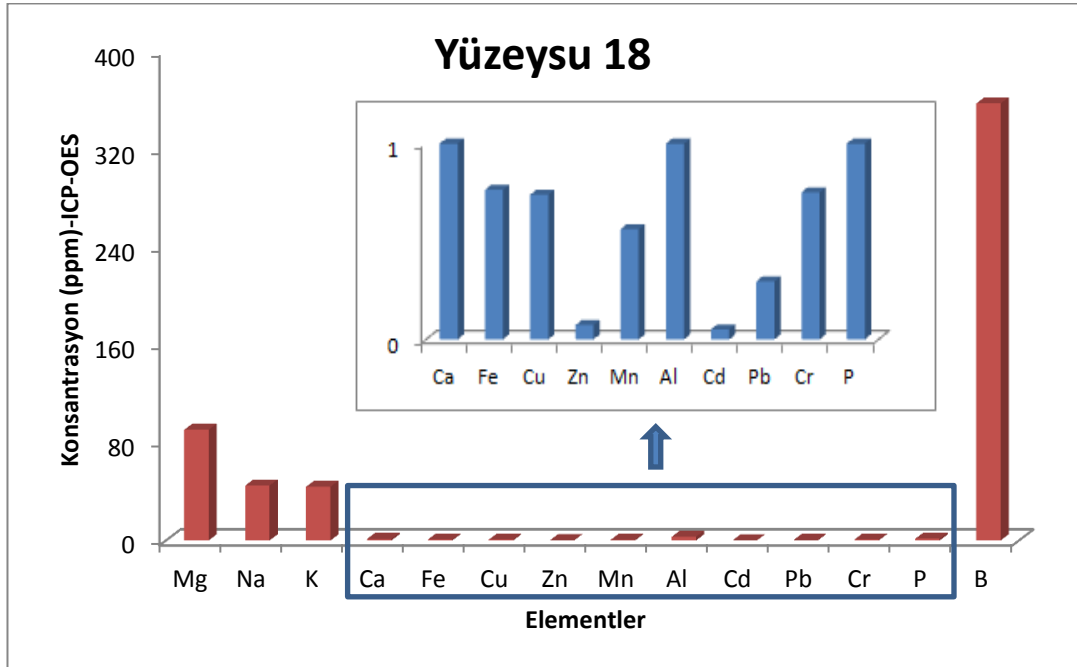


Şekil 4.36. ICP-OES tekniği ile 16 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

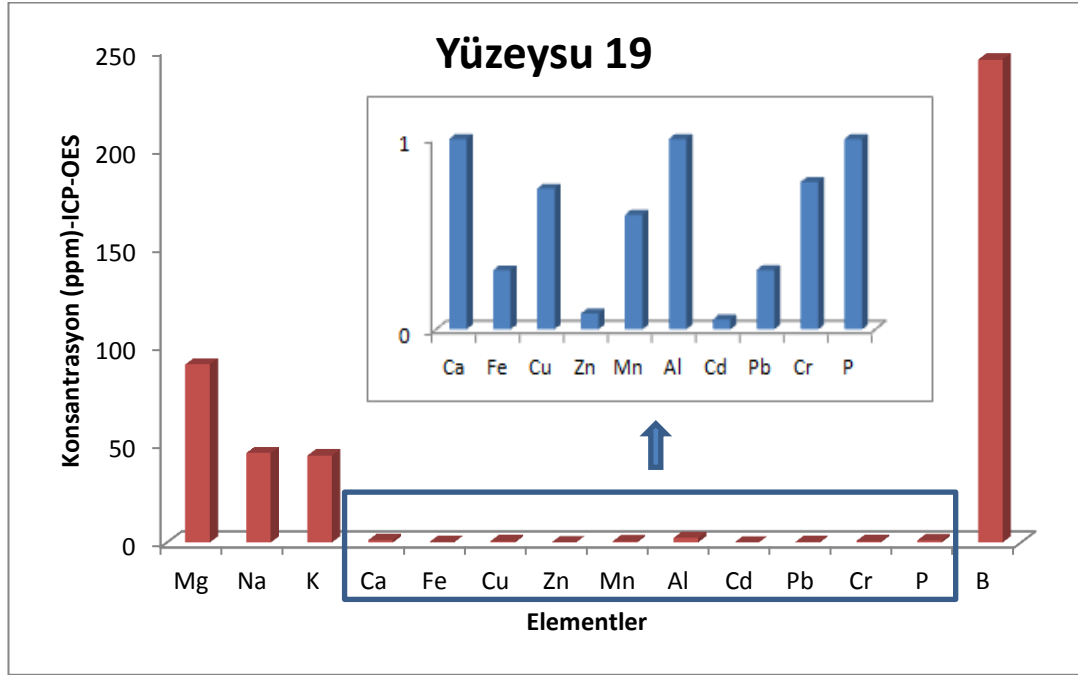




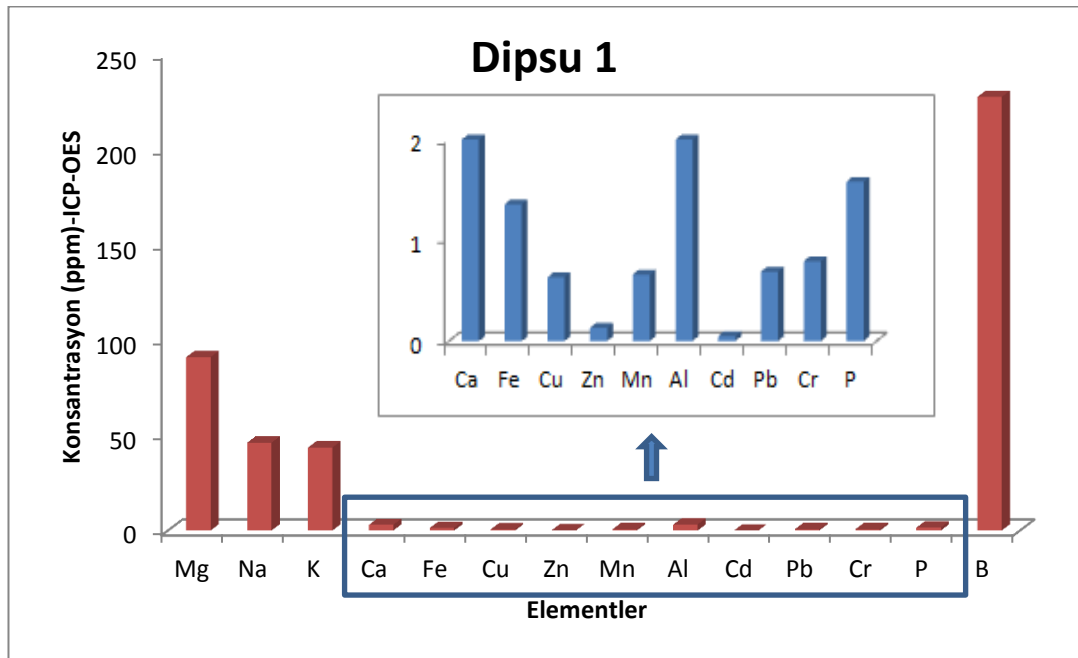
Şekil 4.37. ICP-OES tekniği ile 17 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



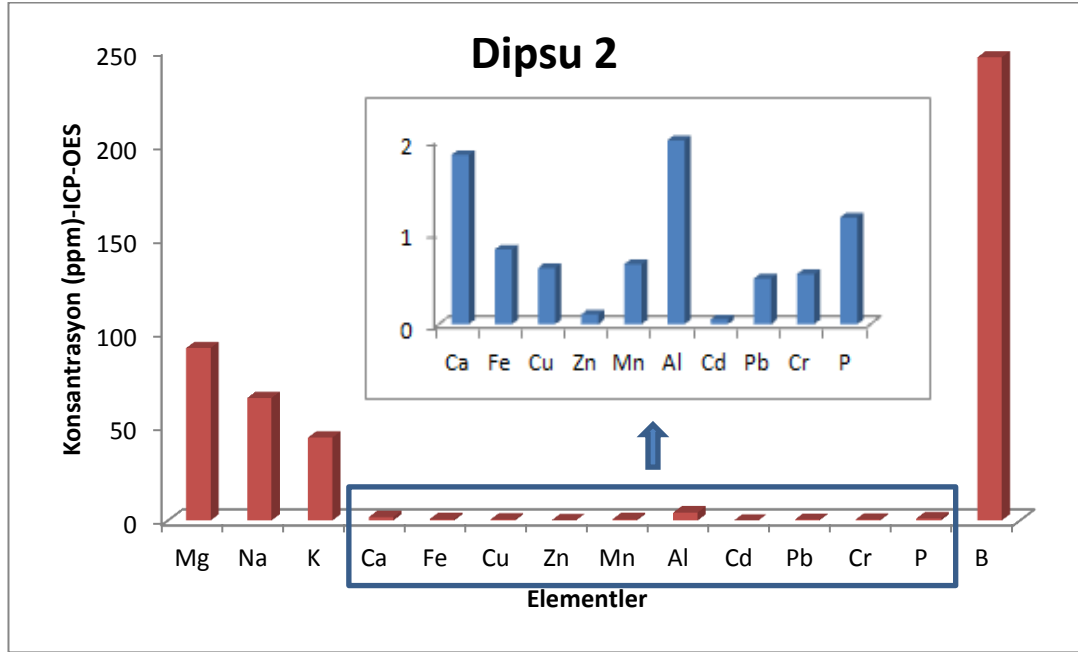
Şekil 4.38. ICP-OES tekniği ile 18 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



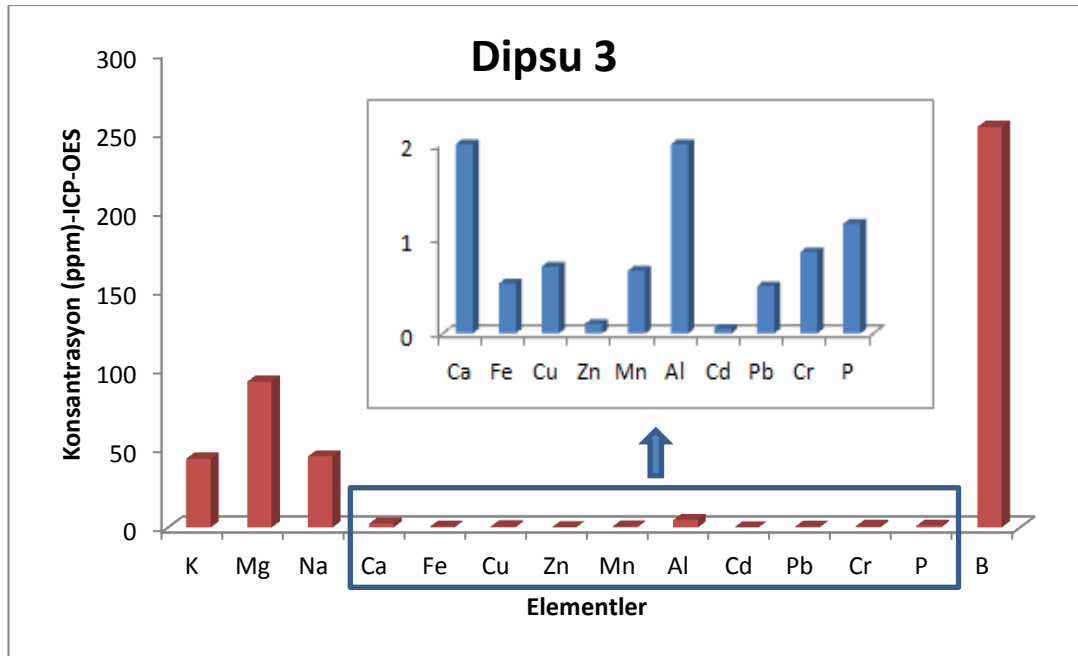
**Şekil 4.39.** ICP-OES tekniği ile 19 numaralı yüzey suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



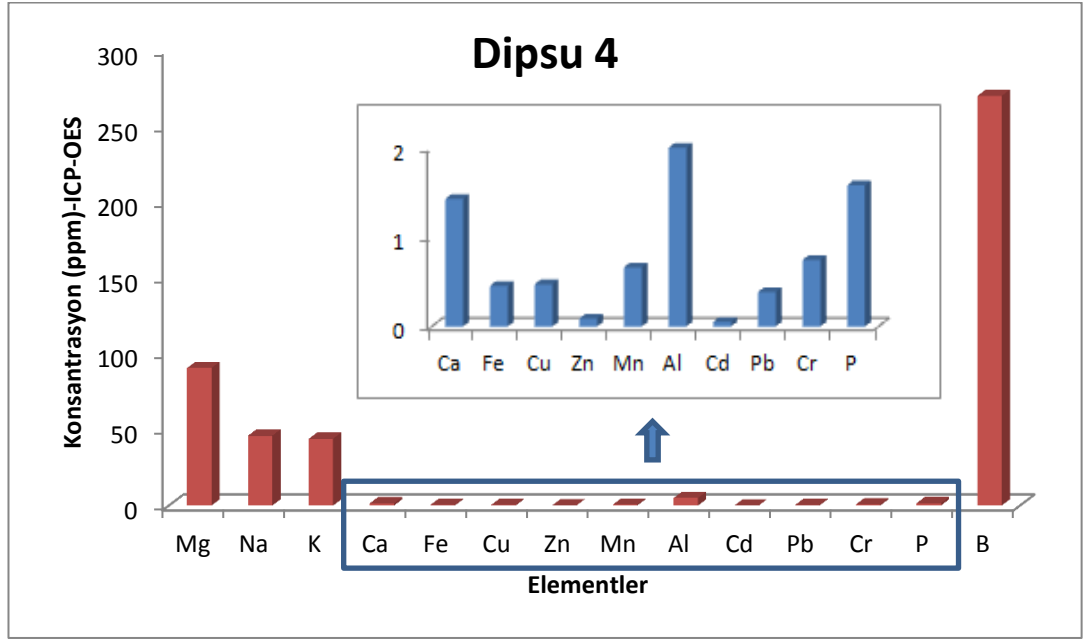
**Şekil 4.40.** ICP-OES tekniği ile 1 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



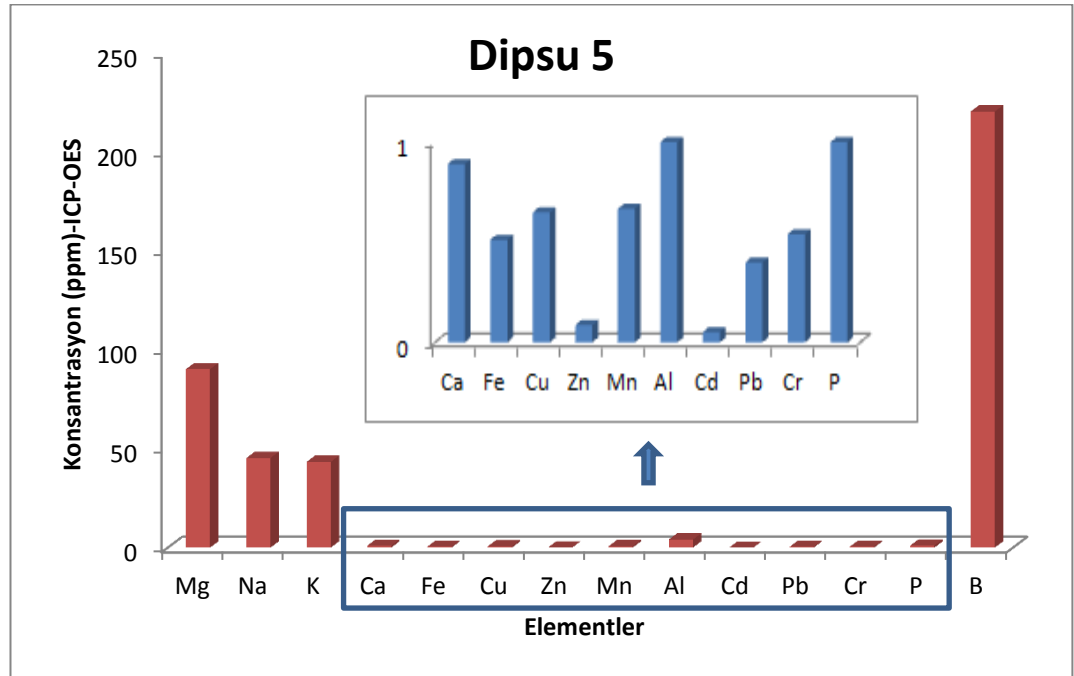
**Şekil 4.41.** ICP-OES tekniği ile 2 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



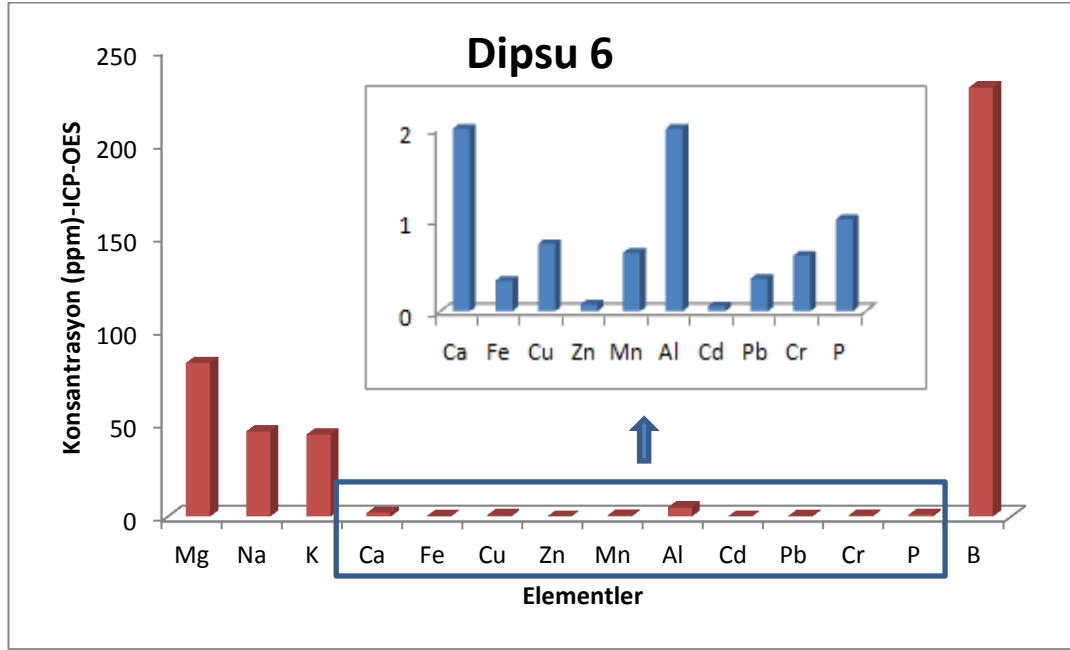
**Şekil 4.42.** ICP-OES tekniği ile 3 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



