

84037

**ATMOSFERDE AEROSOL VE GAZ ÖRNEKLEME ÜNİTESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE ORTA KARADENİZ YÖRESİNDE ÇEVRE KİRLİLİĞİNİN
GELİŞTİRİLEN SİSTEMLE İNCELENMESİ**

Ömer İŞILDAK

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

1999-TOKAT

84037

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATMOSFERDE AEROSOL VE GAZ ÖRNEKLEME ÜNİTESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE ORTA KARADENİZ YÖRESİNDE ÇEVRE KİRLİLİĞİNİN
GELİŞTİRİLEN SİSTEMLE İNCELENMESİ**

Ömer İŞILDAK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

81037

Bu tez, . . . / . . . / 1999 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı ve Soyadı

İmza

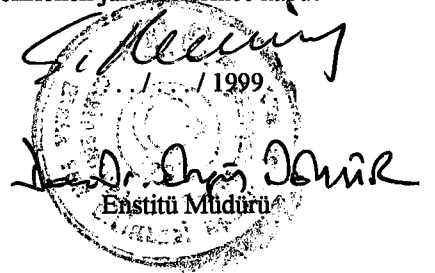
Başkan : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Bekir BATI

Üye : Yard. Doç. Dr. Ahmet UYANIK

ONAY:

Bu tez, 30.12. / 1999 tarih ve 18. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen jüri üyelerince kabul edilmiştir.



ÖZET**ATMOSFERDE AEROSOL VE GAZ ÖRNEKLEME ÜNİTESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE ORTA KARADENİZ YÖRESİNDE ÇEVRE
KİRLİLİĞİNİN GELİŞTİRİLEN SİSTEMLE İNCELENMESİ****Ömer İŞILDAK****Doktora Tezi****1999, 143 sayfa**

Danışman :Doç. Dr. Bekir BATI
Jüri :Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
:Doç. Dr. Bekir BATI
:Yard. Doç. Dr. Ahmet UYANIK

Geçen iki yıl süre içinde hava numunelerini örnekleyen bir sistemi geliştirerek çeşitli endüstriyel kaynaklardan toplam partikül maddelerin kimyasal kompozisyonunu tahmin etmek için uygulandı. Örneklemesi sistemi yaklaşık 10 kg ağırlığa sahip, taşınabilmekte ve havada asılı bulunan partikül maddeleri kaynağa göre sürekli örneklemeye izin vermektedir. Sistemin geliştirilmesinin ardından, Nisan 1998-mart 1999 tarihleri arasında Samsun'da kirliliği yüksek istasyondan örnekler toplanarak havada bulunan partikül maddelerin kimyasal konsantrasyonu aylık aralıklarla takip edildi. Partikül maddeler ayda iki kez toplanarak sodyum, potasyum, amonyum, rubidyum, sezyum, klor, brom, nitrit, nitrat, kurşun, çinko, bakır, ve demir konsantrasyonları potansiyometrik detektörlerin kullanıldığı iyon kromatografi ve atomik absorpsiyon kromatografi teknikleriyle analiz edildi. Örneklemesi yapılan Tekkeköy, Eski sanayi, yeni sanayi ve şehir merkezi istasyonlarında kimyasal kirlilik konsantrasyonu açısından çok

büyük farklılıklar olmamakla beraber en yüksek değerler Tekkeköy bölgesinde gözlenmiştir. Tekkeköy bölgesinde nisan 1998-mart 1999 periyotları arasında aylık 48 saat örnekleme ile partikül materyali içerisinde bazı kimyasal kirleticilerin konsantrasyonlarının yıllık ortalama değerleri $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden Na^+ için $1,06 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ için $0,92 \pm 0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ için $1,39 \pm 0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cl^- için $4,16 \pm 1,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Br^- için $0,19 \pm 0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2^- için $0,96 \pm 0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- için $9,37 \pm 1,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Pb^{2+} için $0,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Zn^{2+} için $2,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cu^{2+} için $2,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve Fe^{2+} için $3,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bulunmuştur.