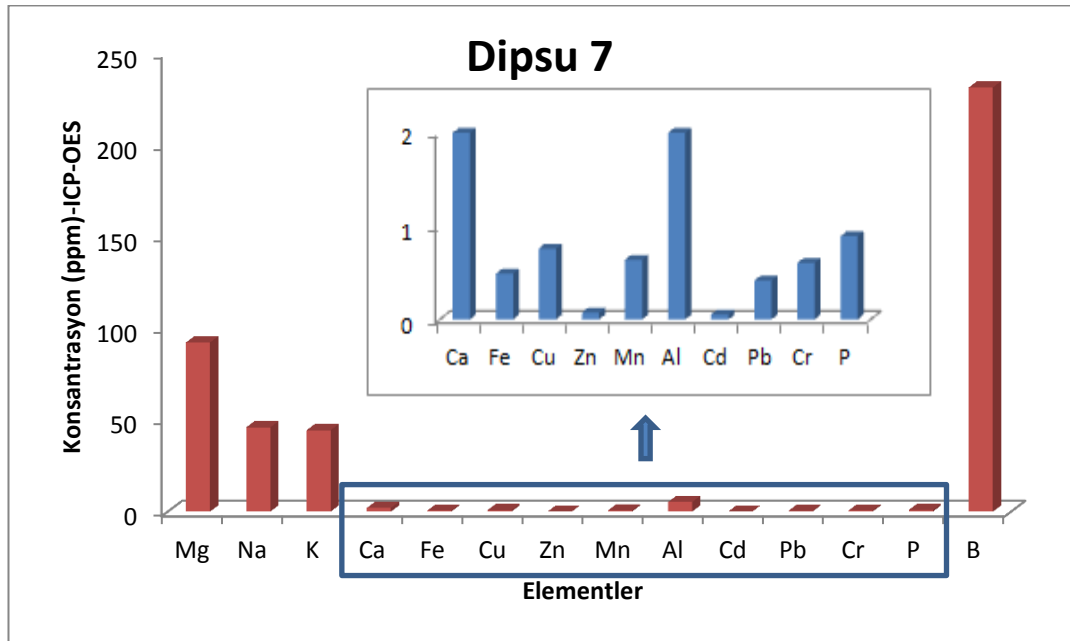
**Şekil 4.43.** ICP-OES tekniği ile 4 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



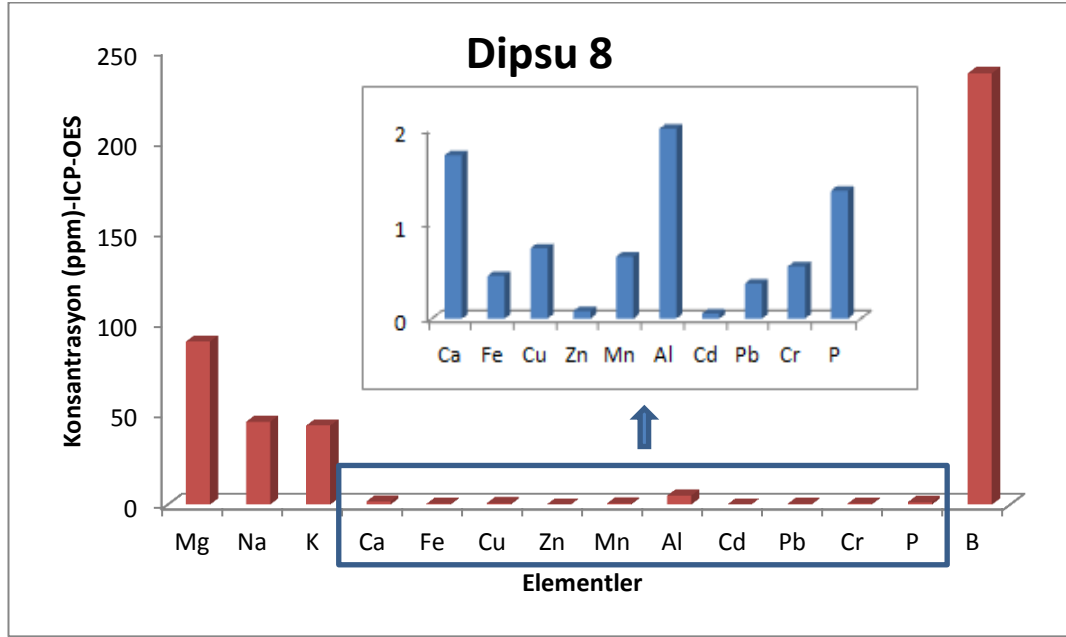
**Şekil 4.44.** ICP-OES tekniği ile 5 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



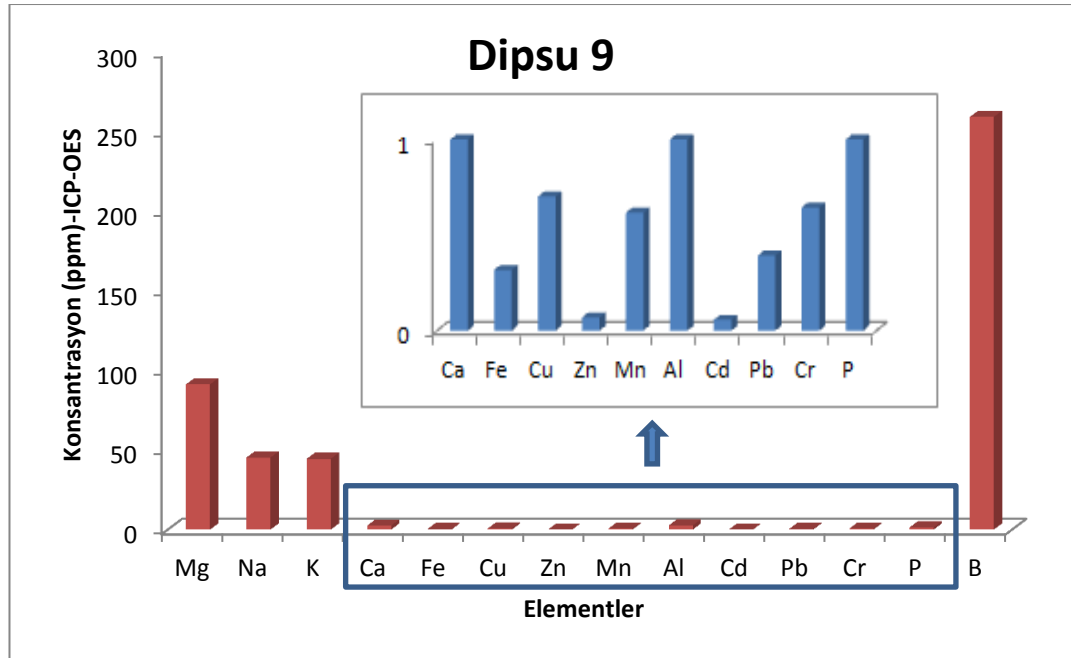
**Şekil 4.45.** ICP-OES tekniği ile 6 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



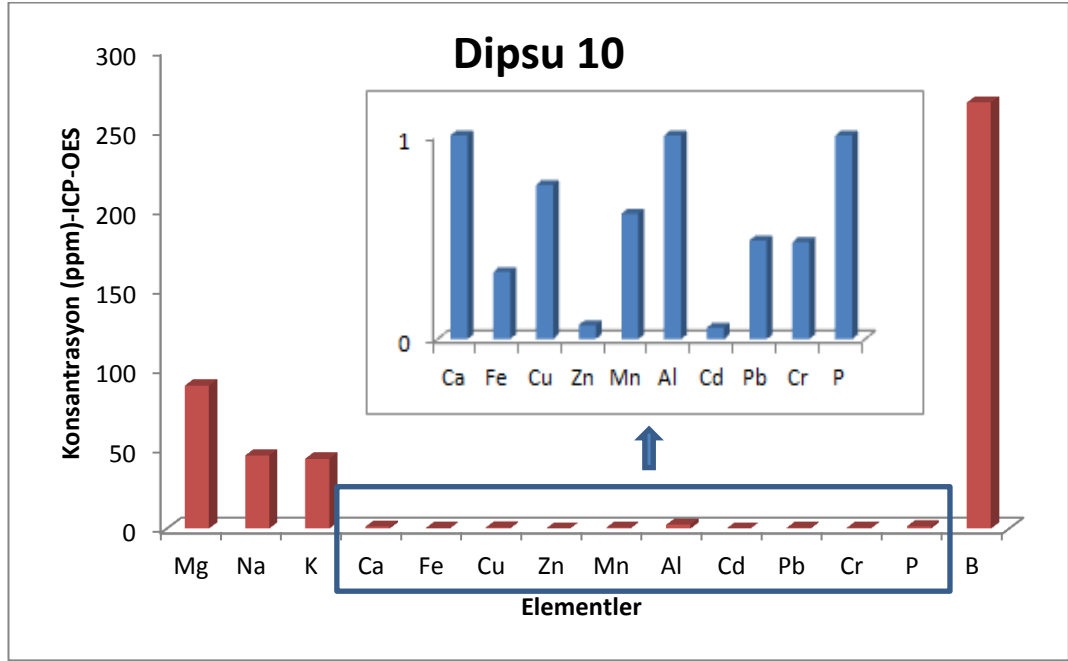
**Şekil 4.46.** ICP-OES tekniği ile 7 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



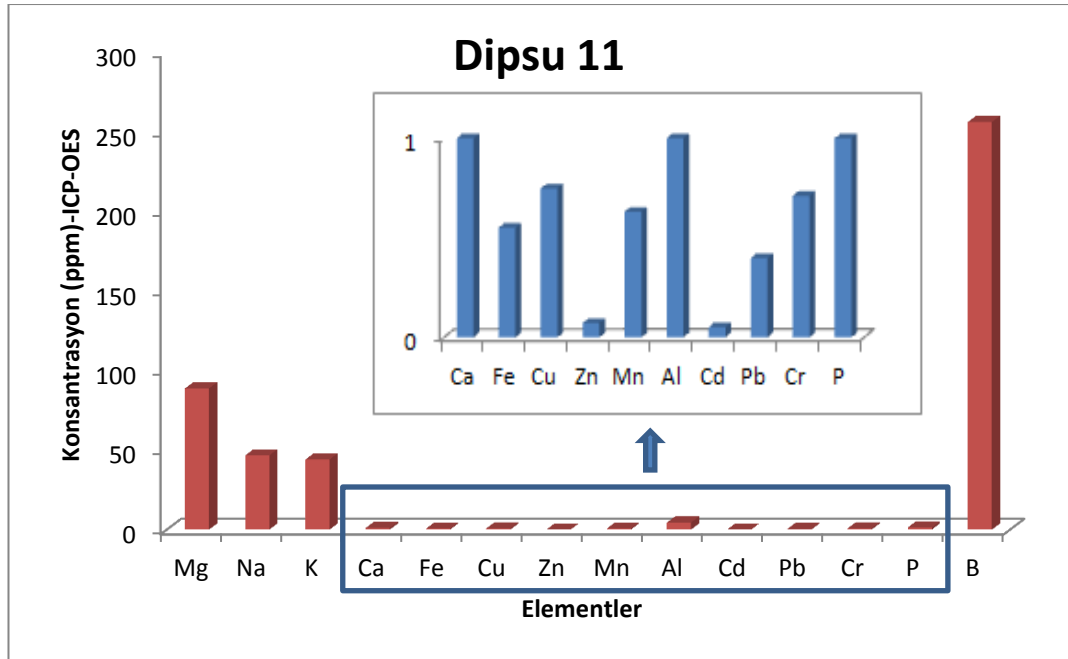
Şekil 4.47. ICP-OES tekniği ile 8 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



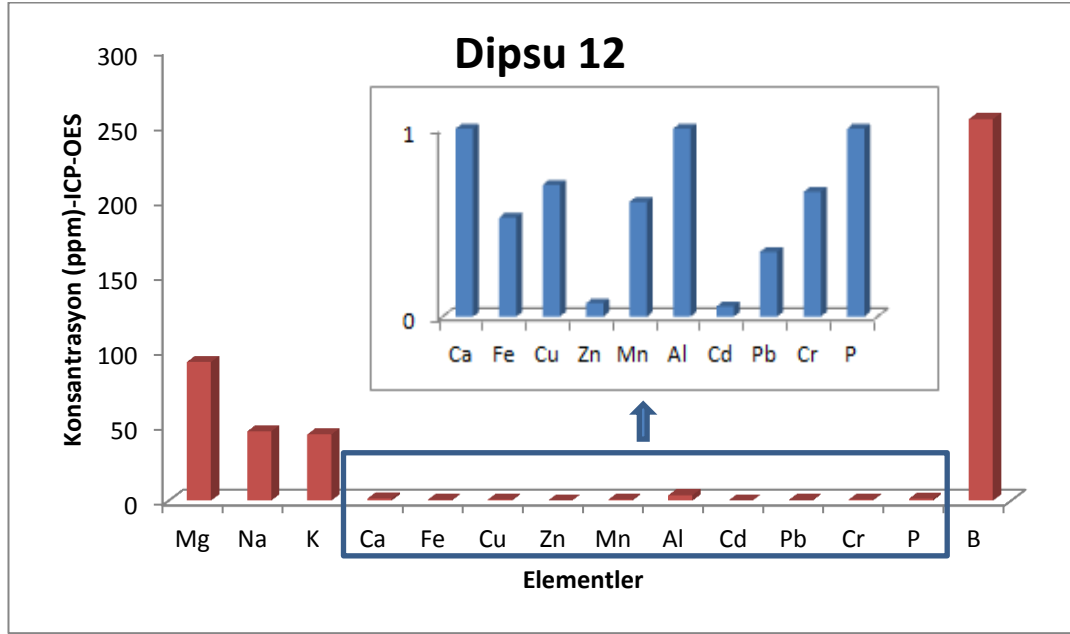
Şekil 4.48. ICP-OES tekniği ile 9 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



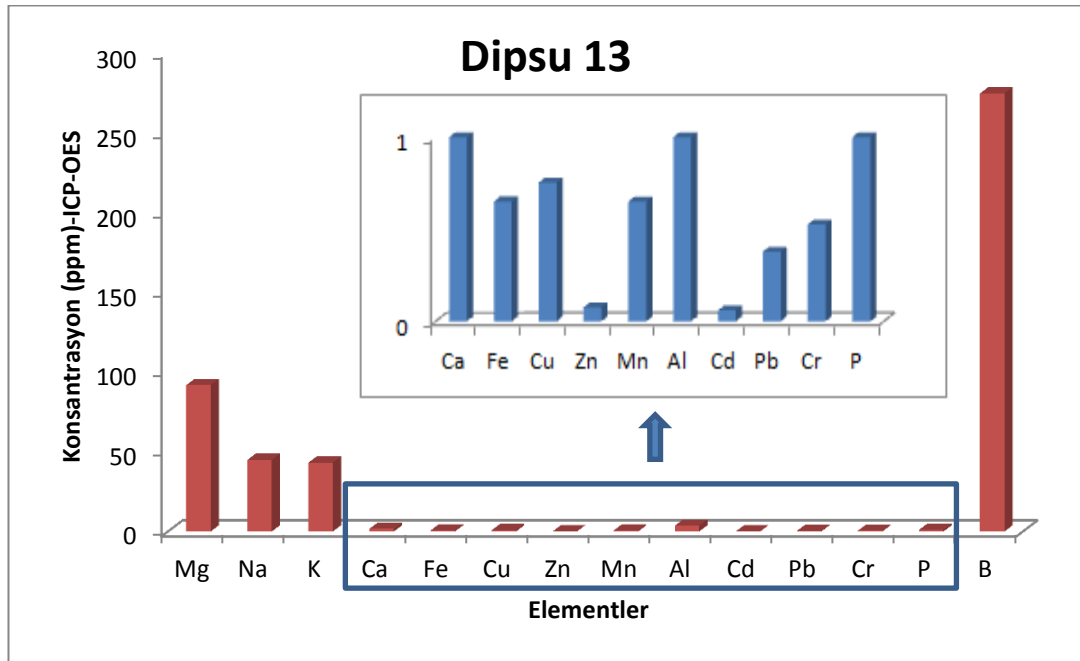
**Şekil 4.49.** ICP-OES tekniği ile 10 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



**Şekil 4.50.** ICP-OES tekniği ile 11 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

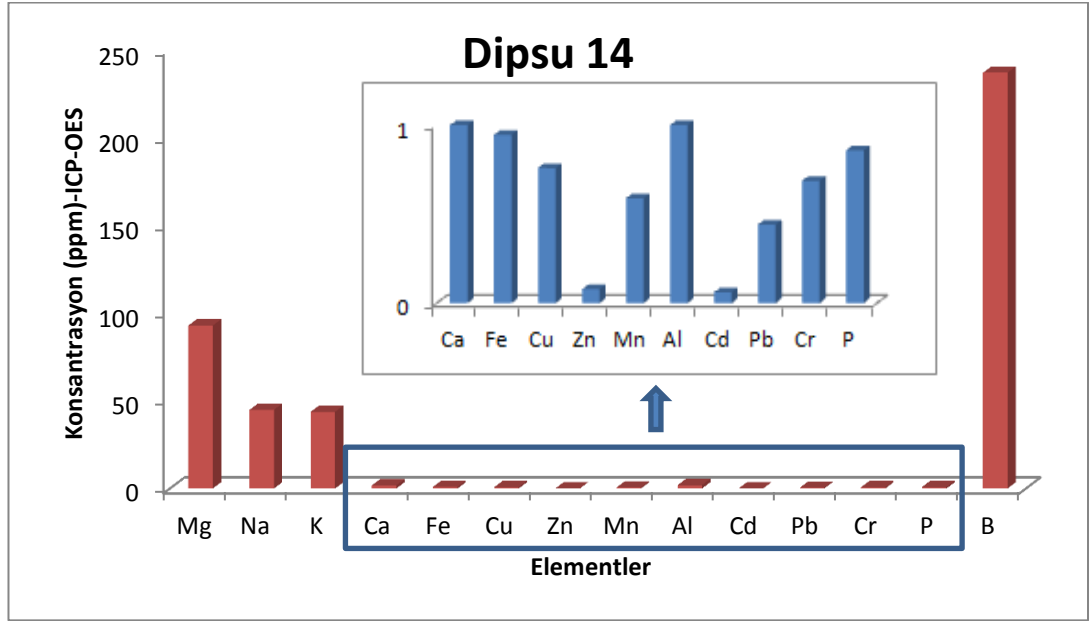


Şekil 4.51. ICP-OES tekniği ile 12 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

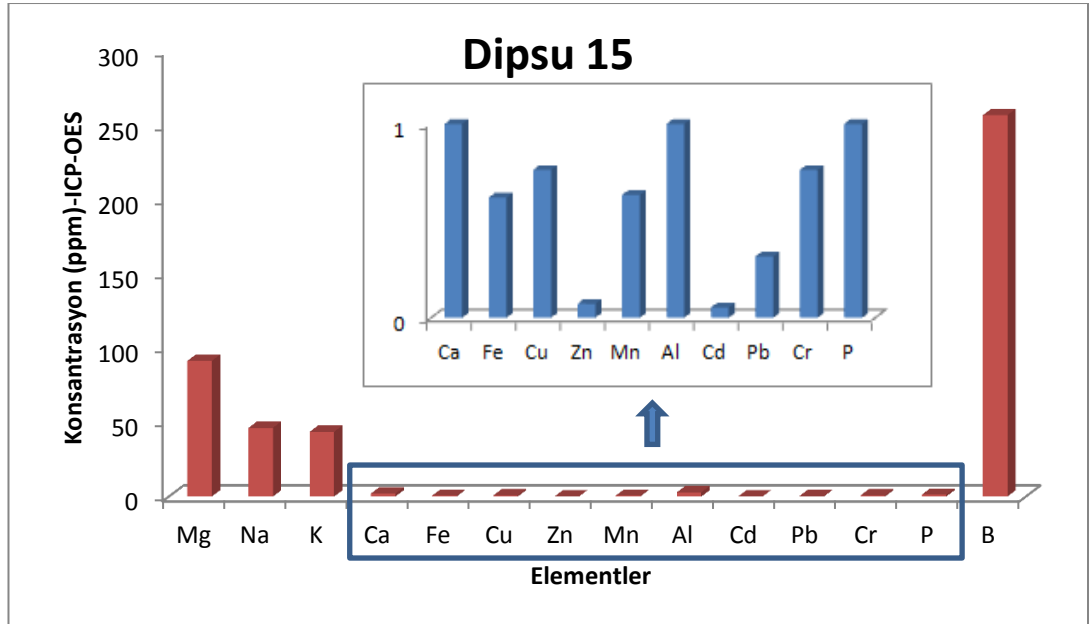


Şekil 4.52. ICP-OES tekniği ile 13 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



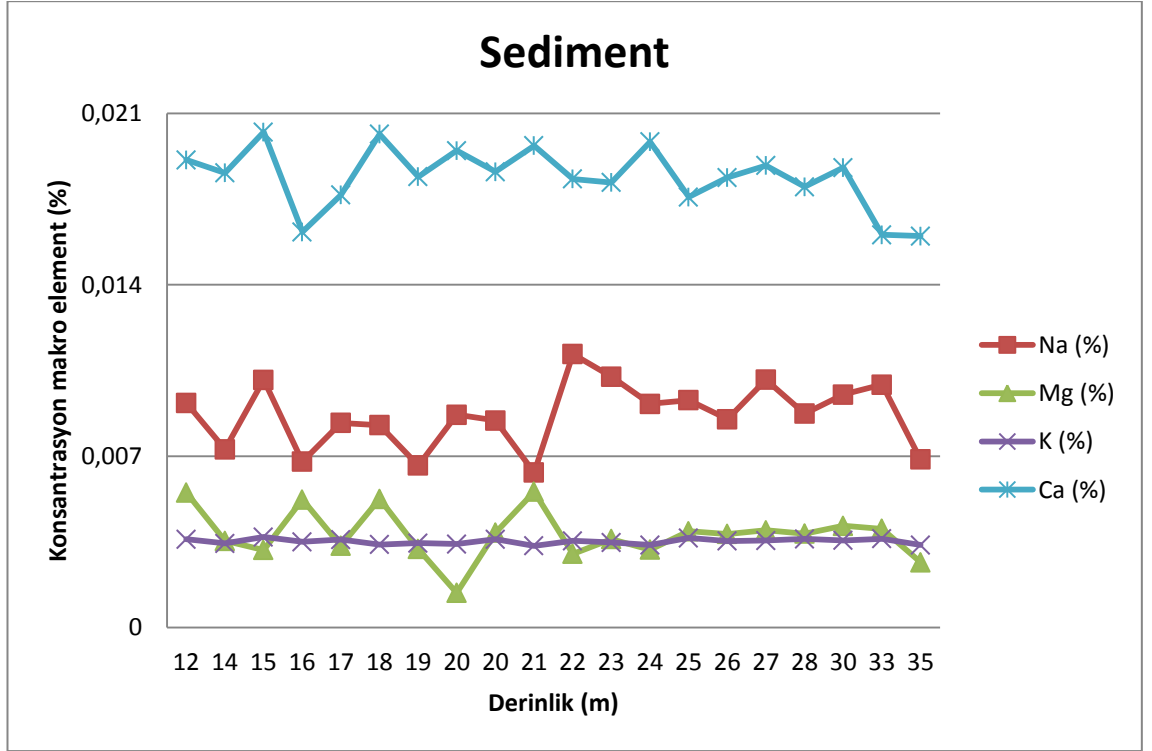


**Şekil 4.53.** ICP-OES tekniği ile 14 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

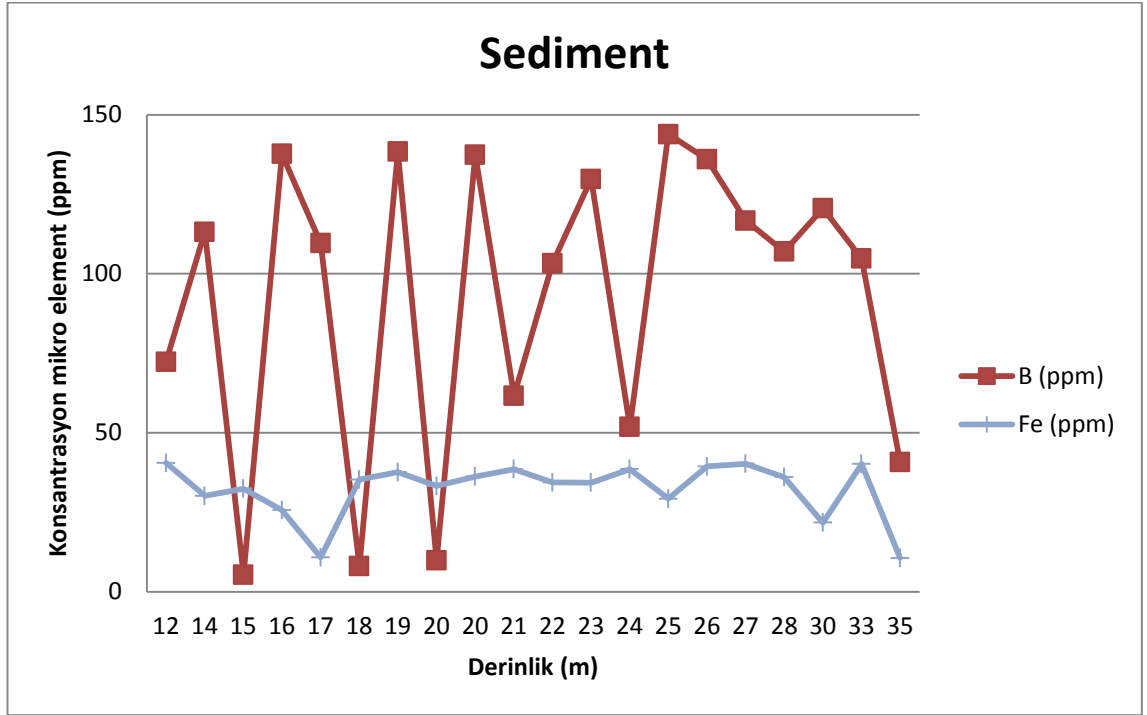


**Şekil 4.54.** ICP-OES tekniği ile 15 numaralı dip suyunda tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

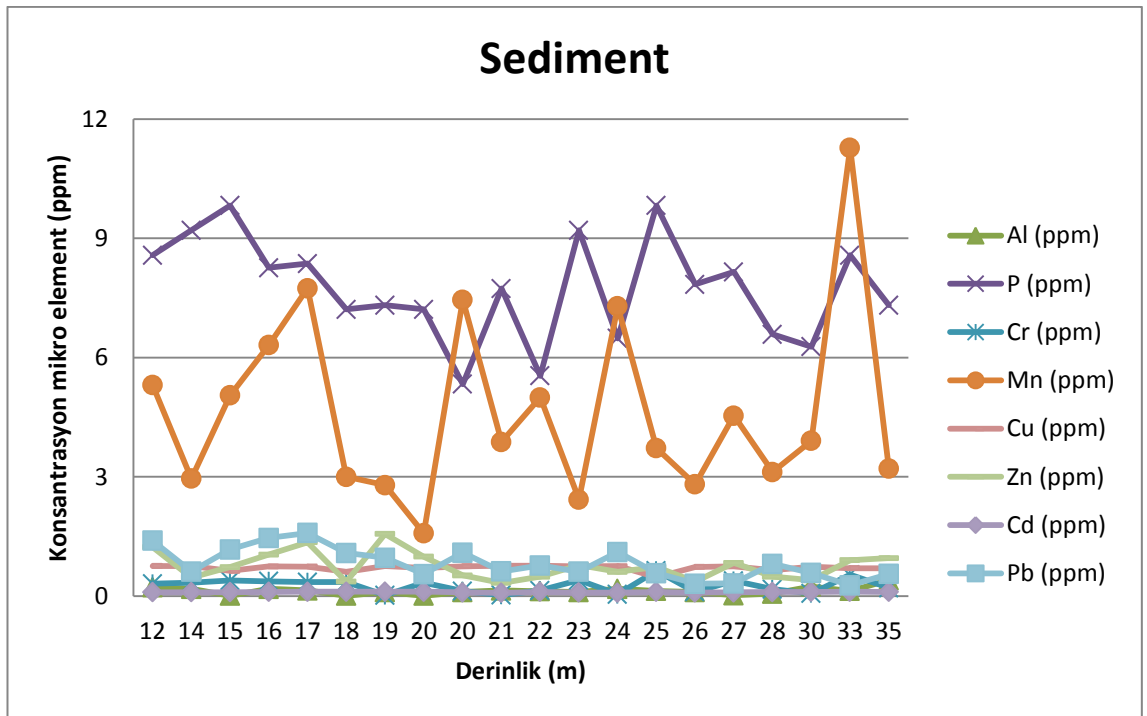
Sediment numunelerinin alındığı derinlik ve ICP-OES tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki ilişki makro elementler için Şekil 4.55’te, mikro elementler için ise Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de verildi.



**Şekil 4.55.** Sediment numunelerindeki makro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği

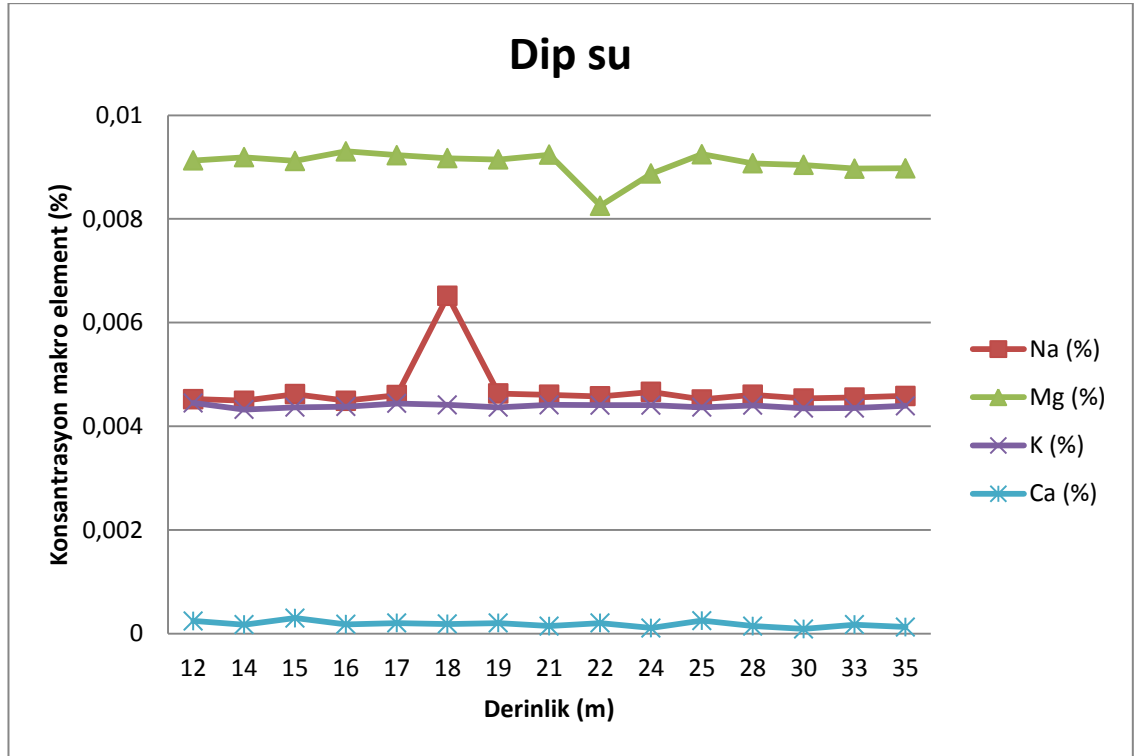


Şekil 4.56. Sediment numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği

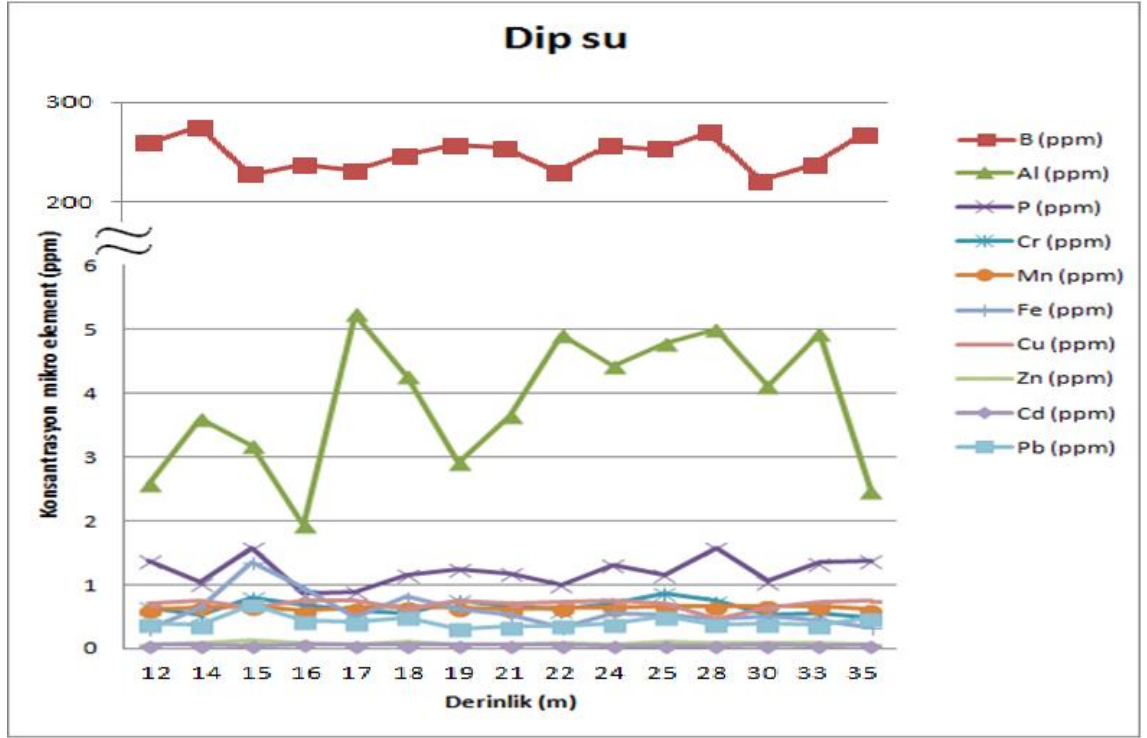


Şekil 4.57. Sediment numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği

Dip suyu numunelerinin alındığı derinlik ve ICP-OES tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki ilişki makro elementler için Şekil 4.58’de, mikro elementler için ise Şekil 4.59’da verildi.