Partikül maddeler ayda iki kez olmak üzere haziran 1998-eylül 1998 ayları arasında tanecik büyüklüğüne göre de örneklendi. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ve Pb^{2+} konsantrasyonları çapları 3μ 'den küçük ve 3μ 'den büyük taneciklerde de tayin edildi. Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , konsantrasyonları $3 \mu\text{m}$ 'den büyük çapa sahip taneciklerde 3μ 'den küçük çapa sahip taneciklere göre 2-3 kat fazla bulundu. Diğer elementlerin her iki büyüklükteki taneciklerdeki konsantrasyonları aşağı yukarı birbirine yakın bulundu.

Anahtar Kelimeler: Hava numunesi örnekleme sistemi, İyon Kromatografi, Partikül materyalindeki yaygın anyon ve katyonlar, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ABSTRACT**DEVELOPMENT OF AN AEROSOL AND GAS SAMPLER, AND
INVESTIGATION OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN MIDDLE BLACK
SEA REGION BY THE DEVELOPED SYSTEM****Ömer İŞILDAK****Gaziosmanpaşa University****Graduate School of Natural and Applied Science****Department of Chemistry****1999, 143 page****Supervisor :Doç. Dr. Bekir BATI****Jury :Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR****:Doç. Dr. Bekir BATI****:Yard. Doç. Dr. Ahmet UYANIK**

We have developed a sampling system over the last two years and used to assess the chemical composition of particulate material from a number of industrial sources. The sampling system is portable and light (its weight is about 10 kg), and collects samples of suspended particulate material on a continuous as well as a directional basis.

Following the development of the sampling system a study was carried out to assess concentrations and monthly patterns of air pollutants at four heavily polluted sites in Samsun between April 1998 and March 1999. Particulate aerosols were collected twice a month and concentrations of sodium, potassium, ammonium, chloride, bromide, nitrite,

nitrate, zinc, copper, iron and lead were determined by using ion chromatography with potentiometric detection, and atomic absorption spectroscopy techniques.

The concentrations of pollutants at the sampling stations of Tekkeköy, old organized industry, new organized industry and city center not showed too much differences although the highest values were found in Tekkeköy station for almost all ions.

For the april 1998-march 1999 period in Tekkeköy yearly, 48-hour permonth, average concentrations of the pollutants in particulate material were found as $1,06 \pm 0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Na^+ ; $0,92 \pm 0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for K^+ ; $1,39 \pm 0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for NH_4^+ ; $4,16 \pm 1,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Cl^- ; $0,19 \pm 0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Br^- ; $0,96 \pm 0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for NO_2^- ; $9,37 \pm 1,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for NO_3^- ; $0,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Pb^{2+} ; $2,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Zn^{2+} ; $2,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Cu^{2+} and $3,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Fe^{2+} .

Particulate material were also collected twice a month during june 1998 and september 1998, and concentrations of Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} and Pb^{2+} in fine ($< 3 \mu\text{m}$ diameter) and coarse ($> 3 \mu\text{m}$ diameter) modes were determined. The concentrations of Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- found in course were about two or three times higher than in fine. The concentrations of other elements found in fine and course were as similar.

Key Wods : Air sampling system, Ion Chromatography, Common anions and cations in particulate material, Atomic absorption spectroscopy

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığınca desteklenen 97/14 “Hava Aerosol Örnekleme Sisteminin Geliştirilmesi ve Hava Partiküllerindeki Tek Yüklü Anyon ve Katyonların ve Eser Elementlerin İyon Kromatografisi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayinleri” konulu araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Projeye olan desteklerinden dolayı üniversitemiz Araştırma Fonu ilgililerine teşekkürlerimi sunarım.