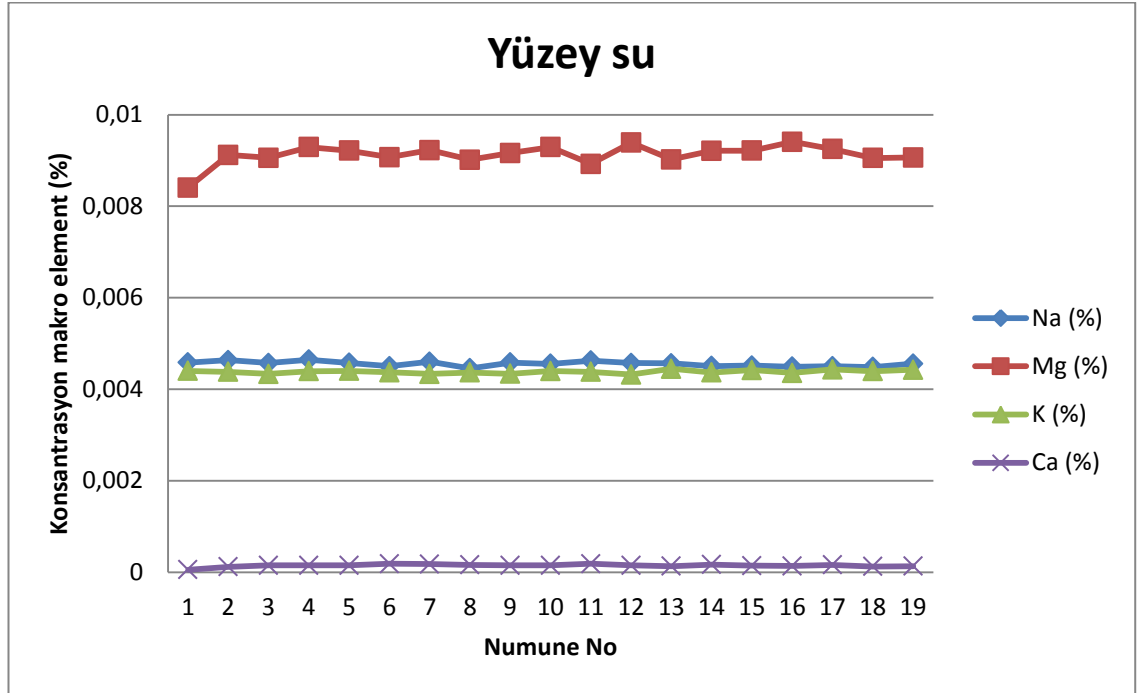


**Şekil 4.58.** Dip suyu numunelerindeki makro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği

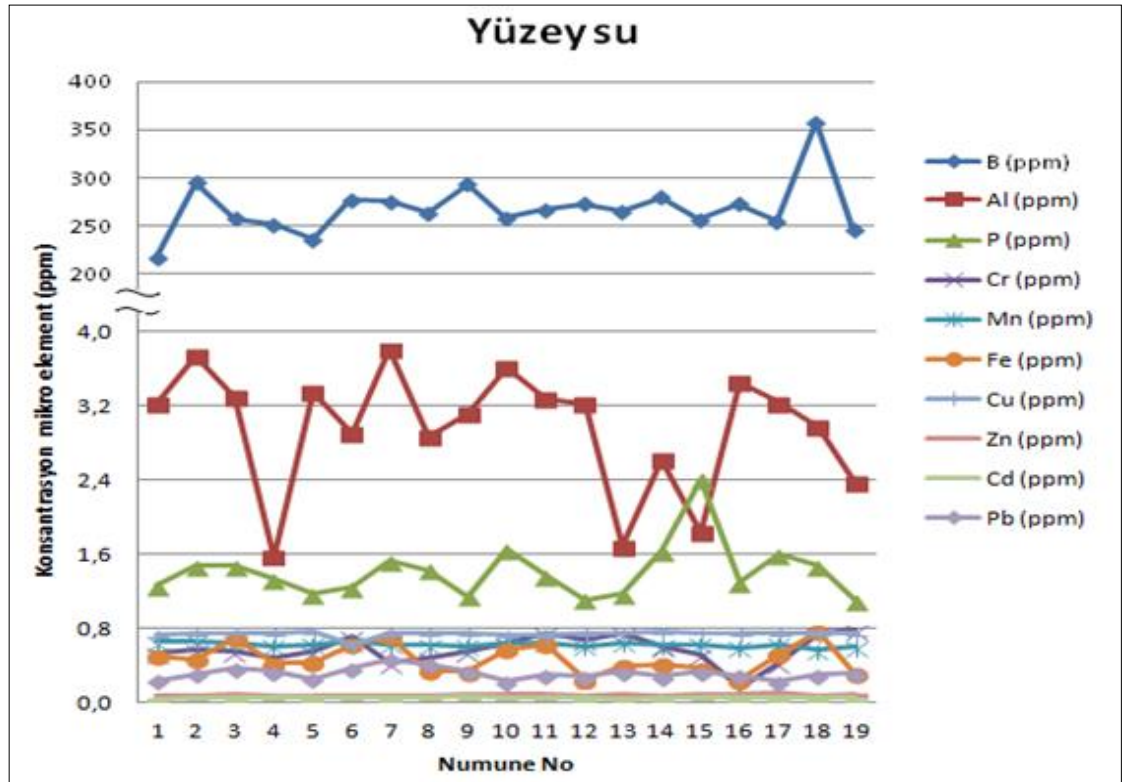


**Şekil 4.59.** Dip suyu numunelerindeki mikro element konsantrasyonu ile derinlik arasındaki ilişki grafiği

Yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonlarını gösteren grafikler ise makro elementler için Şekil 4.60'ta, mikro elementler için ise Şekil 4.61'de verildi.



Şekil 4.60. Yüzey suyu numunelerindeki makro element konsantrasyon grafiği



Şekil 4.61. Yüzey suyu numunelerindeki mikro element konsantrasyon grafiği

#### **4.2. EDXRF Tekniği İle Elde Edilen Sonuçlar**

Van Gölü'nden alınan sediment numunelerinin analizi EDXRF tekniği ile yapıldı ve tayin edilen elementlerin konsantrasyonları izelge 4.7 ve izelge 4.8'de verildi.

**Çizelge 4.7.** Sediment numunelerinin EDXRF tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları

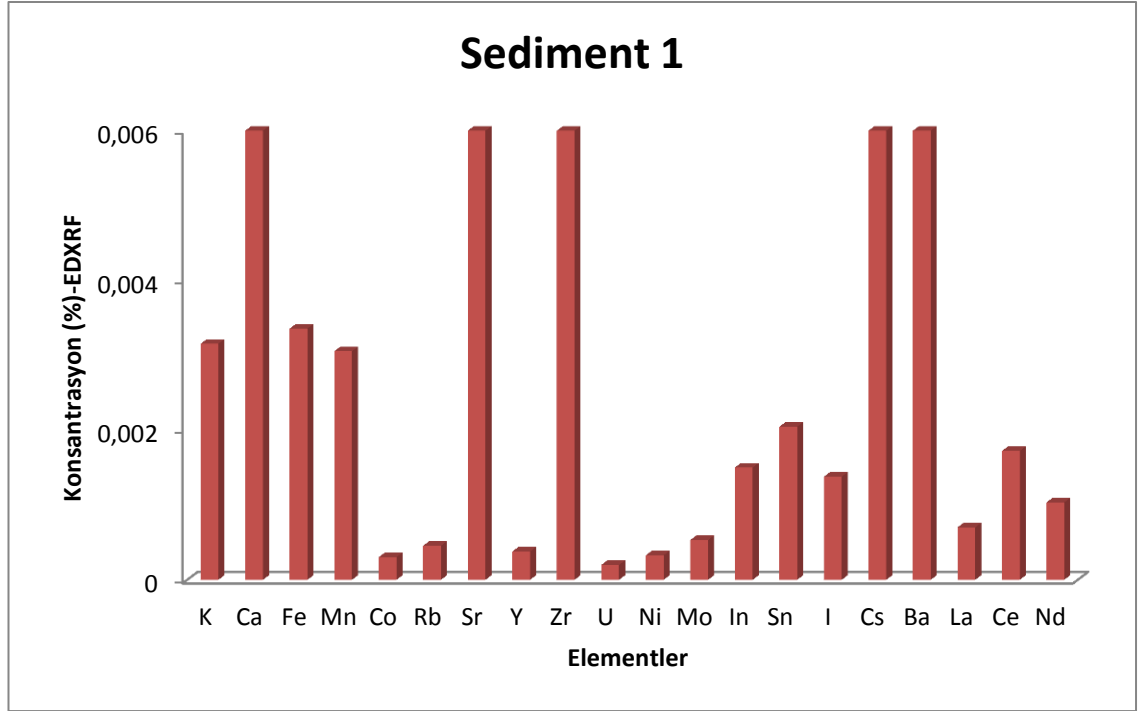
Sediment No	Derinlik (m)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mn (%)	Co (%)	Rb (%)	Sr (%)	Y (%)	Zr (%)	U (%)
1	15	0,0032	0,0251	0,0034	0,0031	0,0003	0,0005	0,0407	0,0004	0,0120	0,0002
2	18	0,0086	0,0218	0,0129	0,0117	0,0030	0,0018	0,0718	-	0,0765	0,0008
3	20	0,0014	0,0017	0,0041	0,0037	0,0008	0,0006	0,0229	-	0,0107	0,0003
4	25	0,0035	0,0041	0,0076	0,0070	0,0010	0,0004	0,0262	0,0006	0,0110	0,0002
5	28	0,0022	0,0026	0,0074	0,0067	0,0013	0,0005	0,0165	0,0004	0,0072	0,0002
6	30	0,0059	0,0069	0,0051	0,0046	0,0010	0,0006	0,0244	-	0,0087	0,0002
7	22	0,0015	0,0017	0,0160	0,0145	0,0028	0,0009	0,0119	0,0007	0,0073	0,0004
8	17	0,0006	0,0068	0,0052	0,0047	0,0004	0,0007	0,0047	0,0004	0,0037	0,0003
9	33	0,0006	0,0069	0,0140	0,0127	0,0025	0,0020	0,0050	0,0018	0,0158	0,0009
10	12	0,0075	0,0088	0,0096	0,0052	0,0098	0,0063	0,0440	0,0052	0,0542	0,0027
11	27	0,0020	0,0023	0,0188	0,0171	0,0151	0,0029	0,0155	0,0017	0,0163	0,0013
12	35	0,0053	0,0062	0,0035	0,0084	0,0042	0,0032	0,0382	0,0026	0,0291	0,0014
13	24	0,0032	0,0038	0,0051	0,0228	0,0042	0,0039	0,0216	0,0028	0,0299	0,0017
14	20	0,0013	0,0015	0,0088	0,0080	0,0015	0,0007	0,0079	0,0005	0,0056	0,0003
15	21	0,0022	0,0026	0,0126	0,0115	0,0021	0,0008	0,0119	0,0006	0,0076	0,0003
16	26	0,0055	0,0065	0,0132	0,0120	0,0058	0,0026	0,0289	-	0,0203	0,0012
17	23	0,0025	0,0029	0,0106	0,0096	0,0020	0,0011	0,0165	0,0165	0,0103	0,0005
18	14	0,0029	0,0034	0,0094	0,0085	0,0018	0,0007	0,0184	0,0005	0,0081	0,0003
19	16	0,0011	0,0013	0,0032	0,0296	0,0053	0,0008	0,0039	-	0,0076	0,0004
20	19	0,0025	0,0029	0,0155	0,0141	0,0025	0,0008	0,0178	0,0006	0,0101	0,0004



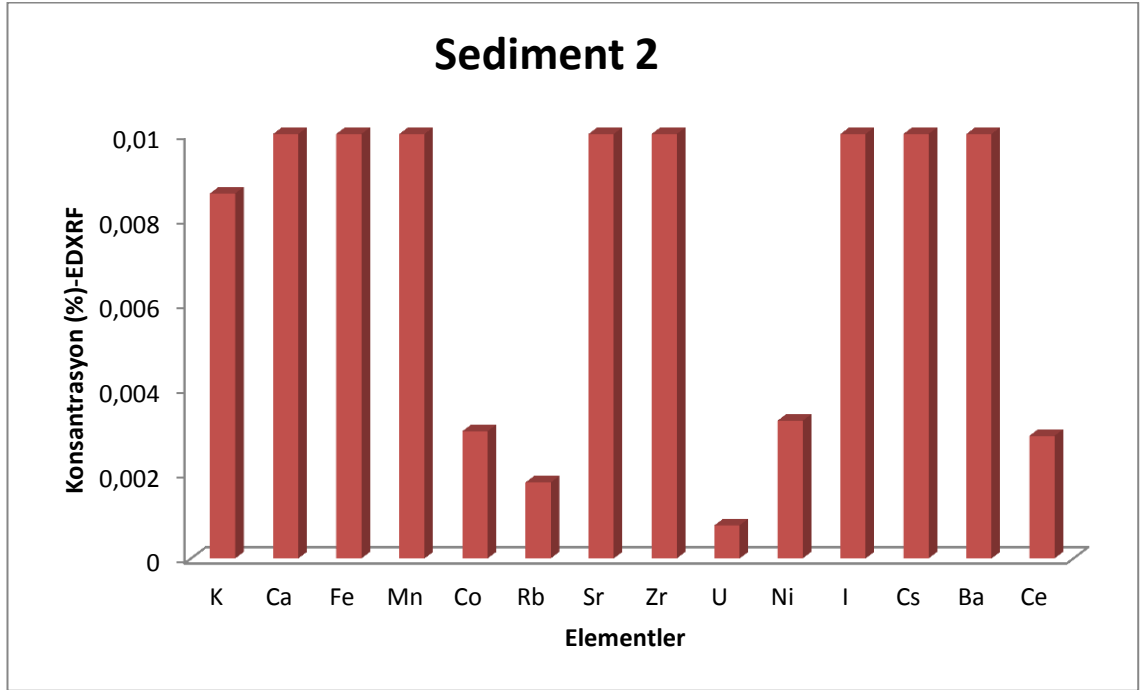
**Çizelge 4.8.** Sediment numunelerinin EDXRF tekniği ile tayin edilen element konsantrasyonları

Sediment No	Derinlik (m)	Ni (%)	Mo (%)	In (%)	Sn (%)	I (%)	Cs (%)	Ba (%)	La (%)	Ce (%)	Nd (%)
1	15	0,0003	0,0005	0,0015	0,0020	0,0014	0,0076	0,0121	0,0007	0,0017	0,0010
2	18	0,0032	-	-	-	0,0138	0,0167	0,0404	-	0,0029	-
3	20	0,0008	0,0009	0,0015	0,0013	0,0052	0,0092	0,0089	-	0,0016	0,0011
4	25	0,0010	0,0008	0,0014	-	0,0026	0,0079	0,0116	0,0006	0,0020	0,0018
5	28	0,0014	0,0006	0,0017	0,0020	0,0008	0,0064	0,0083	0,0006	0,0015	0,0006
6	30	0,0011	0,0008	0,0016	0,0014	0,0023	0,0066	0,0125	-	0,0023	0,0013
7	22	0,0030	0,0009	0,0019	0,0022	0,0016	0,0099	0,0173	0,0020	0,0030	0,0014
8	17	0,0004	0,0005	0,0011	0,0013	0,0014	0,0059	0,0107	0,0008	0,0018	0,0010
9	33	0,0027	0,0027	0,0017	0,0022	0,0014	0,0165	0,0316	0,0036	0,0087	0,0023
10	12	0,0106	0,0089	-	0,0058	0,0036	0,0427	0,0834	0,0079	0,0155	0,0074
11	27	0,0164	0,0038	0,0015	0,0022	0,0022	0,0166	0,0320	0,0022	0,0102	0,0030
12	35	0,0045	0,0039	-	0,0021	0,0281	0,0287	0,0297	0,0042	0,0107	0,0030
13	24	0,0046	0,0046	-	0,0022	0,0030	0,0290	0,0267	0,0038	0,0124	0,0036
14	20	0,0016	0,0007	0,0013	0,0017	0,0045	0,0066	0,0139	0,0012	0,0029	0,0012
15	21	0,0023	0,0009	0,0014	0,0015	0,0028	0,0094	0,0128	0,0014	0,0029	0,0010
16	26	0,0063	0,0030	-	0,0039	0,0021	0,0163	0,0291	0,0032	0,0067	0,0027
17	23	0,0022	0,0013	0,0011	0,0014	0,0020	0,0077	0,0144	0,0009	0,0027	0,0016
18	14	0,0019	0,0011	0,0016	0,0016	0,0025	0,0086	0,0149	0,0016	0,0034	0,0012
19	16	0,0057	-	0,0010	0,0019	-	0,0063	0,0092	0,0013	0,0034	0,0010
20	19	0,0027	0,0009	0,0016	0,0015	0,0024	0,0085	0,0166	0,0014	0,0033	-

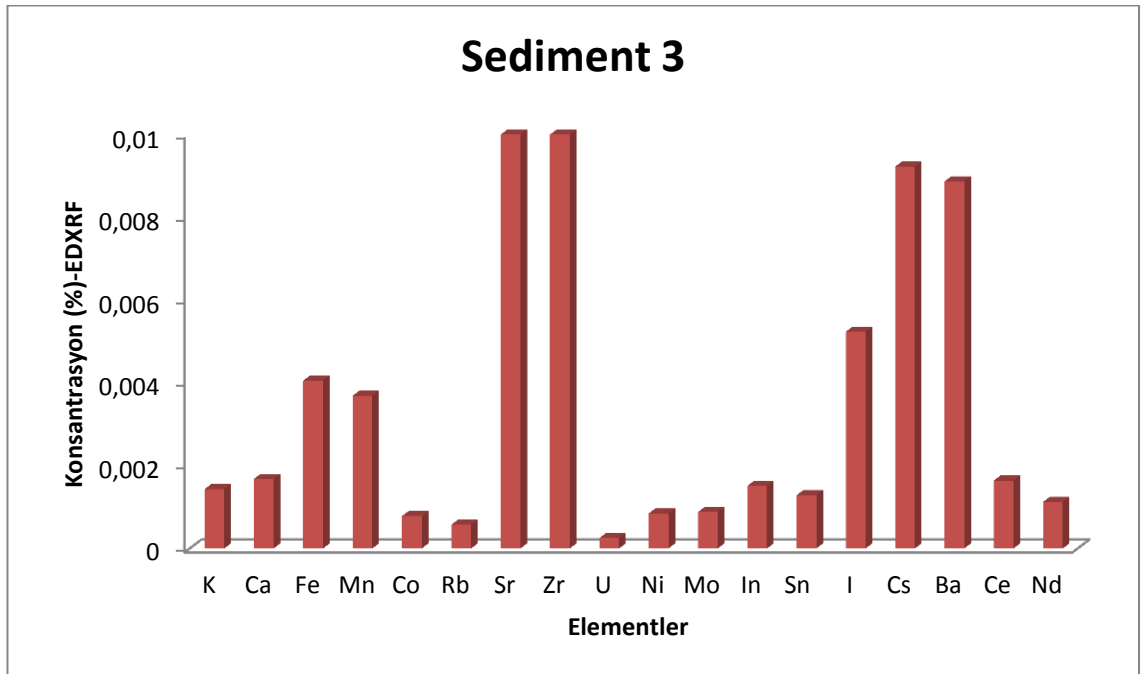
Sediment numunelerinde EDXRF tekniği ile tayin edilen elementlerin konsantrasyonlarına karşı Excel grafikleri çizildi ve çizilen grafikler aşağıda verildi.



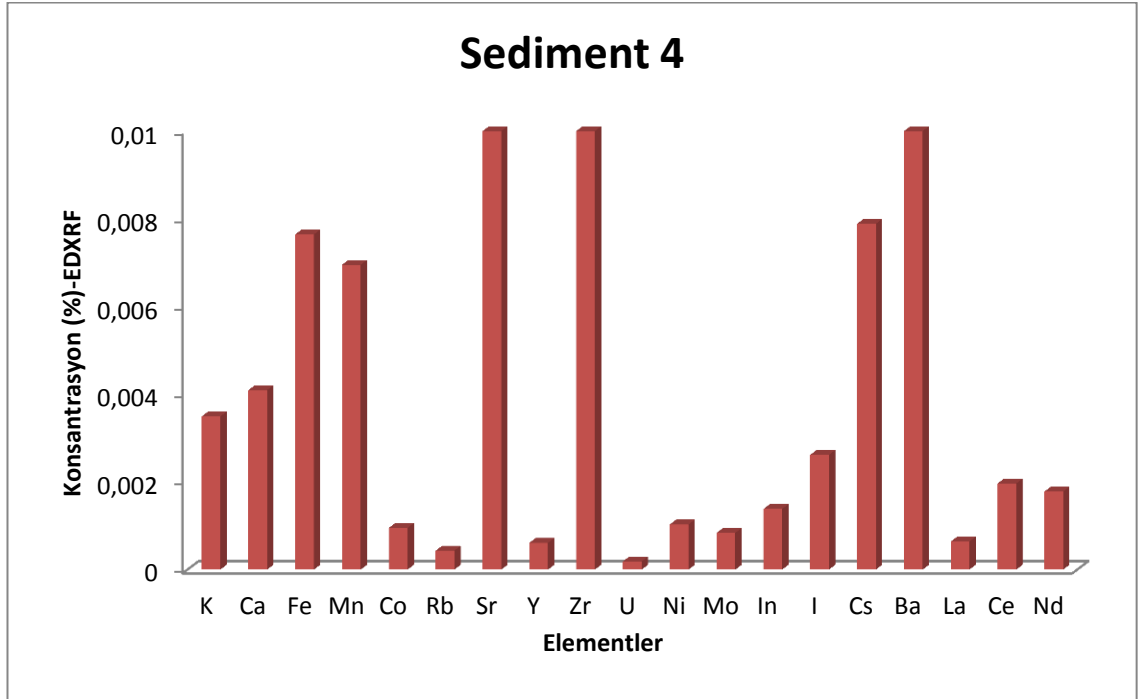
**şekil 4.62.** EDXRF tekniği ile 1 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



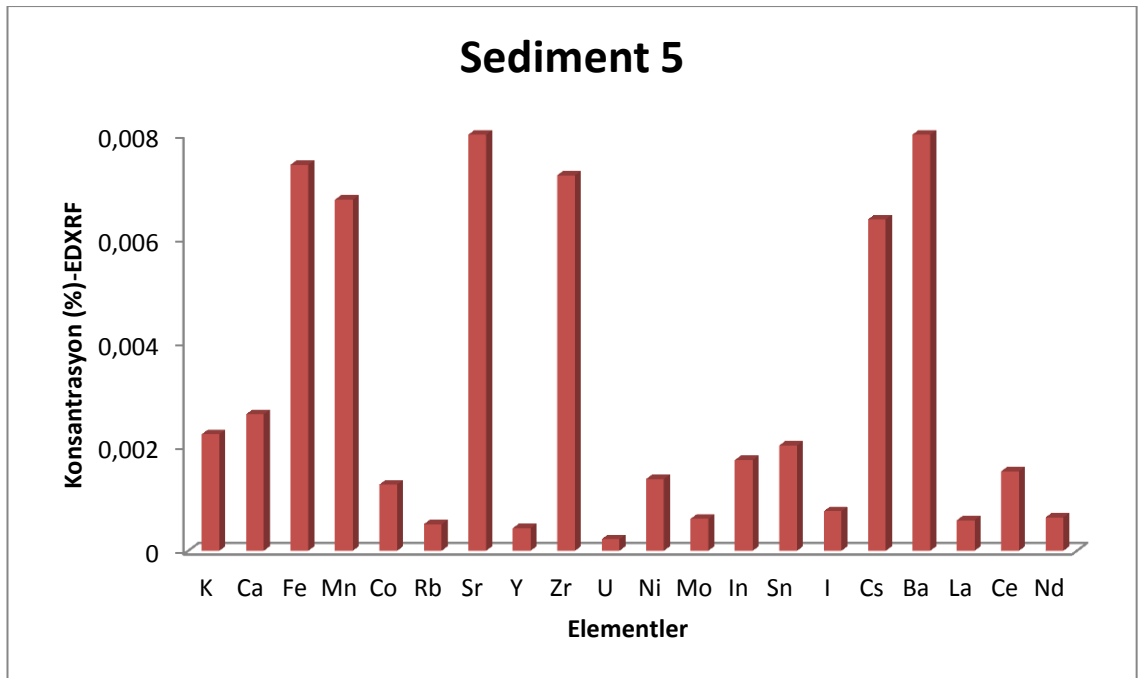
**Şekil 4.63.** EDXRF tekniği ile 2 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



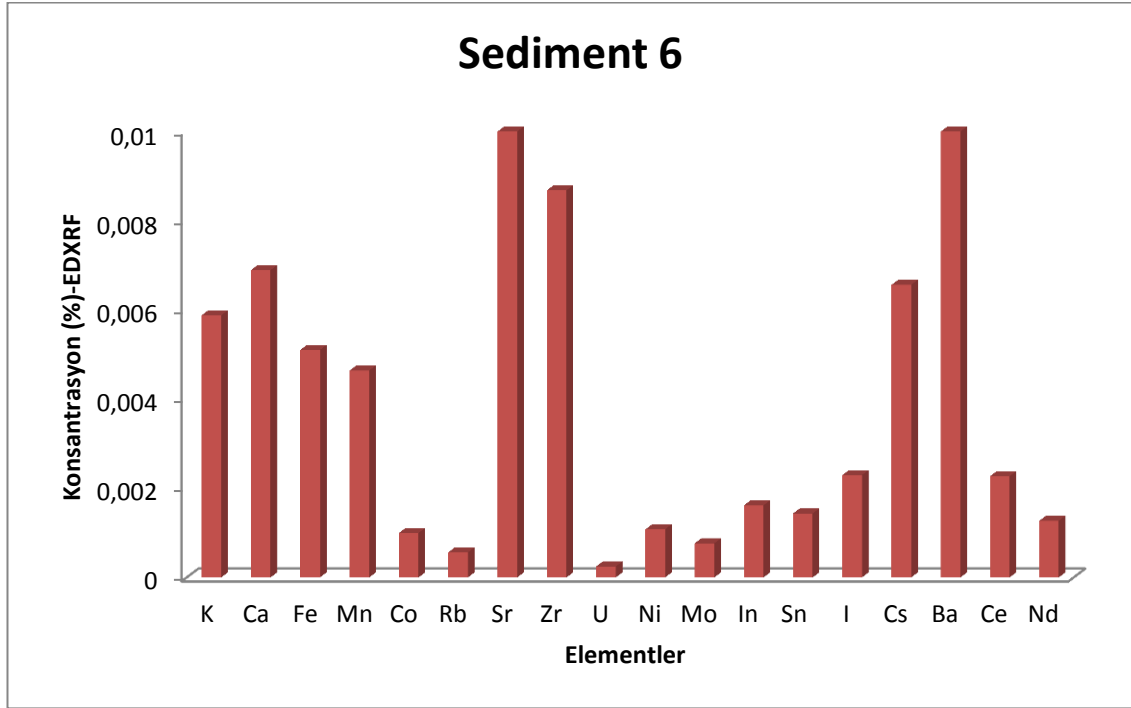
**Şekil 4.64.** EDXRF tekniği ile 3 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



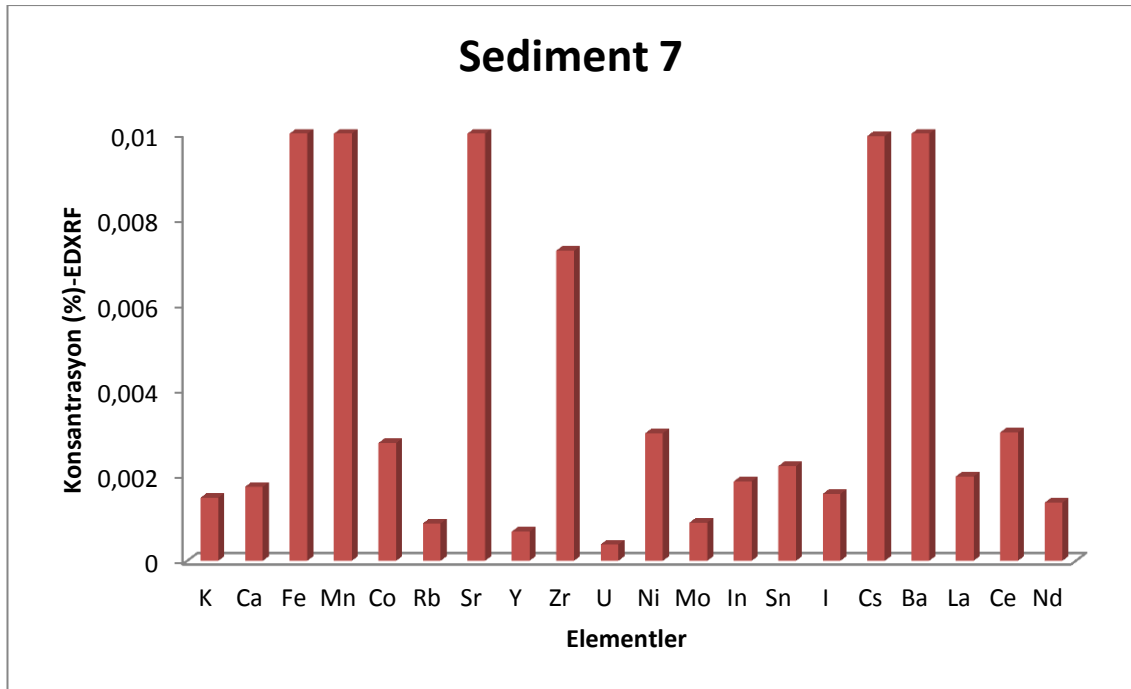
**Şekil 4.65.** EDXRF tekniği ile 4 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



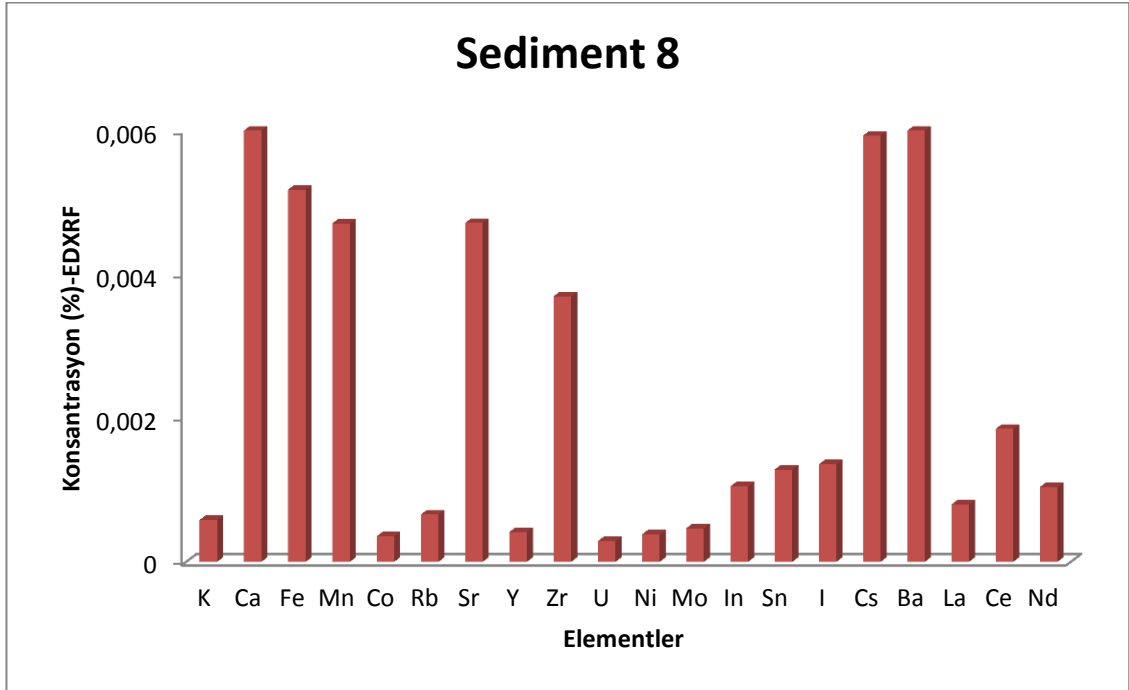
**Şekil 4.66.** EDXRF tekniği ile 5 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



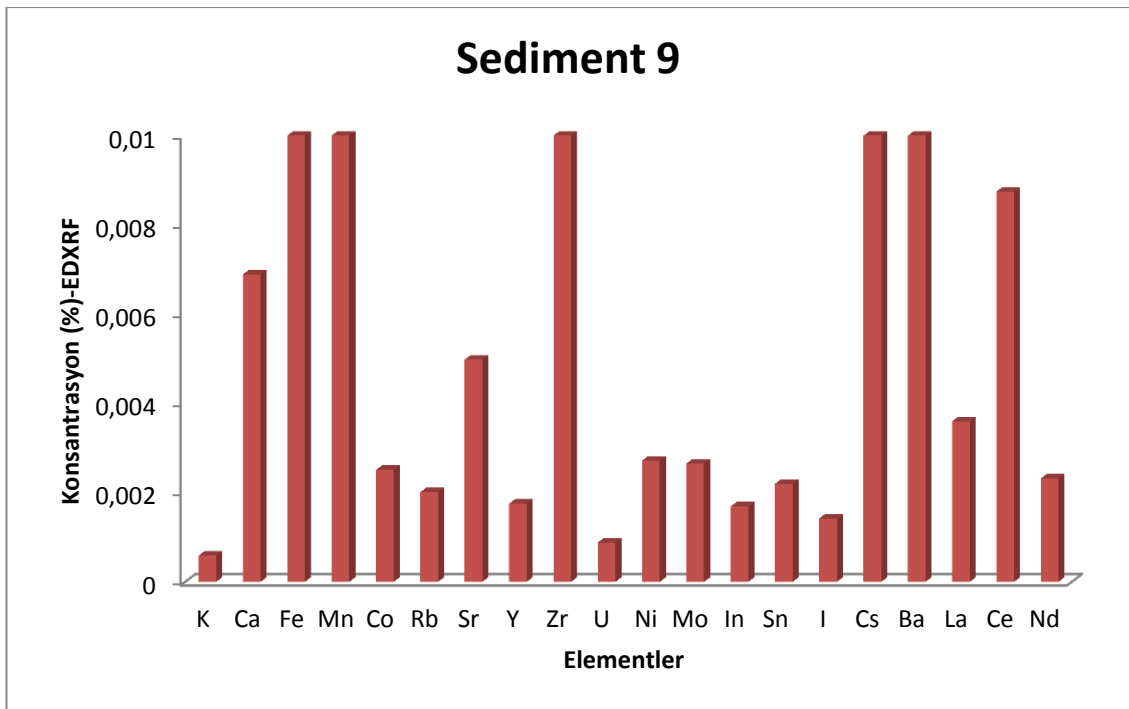
**Şekil 4.67.** EDXRF tekniği ile 6 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



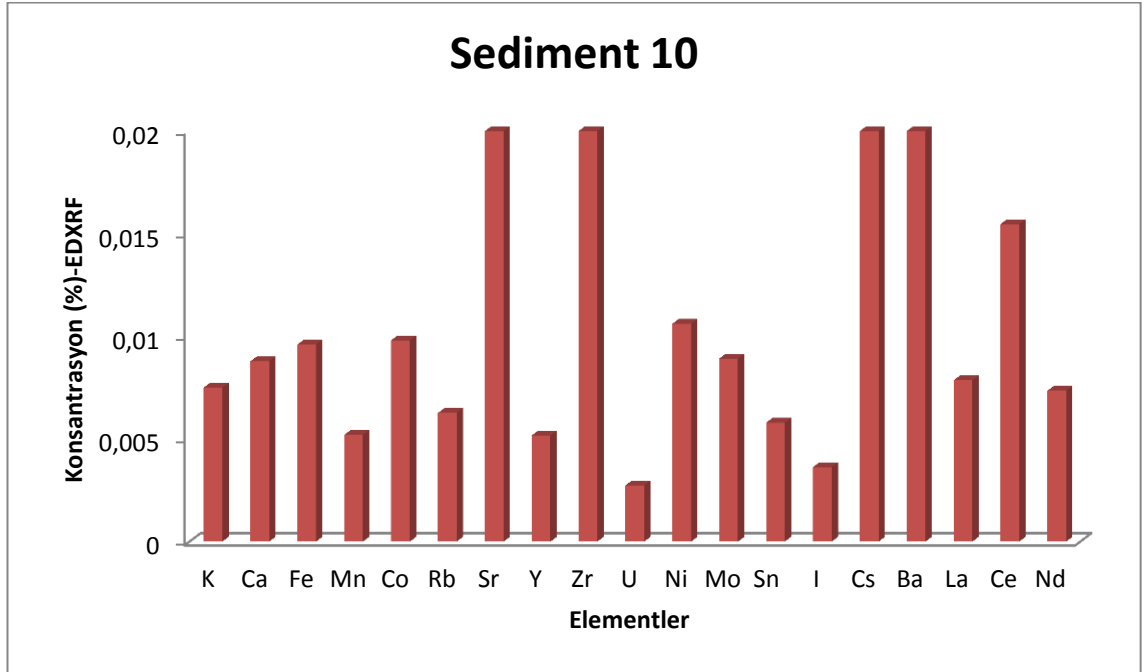
**Şekil 4.68.** EDXRF tekniği ile 7 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