Bana bu çalışmada imkan sağlayan ve çalışmalarımın her safhasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Doç.Dr. Bekir BATI Bey’e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ve İyon Kromatografik ölçümlerin alınmasında Bana yol gösteren ve yardımcı olan sayın Doç. Dr. İbrahim İŞILDAK Bey’e,

Çalışmalarımı yürütebilmem için izinlerde gerekli anlayış ve kolaylığı sağlayan Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi dekanlığı ve kimya bölümü personeline,

Çalışmalarımı yapmama imkan sağlayan ve laboratuvarlarını kullandığım Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm başkanlığına ve Kimya Bölümü elemanlarına,

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ölçümlerinin alınmasını sağlayan Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yard. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR Bey’e ve analizleri yapan personele teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince bana destek ve cesaret veren, büyük bir sabır örneği gösteren sevgili eşim Nurşen’e; çocuklarım Yunus Eren’e, Nur Ahsen’e ve Abdullah Talha’ya da sevgi ve şükranlarımı bütün kalbimle ifade ederim.

Ömer İŞILDAK

Eylül 1999

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	3
2.2. KİRLİTİLMİŞ ATMOSFER.....	3
2.2.1. Atmosfer.....	3
2.2.2. Kirlenmemiş Hava.....	4
2.2.3. Partikül Maddesi.....	4
2.2.4 Atmosferik Duman.....	6
2.3. HAVA KİRLİLİK PROBLEMİNİN BOYUTLARI.....	6
2.3.1. Lokal Boyutları.....	6
2.3.2. Çevre Boyutları.....	7
2.4. HAVA KALİTESİ.....	10
2.4.1. Birinci ve İkinci Tür Kirleticiler.....	10
2.4.2. Hava Kalite Seviyeleri ve Ters Etkileri.....	11
2.5. HAVA KİRLİLİĞİNİN KAYNAKLARI.....	13
2.5.1. Tabii Kaynaklar.....	13
2.5.2. Tabii Olmayan Kaynaklar.....	14
2.5.3.Hareketli Kaynaklar.....	17
2.6. HAVA KİRLİLİĞİNİN ETKİSİ.....	17
2.6.1. Hava Kirliliğinin İnsanlar Üzerine Etkisi.....	17
2.6.2. Solunum Sistemi Üzerine Partiküllerin Etkisi.....	19
2.6.3. Hava Kirliliğinin Diğer Etkileri.....	21
2.7. GAZ VE AERESOL NUMUNELERİNİN ÖRNEKLENMESİ.....	22

2.7.1. Kirletici Gazların Örneklenmesi.....	24
2.7.1.1. Hava Kabarcığı ile Adsorpsiyon.....	24
2.7.1.2. Doyurulmuş Filtreler.....	26
2.7.1.3. Açık Boru Sistemleri.....	27
2.7.1.4. Adsorpsiyon.....	30
2.7.2. Kirletici Partiküllerin Örneklenmesi.....	31
2.7.2.1. Örnekleme Mekanizması.....	31
2.7.2.2. Statik Örnekleme.....	32
2.7.2.3. Filtrasyonla Örnekleme.....	33
2.7.2.4. Büyüklüğüne Göre Ayırarak Örnekleme.....	35
2.7.3. Kaynak Örnekleme.....	36
2.8. KİRLETİCİ PARTİKÜLLERİN ÖLÇÜMÜ VE ANALİZLERİ.....	36
2.9. SIVI KROMATOĞRAFİSİ (LC).....	37
2.9.1. Çözücü Haznesi.....	38
2.9.2. Pompa.....	39
2.9.3. Enjeksiyon Sistemi ve Kolona Numune Verme (Enjeksiyon).....	39
2.9.4. Kolonlar.....	40
2.9.5. Detektör.....	41
2.9.6. Potansiyometrik Detektörlerin(ISE) Çalışma Prensipleri.....	42
2.9.7. Potansiyometrik Tayin Prensipleri.....	44
2.9.8. İyon seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler.....	45
2.9.8.1. Cevap Zamanı.....	45
2.9.8.2. Tayin Limiti.....	46
2.9.8.3. Seçicilik.....	46
2.10. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	47
3. MATERYAL VE METOT.....	51
3.1. MATERYAL.....	51
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
3.1.2. Cihazlar.....	51
3.2. METOT.....	52
3.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	52