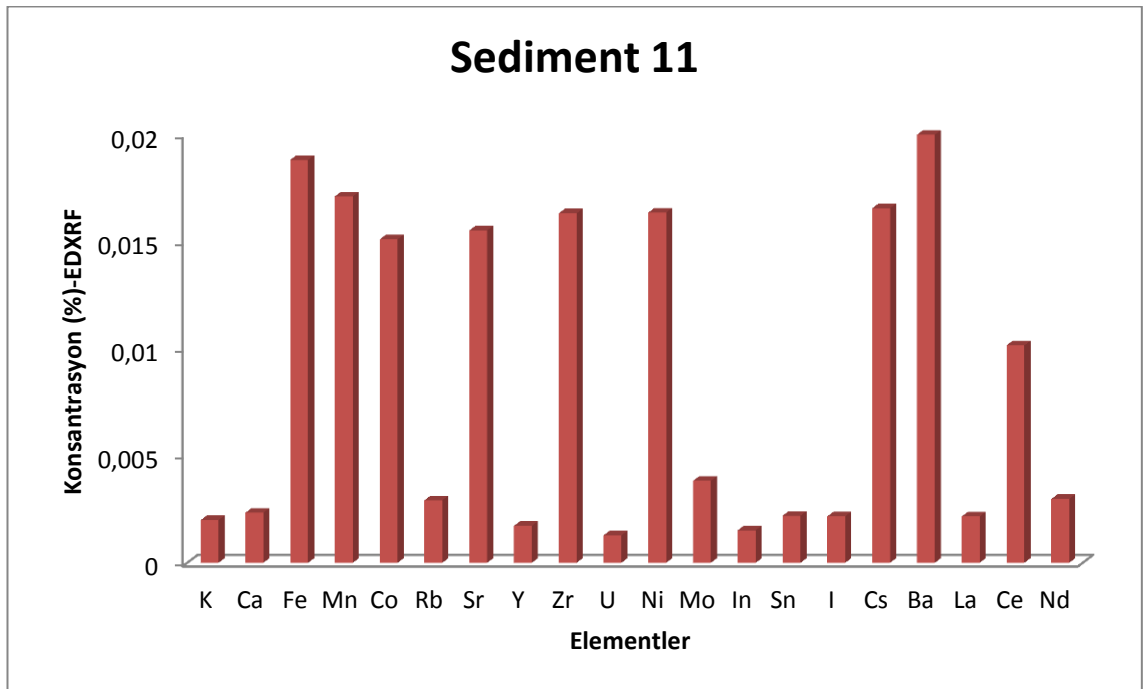
**Şekil 4.69.** EDXRF tekniği ile 8 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



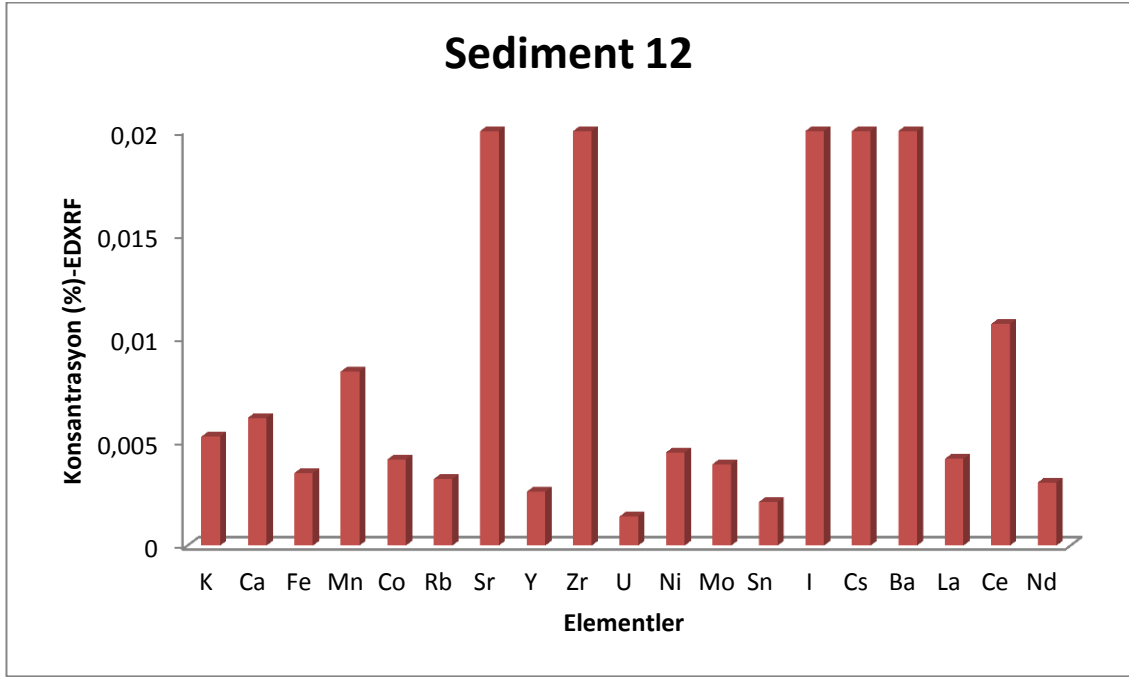
**Şekil 4.70.** EDXRF tekniği ile 9 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



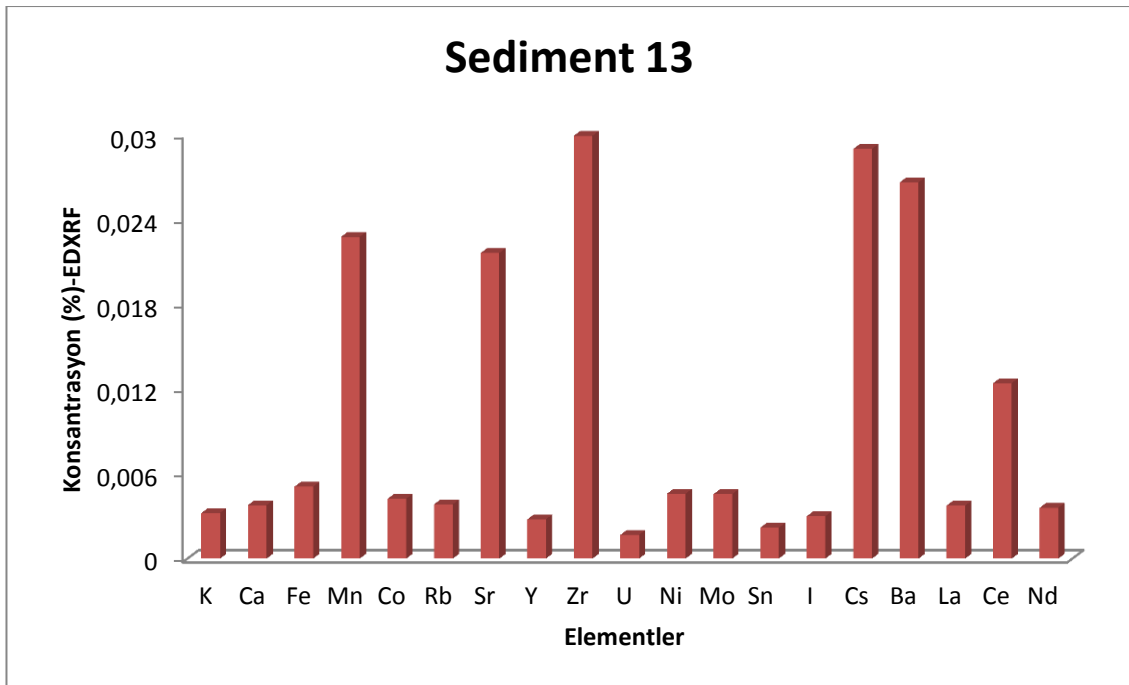
**Şekil 4.71.** EDXRF tekniği ile 10 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



**Şekil 4.72.** EDXRF tekniği ile 11 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

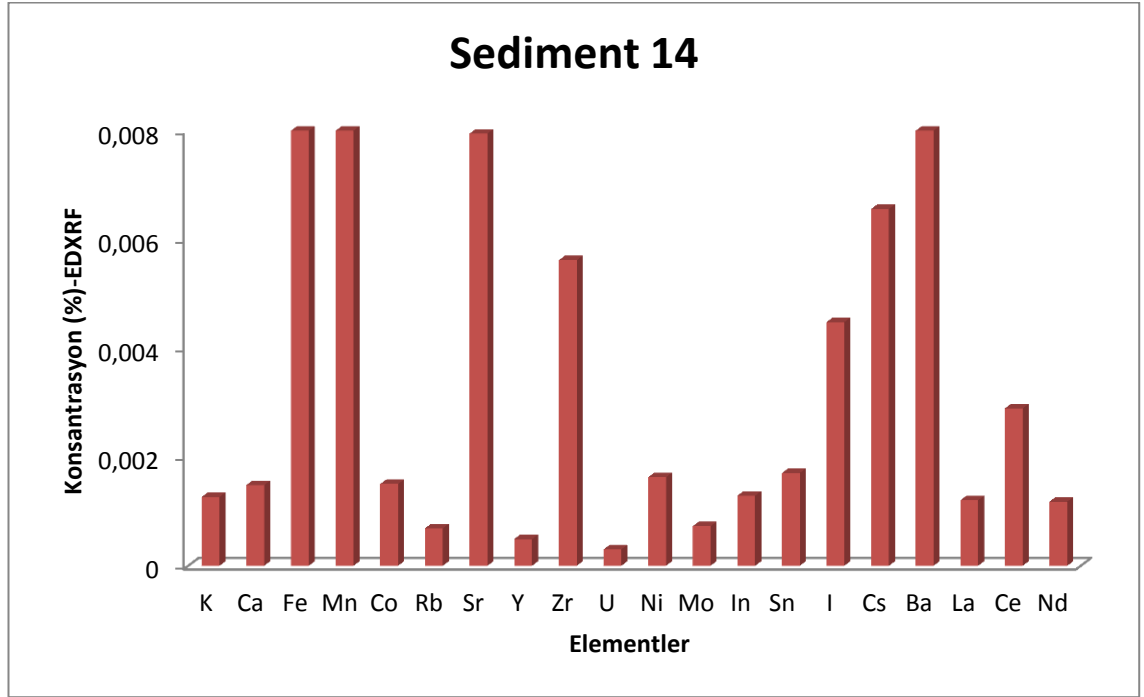


**Şekil 4.73.** EDXRF tekniği ile 12 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

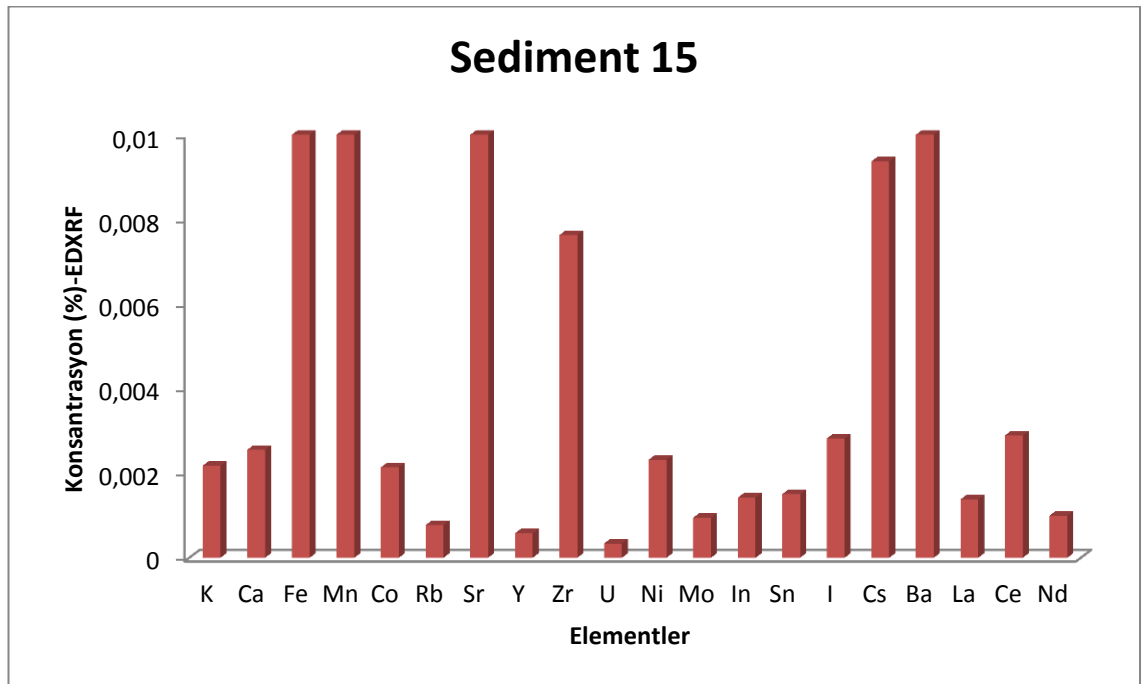


**Şekil 4.74.** EDXRF tekniği ile 13 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

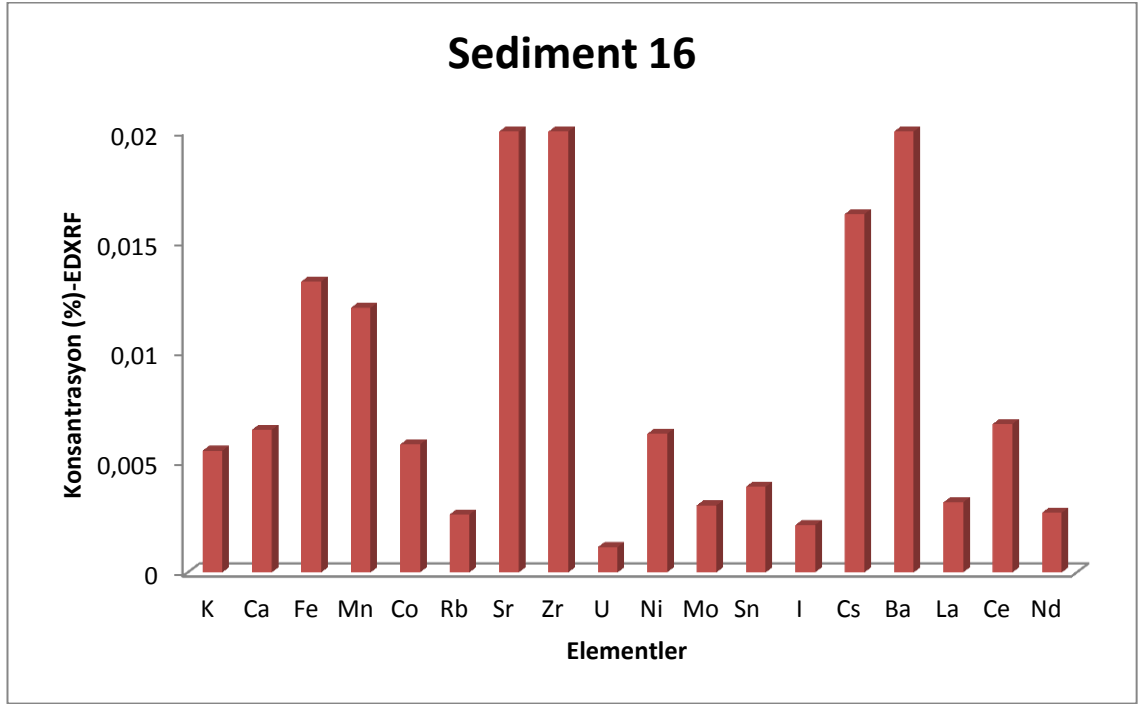




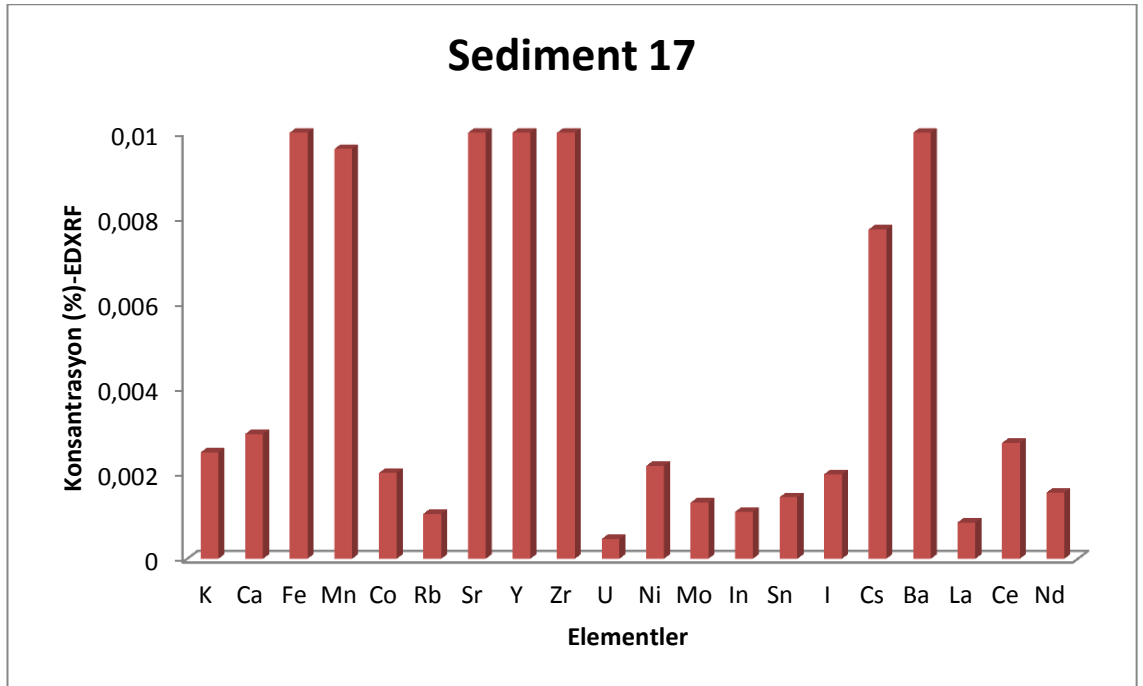
Şekil 4.75. EDXRF tekniği ile 14 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



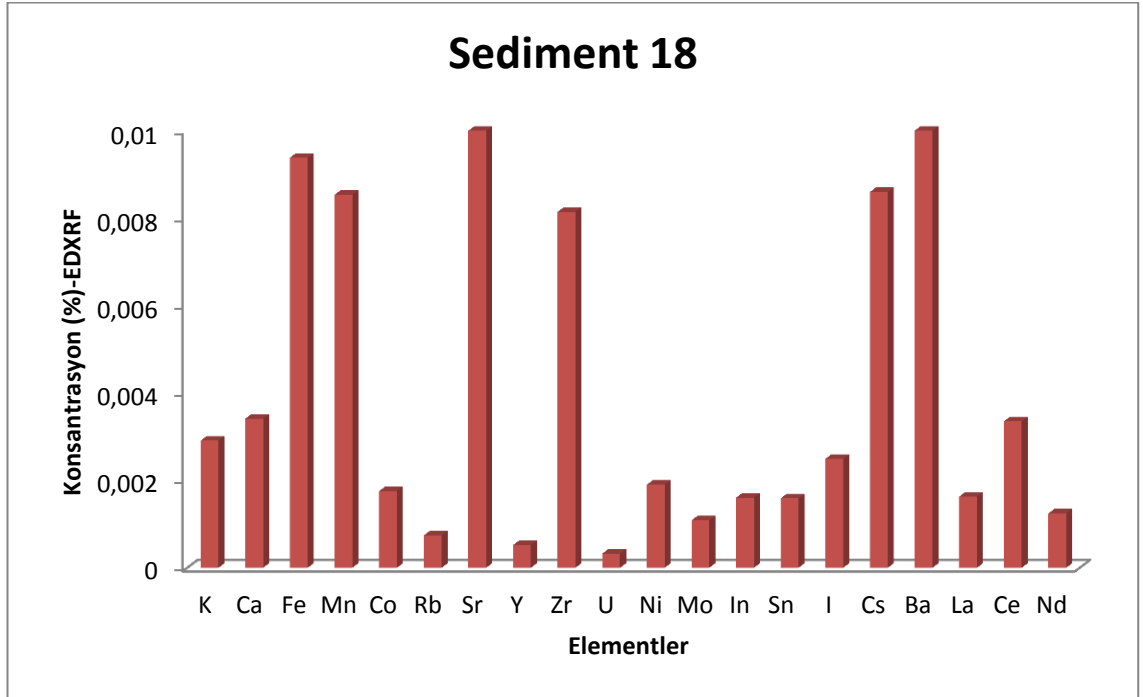
Şekil 4.76. EDXRF tekniği ile 15 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



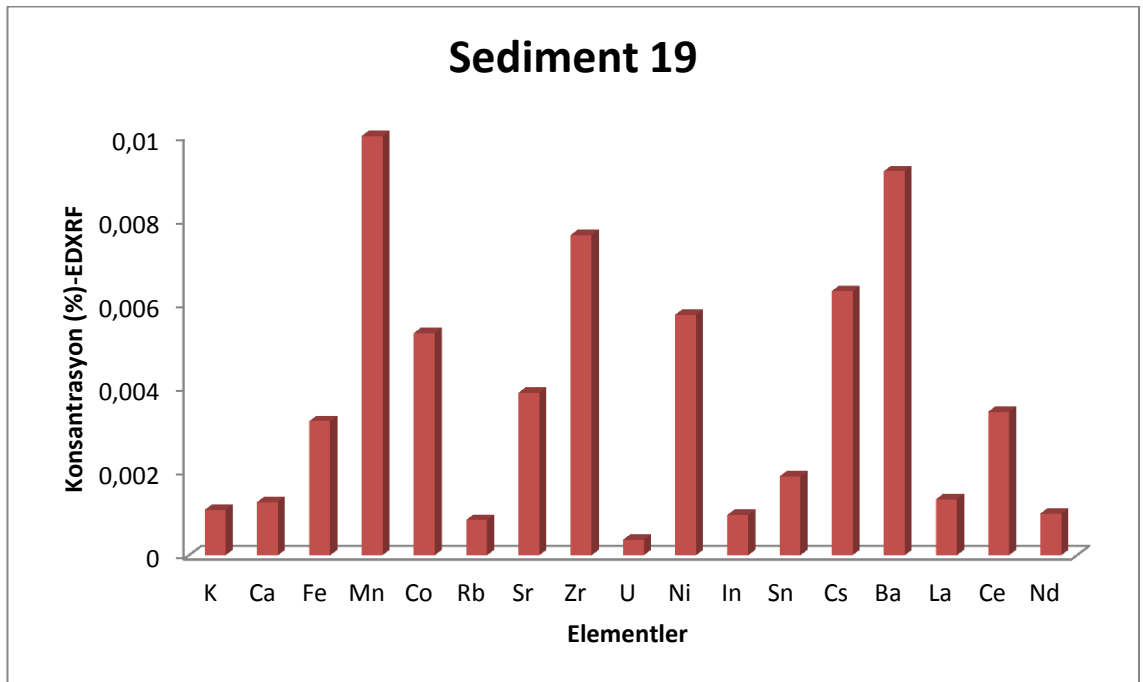
**Şekil 4.77.** EDXRF tekniği ile 16 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



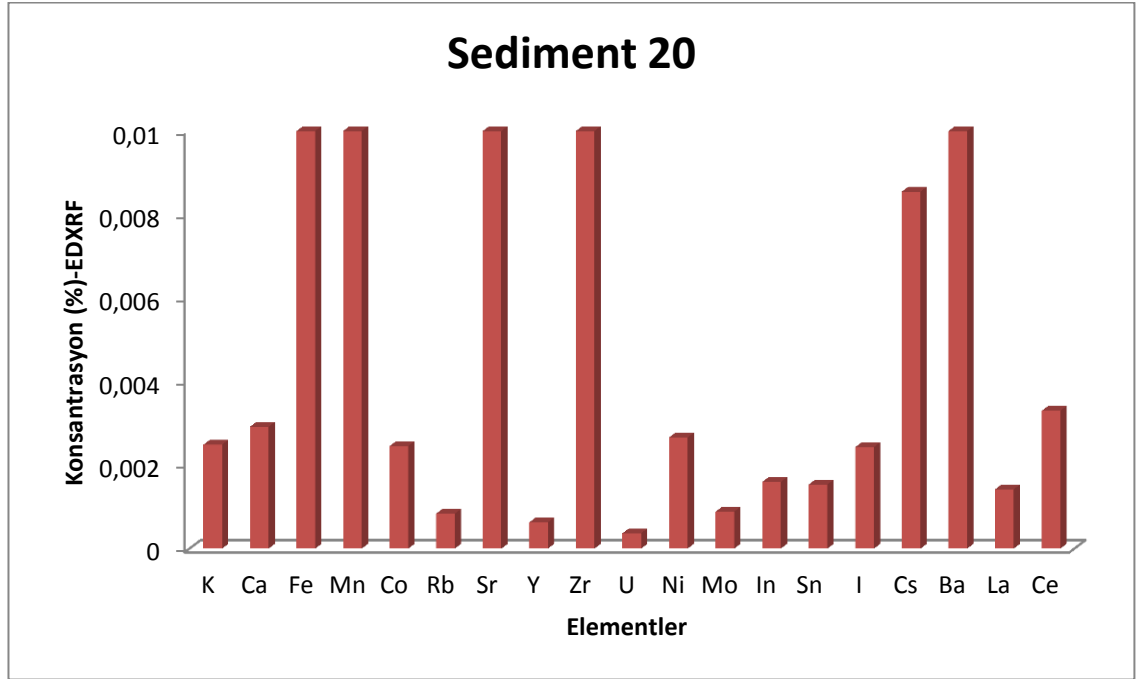
**Şekil 4.78.** EDXRF tekniği ile 17 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



**Şekil 4.79.** EDXRF tekniği ile 18 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



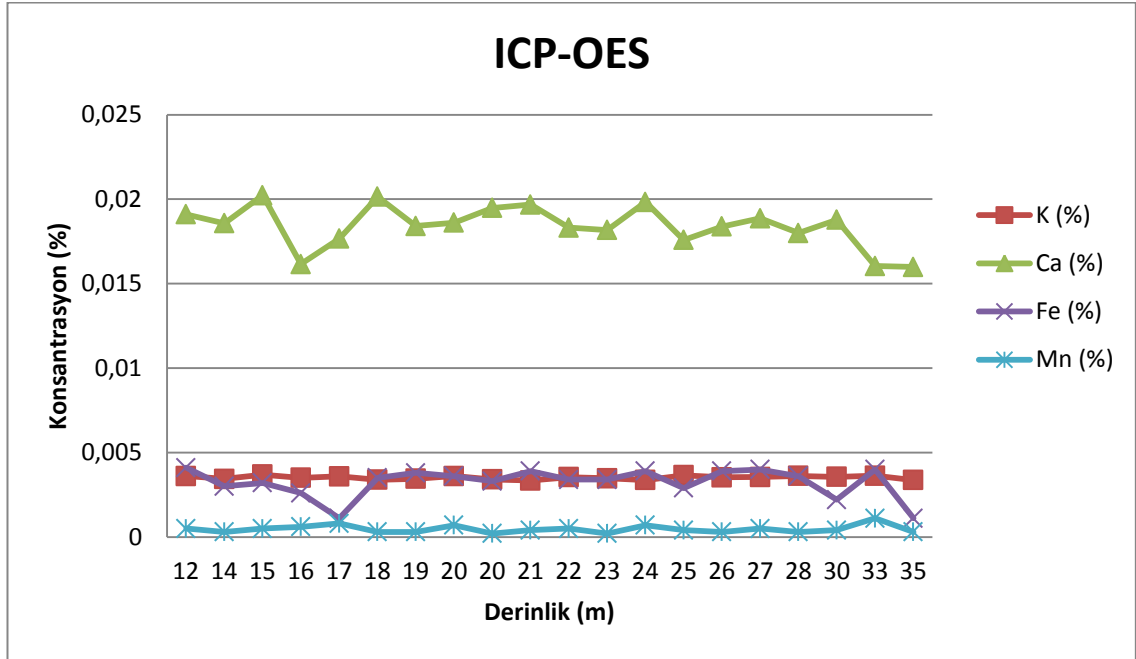
**Şekil 4.80.** EDXRF tekniği ile 19 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği



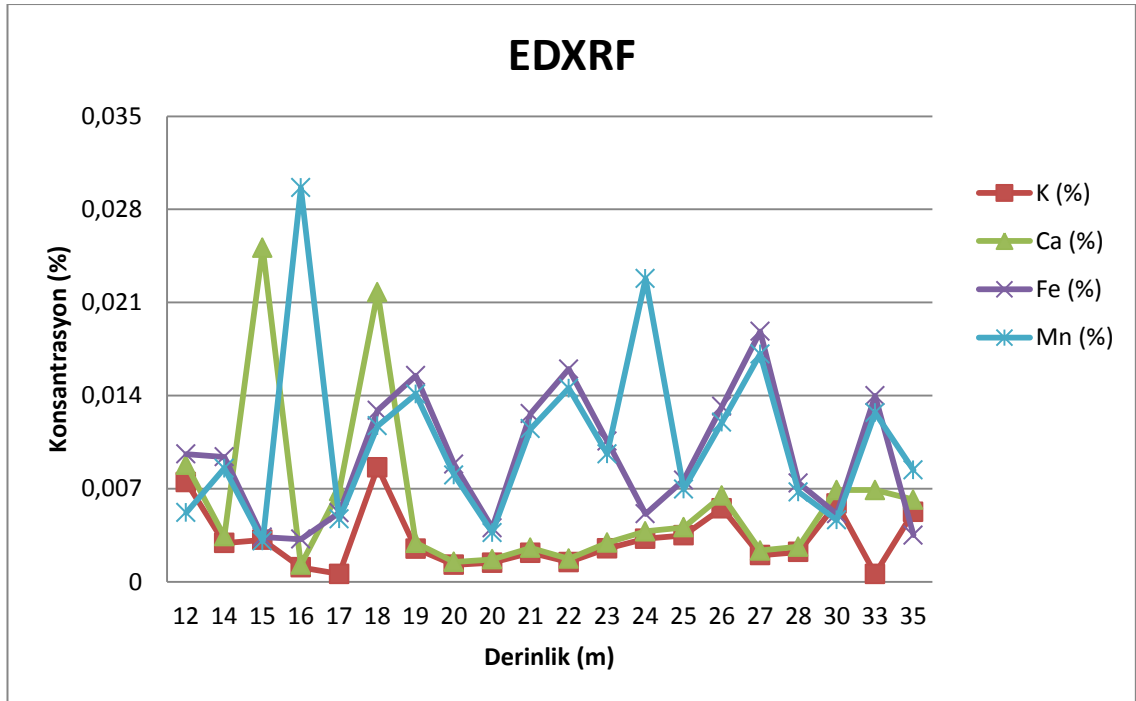
**Şekil 4.81.** EDXRF tekniği ile 20 numaralı sedimentte tayin edilen elementlerin konsantrasyon grafiği

### 4.3. ICP-OES ve EDXRF Teknikleri İle Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Sediment numuneleri hem ICP-OES hem de EDXRF spektrometrelerinde analiz edildi. Analiz sonucunda her iki cihazda da K, Ca, Fe ve Mn elementleri tayin edildi. Tayin edilen bu elementlerin derinliğe bağlı olarak grafikleri çizildi. ICP-OES ve EDXRF teknikleri ile sedimentlerde tayin edilen K, Ca, Fe ve Mn elementlerinin derinliğe bağlı grafiği sırasıyla Şekil 4.82’de ve Şekil 4.83’te verildi.



**Şekil 4.82.** ICP-OES tekniği ile sedimentlerde tayin edilen elementlerin derinliğe bağlı grafiği



**Şekil 4.83.** EDXRF tekniği ile sedimentlerde tayin edilen elementlerin derinliğe bağlı grafiği

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Çevre kirliliği gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde son yıllarda büyük bir problem haline gelmiştir. İnsan ve hayvan sağlığını tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmekte ve bu sorunlar her geçen gün gittikçe büyüyen boyutlarda karşımıza çıkmaktadır. Özellikle de sucul habitatların gittikçe kirlenmesi ve tükenmesi ekonomik, ekolojik ve sosyolojik bakımdan ciddi sorunların çıkmasına neden olmaktadır. Bunlar genel olarak, besin maddesi üretiminin azalması, sucul ekosistemlerde ekolojik dengenin bozulması ve hastalıkların artması şeklinde sıralanabilmektedir. Su kirliliği; kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir. Doğal dengeyi bozan kirletici unsurlar; organik maddeler, ağır metaller, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddelerdir.

Sucul sistemlerde eser elementler su, canlılar ve sediment arasında sürekli bir döngü sergilemektedir. Sucul sistemlerin temel bir bileşeni olarak sediment, çoğu sucul organizma için yaşam alanı oluşturduğu gibi beslenme, yumurta bırakma, yetiştirme alanı olarak da rol oynamaktadır. Sucul sistemlerde insan kaynaklı kimyasallar, atık maddeler, organik ve inorganik bileşikler sedimentte birikme özelliğindedirler ve sediment kirleticiler için depo olarak görev yapmaktadır. Sediment tabakası kirleticiler için bir rezervuardır. Dayanıklılık gösteren inorganik ve organik kirleticiler sedimentte birikebilir ve uzun yıllar birikim sonucu, akuatik organizmalar ve insan sağlığı için toksik etkiye sebep olabilir. Sediment kalitesinin korunması akuatik yaşam, insan yaşamı ve ekolojik dengenin korunması ile birlikte, su kütlelerinin biyolojik olarak korunması ve tekrar iyileştirilmesi için de önemlidir.

Bu çalışmada Van Gölü'nün su ve sedimentindeki elementler ICP-OES ve EDXRF teknikleri ile analiz edildi. Gölde belirlenen 20 örnekleme noktasından (örnekleme

noktası seçilirken bölgeyi en iyi şekilde temsil edecek yerlerde olmasına dikkat edildi) toplamda 54 numune (20 sediment, 19 yüzey suyu ve 15 dip suyu) alındı ve konsantrasyonları belirlendi.

### 5.1. ICP-OES Tekniği İle Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Sediment, dip suyu ve yüzey suyu numunelerinin ICP-OES tekniği ile elementel analizi yapıldı. Elementel analiz yaptığımız ICP-OES cihazı Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn, Al, B, Ba, Cd, Cr, Mo, Ni, P, Pb, S ve Se olmak üzere toplam 19 element analizi yapabilmektedir. Bu çalışmada yapılan analizde tüm numunelerde Ca, B, Na, K, Mg, Fe, P, Mn, Zn, Cr, Pb, Cu, Al ve Cd olmak üzere toplam 14 element tayin edilebildi, ancak Ba, Mo, Ni, S ve Se olmak üzere 5 element tayin edilemedi. 5 elementin tayin edilememesinin sebebi ise, analizi yapılan numunelerin ICP-OES cihazının dedeksiyon limitinin altında ya da üstünde kalmış olmasıdır. Numunelerin analizi sonucunda sedimentlerde tayin edilen elementlerin konsantrasyonları Ca>B>Na>K>Mg>Fe>P>Mn>Zn>Cr>Pb>Cu>Al>Cd sırasıyla bir azalmaya sahipken, su numunelerinde tayin edilen elementlerin konsantrasyonları ise B>Mg>Na>K>Al>P>Ca>Cr>Mn>Cu>Fe>Pb>Zn>Cd şeklinde bir azalmaya sahiptir. Sediment numunelerinde en fazla konsantrasyon Ca elementinde daha sonra ise B elementinde gözlemlendi. Su numunelerinin tümünde ise en fazla konsantrasyon B elementinde gözlemlendi.

Van Gölü ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Ancak literatürde bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendi ve B elementinin varlığına rastlanmadı. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar ise, B elementinin yüksek konsantrasyonda varlığını gösteriyor. Bor elementinin varlığı, göldeki volkanik kayaların yaygınlığından kaynaklanır. Van Gölü ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu ağır metallerin belirlenmesi üzerinedir. Türkoğlu (2008), Van Gölü'nün su ve sediment örneklerinde Cu, Zn, Cd ve Pb olmak üzere dört ağır metal düzeyine bakmıştır ve her iki örnek türünde de Cu ve Zn metallerinin diğer iki metale göre daha fazla bulunduğu

sonucuna varmıştır. Sadece bu dört ağır metali göz önüne alırsak bizim çalışmamızdaki sonuçlarla da uyum içerisindedir diyebiliriz.

Sediment ve dip suyu numunelerindeki element konsantrasyonları ile numunelerin alındıkları derinlik arasında ilişki olup olmadığına bakmak için SPSS 20 programı ile istatistiksel analiz yapıldı ve bunun için Pearson Correlation testi uygulandı. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda sedimentteki Ca ve Pb elementlerinin konsantrasyonları ile derinlik arasında istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edildi ( $p < 0.05$ ). Dip suyunda ise sadece Ca elementinin konsantrasyonu ile derinlik arasında istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edildi ( $p < 0.05$ ). İstatistiksel analiz sonuçlarına göre, element konsantrasyonu ile derinlik arasında genel olarak bir ilişki olmadığını söyleyebiliriz. Yani numunedeki element konsantrasyonu alındığı derinliğe bağlı değildir.