3.2.2. Örnekleme İşlemi.....	52
3.2.3. Örnekleme Yerleri.....	58
3.2.4. Hava Partikül Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	59
3.2.5. İyon Kromatografik Ölçüm Sistemi.....	60
3.2.6. Anyon ve Katyonların Tayin Sınırları ve Alıkonma zamanları.....	65
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	68
4.1. İYON KROMATOGRAFİK SONUÇLAR.....	68
4.2. AAS ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	95
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	112
REFERANSLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	126



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sekil.....	Sayfa
2.1. Atmosfer yoğunluğunun değişimi.....	3
2.2. Partiküllerin Karakteristikleri ve Dağılımları.....	6
2.3. Hava Kirlilik Probleminin Lokal Sklası.....	7
2.4. Bir Yerleşim Alanı Üzerindeki Ortalama Yıllık Kirlilik Konsantrasyonu.....	8
2.5. Birincil ve İkincil Kirleticiler.....	10
2.6. Hava numunelerinin örneklenmesi sisteminin şematik görünümü.....	23
2.7. Hava kabarcıklaştırıcılar.....	24
2.8. Doyurulmuş filtrelerle örnekleme için tutucu.....	26
2.9. Çok tüplü annular ve multi annular denuderler.....	29
2.10. Filtrasyon mekanizması.....	31
2.11. Difüzyon temeli üzerine oturtulmuş statik örnekleme.....	32
2.12. İçe nüfuz etme temeli üzerine oturtulmuş statik örnekleme.....	33
2.13. Doğrudan M-tipi Örnekleme sisteminin şematik görünümü.....	35
2.14. Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi cihazının blok şeması.....	37
2.15. Rheodyne enjeksiyon sistemi.....	40
2.16. Potansiyometrenin şematik görünümü.....	43
2.17. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	48
3.1. Laboratuarda geliştirdiğimiz örnekleme sisteminin şematik görünümü.....	55
3.2. Örnekleme noktalarının planı.....	60
3.3. Anyon ve katyonların eşzamanlı tayin sisteminin şematik görünümü.....	61
3.4. Hareketli ortamda kullanılan potansiyometrik hücre.....	62
3.5. Bazı tek yüklü standart anyon ve katyonların eşzamanlı kromatogramı.....	64
3.6. Tek yüklü anyonların kalibrasyon eğrileri.....	67
3.7. Tek yüklü katyonların kalibrasyon eğrileri.....	67
4.1. Haziran ayı Tekkeköy istasyonundan örneklenen partiküllerdeki anyon ve katyonların kromatogramı.....	69
4.2. Cl ⁻ iyonunun aylara göre değişimi.....	71

4.3	NO ₂ ⁻ iyonunun aylara göre değişimi.....	73
4.4	NO ₃ ⁻ iyonunun aylara göre değişimi.....	73
4.5	Br- iyonunu aylara göre dağılımı.....	76
4.6	Na ⁺ iyonunun aylara göre dağılımı.....	78
4.7	K ⁺ iyonunun aylara göre dağılımı.....	80
4.8	NH ₄ ⁺ iyonunun aylara göre dağılımı.....	82
4.9	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Cl ⁻ 'in ortalama dağılımı.....	84
4.10	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NO ₂ ⁻ 'in ortalama dağılımı.....	85
4.11	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NO ₃ ⁻ 'in ortalama dağılımı.....	86
4.12	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Br ⁻ 'un ortalama dağılımı.....	87
4.13	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Na ⁺ 'in ortalama dağılımı.....	88
4.14	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % K ⁺ 'un ortalama dağılımı.....	89
4.15	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NH ₄ ⁺ 'un ortalama dağılımı.....	90
4.16	örnekleme bölgelerine göre iyonların yıllık % dağılımları.....	92
4.17	3 µm'den küçük partiküllerdeki anyonların miktarının aylara göre değişimi.....	93
4.18	3 µm'den büyük partiküllerdeki anyonların miktarının aylara göre değişimi.....	93
4.19	3 µm'den küçük partiküllerdeki katyonların miktarının aylara göre değişimi.....	94
4.20	3 µm'den büyük partiküllerdeki katyonların miktarının aylara göre değişimi.....	94
4.21	Kurşunun kalibrasyon grafiği.....	96
4.22	Kurşun miktarının aylara göre değişimi.....	98
4.23	çinkonun kalibrasyon grafiği.....	98
4.24	çinko miktarının aylara göre değişimi.....	100
4.25	Bakırın kalibrasyon grafiği.....	100
4.26	Bakır miktarının aylara göre değişimi.....	102
4.27	Demirin kalibrasyon grafiği.....	102
4.28	Demir miktarının aylara göre değişimi.....	104
4.29	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Pb'un ortalama değişimi.....	105
4.30	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Zn'nun ortalama değişimi.....	106
4.31	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Cu'in ortalama değişimi.....	107
4.32	Aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Fe'in ortalama değişimi.....	108
4.33	örnekleme bölgelerine göre iyonların yıllık % dağılımları.....	110