## 5.2. EDXRF Tekniği İle Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Sediment numunelerinin EDXRF tekniği ile elementel analizi yapıldı. Elementel analiz sonucunda tayin edilen elementler K, Ca, Fe, MN, Co, Rb, Sr, Y, Zr, U, Ni, Mo, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Ce ve Nd'dur. EDXRF tekniğinde Si(Li) dedektörün dedektör veriminden dolayı Mg, Na, Al, P ve B elementleri gözlenemedi. Bu elementlerin K X-ışını enerjileri çok düşük olduğundan EDXRF sisteminde gözlenmesi oldukça güçtür.

Van Gölü üzerine yapılan çalışmaların diğer büyük bölümü ise radyoaktivite üzerinedir. Pişkin (2009), Van Gölü sedimentlerinde Cs-137 ve doğal radyonüklitlerin profil dağılımına bakmış ve incelediği istasyonların tamamı için sedimentlerdeki <sup>137</sup>Cs aktivitesinin 0,7-128 Bqkg<sup>-1</sup> aralığında değiştiğini gözlemlemiştir. Van Gölü'nde Uranyumun varlığına ilk kez Yaman *et al.* (2011) varmışlardır. Van ve Hazar göllerinin farklı bölgelerinde U, V, Mo ve Zr elementlerinin yayılma çalışmasını yapmışlardır. 2008-2009 yıllarında başladıkları çalışmalarında 51 yerden su örnekleri toplamışlardır. Van Gölü suyunda yaklaşık 50.000 ton Uranyum olduğu sonucuna varmışlardır. Daha sonra Zorer and Şahan (2011) Van Gölü'nün yüzeyinden aldıkları 18 su örneğinde radyoaktivite seviyelerini ve <sup>238</sup>U in konsantrasyonunu ölçmüşlerdir. Elde ettikleri



sonuçlar  $^{238}\text{U}$  in konsantrasyonunun Uranyum için verilen resmi değerlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Van Gölü'nden aldığımız sediment numunelerinde U elementi tayin edildi. Ancak lm sonuçlarımıza göre U elementinin konsantrasyonu çok yüksek değildir.

Genel olarak izelge 4.7 ve 4.8'e baktığımızda EDXRF tekniği ile tayin edilen elementlerde en fazla Sr konsantrasyonu ve en az ise U konsantrasyonu görülmektedir.

### **5.3. Sonuçların Karşılaştırılması**

Sediment numunelerinin analizi ICP-OES ve EDXRF tekniklerinin her ikisi ile su numunelerinin analizi ise sadece ICP-OES tekniği ile yapıldı. Karşılaştırma yapacak olursak, sediment numunelerinde her iki teknikte tayin edilen ortak elementler; K, Ca, Fe ve Mn'dır. ICP-OES tekniği ile yapılan analiz sonucunda ortak olan bu dört elementler sırasıyla  $\text{Ca} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Mn}$  şeklinde azalma gösterirken ve EDXRF tekniği ile yapılan analiz sonucunda ise bu dört element  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{K}$  şeklinde azalma göstermektedir (şekil 4.81 ve şekil 4.82). Sonuçları karşılaştırdığımızda %4,9-%8,2 aralığında değişen farklar görülmektedir. Gözlenen farklar ise yapılan ölçümlerdeki rastgele ve sistematik hatalardan kaynaklanmaktadır ve bu farklar çok küçük olduğundan, sonuçların uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

**KAYNAKLAR**

- Arcasoy A., 2002. Çinko ve çinko eksikliği, Ankara Talasemi Derneği Yayınları 2. Baskı, 1-23.
- Avila-Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G., Barceló-Quintal I. and Díaz-Delgado C., 1999. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir, *The Science of the Total Environment*, 234, 185-196.
- Babula P., Adam V., Opatrilova R., Zehnalek J., Havel L. and Kizek R., 2008. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environ Chem Lett.*, 6: 189–213.
- Barceloux D.G., 1999. Copper, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37: 217-237.
- Barreto S.R.G., Nozaki J., De Oliveira E., Do Nascimento Filho V.F., Aragão P.H.A., Scarminio I.S. and Barreto W.J., 2004. Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCI and Tessie extraction methods, *Talanta*, 64, 345-354.
- Belzile N., Chen Y.W., Gunn J.M. and Dixit S.S., 2004. Sediment tarce metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence, *Environmental Pollution*, 130, 239-248.
- Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S. and Baffi C., 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Analytica Chimica Acta*, 424, 289–296.
- Bradl H. B., 2005. Heavy metals in the environment, Elsevier Academic Press First Edition, Netherlands.
- Burdige D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments, *Earth-Sci Rev.*, 35: 249-284.
- Burger J., 2008. Assessment and management of risk to wildlife from cadmium *Science of the Total Environment*, 389: 37-45.
- Campbell P.G.C. and Tessier A., 1996. Ecotoxicology of metals in aquatic environments: Geochemical aspects. In: *Ecotoxicology: A hierarchical treatment*, M.C. Newman and C.H. Jagoe, eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Castro-González M.I. and Méndez-Armenta M., 2008. Heavy metals: Implications associated to fish consumption *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26: 263–271.
- Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S., Gutiérrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzmán J.C. and Moreno-Sánchez R., 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiol. Rev.*, 25: 335–347.
- Çakir C., Budak G., Karabulut A. and Şahin Y., 2003. Analysis of trace elements in different three region coals in Erzurum (Turkey): a study using EDXRF, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 76, 101-106.
- Çevik U., Ergen E., Budak G., Karabulut A., Tıraşoğlu E., Apaydin G. and Kopya A.I., 2003. Elemental analysis of Akçaabat tobacco and its ash by EDXRF spectrometry, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 78, 409-415.

- Daş Ö.B., 2013. ICP-OES kullanılarak bitkilerdeki makro ve mikro elementlerin birlikte tayininde çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Dökmeci İ., 2001. Toksikoloji, zehirlenmelerde tanı ve tedavi, Nobel Tıp Kitabevleri, 3. baskı, İstanbul, s. 361.
- Gauglitz G. and Vo-Dinh T.; 2003. Handbook of Spectroscopy. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., 365-366, Weinheim.
- Gündüz T., 2002. İnrümentel Analiz, 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 533-619.
- Hadring J.P. and Whitton B.A., 1978. Zinc, cadmium and lead in water sediments and submerged plants of the derwent resorvoir, Northern England, Water Research 12: 307-316.
- Haga Y., Clyne N., Hatroi N., Hoffman-Bang C., Pehrsson S.K. and Ryden L., 1996. Impaired myocardial function following chronic cobalt exposure in an isolated rat heart model. Trace Elem Electrolytes, 13 (2): 69–74.
- Handy R.D., 1994. Intermittent exposure to aquatic pollutants: assessment toxicity and sublethal responses in fish and invertebrates. Comp. Biochem. Physiol., 107-184.
- Houston M.C., 2007. The role of mercury and cadmium heavy metals in vascular disease, hypertension, coronary heart disease, and myocardial infraction. Altern. Ther. Health Med., 13: 128–133.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1984. Trace elements in soils and plants, CRC Press Inc, Florida, 154-163.
- Karadede H. and Ünlü E., 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey, Chemosphere, 41, 1371-1376.
- Katz S.A. and Salem H., 1994. The biological and environmental chemistry of chromium, VCH Publishers, New York.
- Kır İ. ve Tumantozlu H., 2012. Karacaören-II Baraj Gölü'ndeki su, sediment ve sazan (*Cyprinus carpio*) örneklerinde bazı ağır metal birikiminin incelenmesi, Ekoloji 21, 82, 65-70.
- Kır İ., Özcan S.T. ve Tuncay Y., 2007. Kovada Gölü'nün su ve sedimentindeki bazı ağır metallerin mevsimsel değişimi, E. Ü. Su Ürünleri Dergisi, 24, 155-158.
- Küçükcezzar R., Varinlioglu A. ve Köse A., 2004. Marmara Denizi sahil şeridinin radyoaktif kirliliğinin seviyesinin belirlenmesi, TAEK Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi.
- Labra M., Gianazza E., Waitt R., Eberini I., Sozzi A., Regondi S., Grassi F. and Agradi E., 2006. Zea mays L. protein changes in response to potassium dichromate treatments, Chemosphere, 62 (8): 1234–1244.
- Linder M.C. and Hazegh-Azam M., 1996. Copper biochemistry and molecular biology, Am. J. Clin. Nutr., 63: 797- 811.
- Liu J., Li K., Xu J., Zhang Z., Ma T., Lu X., Yang J. and Zhu Q., 2003. Lead toxicity, uptake, and translocation in different rice cultivars. Plant Science, 165: 793-802.
- Lunderberg J.M., Bartlett R.J., Behm A.M., Contreras C., DeYoung P.A., Hoogeveen N.L., Huisman A.J., Peaslee G.F. and Postma J.K., 2008. PIXE as a complement to trace metal analysis of sediments by ICP-OES, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266, 4782-4787.

- Manyin T. and Rowe C.L., 2008. Modeling effects of cadmium on population growth of *Palaemonetes pugio*: Results of a full life cycle exposure. *Aquatic Toxicology*, 88: 111–120.
- Matsui S., Barrett B.F.D. and Banerjee J., 1991. Toxic substances management in lakes and reservoirs. International Lake Environment Committee Foundation, Japan.
- Mendil D. and Uluözölü Ö.D., 2007. Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey, *Food Chemistry* 101: 739-745.
- Minczewski J., Chwatowska J. and Dybezyński R., 1982. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Ellis Horwood, New York, 69, 8, 543.
- Nagpal N.K., 2004. Water quality guidelines for cobalt. Ministry of Water, Land and Air Protection, Water Protection Section, Water, Air and Climate Change Branch, Victoria.
- Newton W.E. and Otsuka S., 1980. Molybdenum chemistry of biological significance, Plenum Press, London.
- Obhodaš J. and Valković V., 2010. Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals, *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 807-811.
- Obhodaš J., Valković V., Matjačić L., Nađ K. and Sudac D., 2012. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique, *Applied Radiation and Isotopes*, 70, 1392–1395.
- Oner O. and Celik A., 2011. Investigation of some pollution parameters in water and sediment samples collected from the lower Gediz River basin, *Ekoloji* 20 (78): 48-52.
- Özmen H., Külahcı F., Çukurovalı A. and Doğru M., 2004. Concentrations of heavy metal and radioactivity in surface water and sediment of Hazar Lake (Elazığ, Turkey), *Chemosphere*, 55, 401-408.
- Öztürk B., Balkıs N., Güven K.C., Aksu A., Görgün M, Ünlü S. and Hanilci N., 2005. Investigations on the sediment of Lake Van II. heavy metals, sulfur, hydrogen sulfide and thiosulfuric acid S-(2-amino ethyl ester) contents, *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 11: 125-138.
- Öztürk H. ve Görgün M., 2003. Van Gölü bahar dönemi hidrografisi ve göl suyu homojenizasyonuna ait bulgular.
- Palit S., Sharma A. and Talukder G., 1994. Effect of cobalt on plants. *J. Bot Rev.*, 60: 149–181.
- Palmer G.R., Dixit S.S., Macarthur J.D. and Smol J.P., 1989. Elemental analysis of lake sediment from Sudbury, Canada, using particle-induced x-ray emission, *The Science of the Total Environment*, 87/88, 141-156.
- Parida B.K., Cggibba I.M. and Nayyar V.K., 2003. Influence of nickel contaminated soils on fenugreek (*Trigonella corniculata* L.) growth and mineral composition. *Sci. Hort.*, 98: 113–119.
- Parkar G.A., 1983. Analytical chemistry of molybdenum, Springer-Verlag, Berlin.
- Pascoe D. and Mattery D.L., 1977. Studies on the toxicity of cadmium to the threespined stickleback, *Gasterostens aculeatus* L. *J. Fish. Biol.*, 11: 207-215.
- Pişkin A., 2009. Van Gölü sedimentlerinde Cs-137 ve doğal radyonüklitlerin profil dağılımının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi.
- Rostan E.F., DeBuys H.V. and Madey D.L., 2002. Evidence supporting zinc as an important antioxidant for skin, *Int J of Dermatol.*, 4: 606-11.

- Ruangsomboon S. and Wongrat L., 2006. Bioaccumulation of cadmium in an experimental aquatic food chain involving phytoplankton (*Chlorella vulgaris*), zooplankton (*Moina macrocopa*), and the predatory catfish *Clarias macrocephalus* × *C. Gariepinus*. *Aquatic Toxicology*, 78 (1,10): 15- 20.
- Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H. and Avudainayagam S., 2005. Chromium toxicity in plants, *Environ. Int.*, 31: 739–753.
- Shrivastava R., Upreti R.K., Seth P.K. and Chaturvedi U.C., 2002. Effects of chromium on the immune system, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 34: 1–7.
- Shy C.M., 1990. Lead in petrol the mistake of the XX.th. *World Health Stat Q*, 43:168-176.
- Siegel F.R., 2001. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. New York: Springer-Verlag.
- Singh V., Agrawal H.M., Joshi G.C., Sudershan M. and Sinha A.K., 2011. Elemental profile of agricultural soil by the EDXRF technique and use of the Principal Component Analysis (PCA) method to interpret the complex data, *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 969-974.
- Tıraşoğlu E., Çevik U., Ertuğral B., Apaydın G., Baltaş H. and Ertuğrul M., 2005. Determination of trace elements in cole (*Brassica oleraceae* var. *acephale*) at Trabzon region in Turkey, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 94, 181-187.
- Tıraşoğlu E., Söğüt Ö., Apaydın G., Aylıkçı V. and Damla N., 2006. Elemental concentration analysis in some plant samples by EDXRF at Trabzon, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 102, 396-401.
- Tien C.J., 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Procee Biochemistry*, 38: 605-615.
- Todd A.C., Wetmur J.G., Moline J.M., Godbold J.H., Levin S.M. and Landrigan P.J., 1996. Unraveling the chronic toxicity of lead: an essential priority for environmental health, *Environ. Health Perspec.*, 104: 141- 146.
- Turnlund J.R., 1999. Copper. In: Shils M.E., Olson J.A., Shike M., Ross A.C. (Eds.), *Modern nutrition in health and disease*, Lippincott Williams and Wilkins, Baltimore, MD.
- Türkoğlu M., 2008. Van Gölü'nden alınan su, sediment ve İnci Kefali (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas, 1811) örneklerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Van.
- Uauy R., Olivares, M. and Gonzalez M., 1998. Essentiality of copper in humans, *Am. J. Clin. Nutr.*, 67: 952- 959.
- Ujević Bošnjak M., Fazinić S. and Duić Ž., 2013. Characterization of arsenic-contaminated aquifer sediments from eastern Croatia by ion microbeam, PIXE and ICP-OES techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 312, 23-29.
- USEPA, 1985. United States Environmental Protection Agency. Health assessment document for nickel. EPA/600/8-83/012F, 3-3.
- USEPA, 2005. Ecological soil screening levels for cobalt. Washington.
- Uysal K., Emre Y. and Köse E., 2008. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively

- coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey), *Microchemical Journal*, 90, 67-70.
- Vajpayee P., Tripathi R.D., Rai U.N., Ali M.B. and Singh S.N., 2000. Chromium (VI) accumulation reduces chlorophyll biosynthesis, nitrate reductase activity and protein content in *Nymphaea alba* L., *Chemosphere*, 41: 1075–1082.
- Van Assche F. and Cliisters H., 1990. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant, Cell and Environment*, 13(3): 195-206.
- Vandecasteele C. and Block C.B., 1993. Modern methods for trace element determination. John Wiley&Sons Ltd., England.
- Vartika R., Vajpayee P., Singh N.S. and Mehrotra S., 2004. Effect of chromium accumulation on photosynthetic pigments, oxidative stress defense system, nitrate reduction, proline level and eugenol content of *Ocimum tenuiflorum* L., *Plant Sci.*, 167: 1159–1169.
- Vernay P., Gauthier-Moussard C. and Hitmi A., 2007. Interaction of bioaccumulation of heavy metal chromium with water relation, mineral nutrition and photosynthesis in developed leaves of *Lolium perenne* L. *Chemosphere*, 68: 1563–1575.
- Welch R., 1981. The biological significance of nickel, *J. Plant Nutr.*, 3: 345–356.
- Winge D.R. and Mehra R.K., 1990. Host defenses against copper toxicity, *Int. Rev. Exp. Pathol.*, 31: 47- 83.
- Yaman M., Ince M., Erel E., Cengiz E., Bal T., Er C. and Kilicel F., 2011. Distribution study of U, V, Mo, and Zr in different sites of Lakes Van and Hazar, River and seawater samples by ICP-MS, *Clean – Soil, Air, Water*, 39 (6), 530–536.
- Yang X., Baligar V.C., Martens D.C. and Clarks R.B., 1996. Plant tolerance to Ni toxicity. 1. Influx, transport and accumulation of Ni in four species. *J. Plant Nutr.*, 19, 73–85.
- Yarsan E., Bilgili A. ve Türel İ., 2000. Van Gölü'nden toplanan midye (*Unio stevenianus Krynicki*) örneklerindeki ağır metal düzeyleri, *Türk J Vet Anim Sci.*, 24, 93-96.
- Yıldız N. and Yener G., 2010. Dating of the sediment accumulation rate, radioactive and heavy metal pollution in the Van Lake, *Ekoloji* 19 (77), 80-87.
- Yılmaz A., Genç Ö. ve Bektaş A., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. ISBN: 975-491-028, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Yörük O., 2008. Ergene Havzasında yetiştirilen ayçiçek bitkisinde (*Helianthus Annuus* L.) bazı eser element içeriklerinin ICP-OES ile tayini. Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Edirne.
- Bazı Eser Element İçeriklerinin Icp-Oes İle Tayini
- Zayed A.M. and Terry N., 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, *Plant and Soil*, 249: 139–156.
- Zhang X.H., Wang D.Q. and Huang M., 2004. Development of electroplating sludge technology, *J. Guilin Univ. Technol.*, 24, 502–506.
- Zorer Ö.S. and Şahan T., 2011. The concentration of <sup>238</sup>U and the levels of gross radioactivity in surface waters of the Van Lake (Turkey), *J Radioanal Nucl Chem*, 288:417–421.
- Zorer Ö.S., Ceylan H. and Doğru M., 2009. Gross alpha and beta radioactivity concentration in water, soil and sediment of the Bendimahi River and Van Lake (Turkey), *Environ Monit Assess*, 148: 39–46.

## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum’da doğan Fatma AKDEMİR orta öğrenimini Olur Ortaokulu’nda ve lise öğrenimini Trabzon Beşikdüzü İMKB Anadolu Öğretmen Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı’nda Doktora’ya başladı.