- 4.34 3 µm'den küçük partiküllerdeki elementlerin miktarının aylara göre değişimi.....111
- 4.35 3 µm'den büyük partiküllerdeki elementlerin miktarının aylara göre değişimi.....111

Resim

- 3.1 Portatif Aerosol Numune Toplama Sistemi..... 54



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo.....	Sayfa
2.1. Kirlenmemiş kuru ve yaş havadaki gazların kompozisyonları.....	4
2.2. Havada Asılı Taneciklerin Kimyasal Kompozisyonları ve Atmosferik Konsantrasyonları.....	12
2.3. Kirliliğe Karşı Cevap Zamanlarının Kategorilere Göre Dağılımı.....	13
2.4. Alev ile grafit fırının karşılaştırılması.....	50
3.1. Aerosol numunelerinde önem arz eden bazı elementlerin ve iyonların bazı özellikleri.....	56
3.2. Boş membran filtreler üzerinde bulunan bazı element ve iyonların $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ cinsinden ağırlıkları.....	57
3.3. Toplanan partiküllerin mg cinsinden toplam ağırlıkları ve m^3 'deki miktarları.....	57
3.4. Örnekleme süresince çekilen toplam hava miktarı ve sıcaklık değişimi.....	58
3.5. Eşzamanlı tayin sisteminin çalışma şartları.....	61
3.6. Tümüyle katı-hal kontak PVC membran anyon ve katyon duyarlı elektrotlarla tayin edilen anyon ve katyonların tayin sınırları ve alıkonma zamanları.....	65
3.7. Tek yüklü anyon ve katyonlar için elde edilen kalibrasyon eğri denklemleri.....	67
4.1. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Cl^- 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	70
4.2. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NO_2^- 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	72
4.3. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NO_3^- 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	74
4.4. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Br^- 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	75
4.5. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Na^+ 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	77
4.6. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik	

	örnekleme süresinde K^+ 'nın aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	79
4.7.	Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NH_4^+ 'nin aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı....	81
4.8.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Cl^- 'nin % ortalama bileşimi.....	84
4.9.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NO_2^- 'nin % ortalama bileşimi.....	85
4.10.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NO_3^- 'nin % ortalama bileşimi.....	86
4.11.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Br^- 'nin % ortalama bileşimi.....	87
4.12.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Na^+ 'nin % ortalama bileşimi.....	88
4.13.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki K^+ 'nin % ortalama bileşimi.....	89
4.14.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NH_4^+ 'nin % ortalama bileşimi.....	90
4.15.	Örnekleme bölgelerinde anyon ve katyonların $\mu g/m^3$ cinsinden yıllık ortalama konsantrasyonları.....	91
4.16.	Partikül büyüklüğüne bağlı olarak anyonların dağılımı ($\mu g/mg$ partikül).....	92
4.17.	Partikül büyüklüğüne bağlı olarak katyonların dağılımı($\mu g/mg$ partikül).....	92
4.18.	Grafit fırınlı AAS'de kurşunun çalışma şartları.....	95
4.19.	AAS'de demir, çinko, bakır ve manganın çalışma şartları.....	95
4.20.	Standart kurşun çözeltisi için okunan absorban değerleri.....	96
4.21.	Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Pb 'nin aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	97
4.22.	Standart çinko çözeltisi için okunan absorban değerleri.....	98
4.23.	Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Zn 'nin aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	99
4.24.	Standart bakır çözeltisi için okunan absorban değerleri.....	100
4.25.	Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Cu 'ın aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	101
4.26.	Standart demir çözeltisi için okunan absorban değerleri.....	102
4.27.	Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Fe 'in aylara göre $\mu g/m^3$ cinsinden ortalama dağılımı.....	103
4.28.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Pb 'nin % ortalama bileşimi.....	105
4.29.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Zn 'nin % ortalama bileşimi.....	106

4.30.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Cu'ın % ortalama bileşimi.....	107
4.31.	Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Fe'in % ortalama bileşimi.....	108
4.32.	Örnekleme bölgelerinde ağır metallerin $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden yıllık ortalama konsantrasyonları.....	109
4.33.	Partikül büyüklüğüne bağı olarak elementlerin dağılımı ($\mu\text{g}/\text{mg}$ partikül).....	110
5.1.	Dünya Sağlık Örgütü'nün açıkladığı Hava Kalite değerleri.....	113



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler

E	Elektrot potansiyeli
E°	Standart elektrot potansiyeli
R	İdeal gaz sabiti
F	Faraday sabiti
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
mg	Miligram

Kısaltmalar

LC	Sıvı Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
IC	İyon Kromatografisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
PTFE	Politetraflor Etilen
PVC	Poli Vinil Klorür
XRF	X-Ray Floresans Spektroskopisi
PES	Plazma Emisyon Spektroskopisi
NAA	Nükleer Aktivasyon Analizi

1.GİRİŞ

Uçucu kül ve çok küçük toz tanecikleri atmosfere ve kapalı ortamlara yayılırlar. Yayılan bu tanecikler uzun süre atmosferi kirleterek insan sağlığına ve atmosfere zarar veririler.

Kül, toz ve partiküllerin denizlerden veya çevreyi oluşturan kara parçasından boşalarak havaya yayılması neticesinde yaşadığımız çevre ağır metaller kimyasal bileşikler besin artıkları kanserojen maddeler kirlenir veya kirletilir. Kirlilik oluşturan kaynakların ortadan kaldırılması için öncelikle kirlilik oluşturan kaynaklar ve bileşenlerin konsantrasyonlarının ve çevreye yayılmada izlediği yolların tespit edilmesi gerekir. Bu amaçla ilk başta kirlilik yaydığı düşünülen değişik çevre numunelerinin ve atıkların elementel kompozisyonlarının tayini yapılmalıdır. Bu aşamada önemli bir soru hangi elementlerin veya kimyasal bileşiklerin tayininin yapılması gerektiğidir. Bu soruyu cevaplamak günümüzde kirlilik oluşturan maddelerin bir kirlilik sıralamasının olmayışından dolayı zordur. Çevre numunelerindeki elementlerin bir çoğu toksik olup olmamalarına, besinleri ve çevreyi etkileyip etkilememelerine veya kirliliğin kaynağı ve oluşum yolunu gösterip göstermemelerine bağlı olarak az veya çok önem arz etmektedir.

Ülkemizde geçmiş yıllarda pek önemsenmeyen çevre kirlilik problemleri günümüzde üzerinde tartışılan önemli konular arasına girmiştir. Bu amaçla Hıfzısıhha Halk Sağlığı laboratuvarları tesis edilmiş ve Türk Standartları Enstitüsü tarafından işleme konulan kurallar denetlenmeye başlanmıştır. Diğer taraftan halk çevre kirliliğine karşı daha duyarlı hale gelmiştir. Ülkemizde teknolojinin gelişmesi şehir merkezlerinde taşıt sayısının artması ve çarpık kentleşme gibi nedenlerden dolayı hava kirliliği önemli boyutlara ulaşmıştır.

Özellikle endüstrileşme sürerci içinde bulunan ülkelerde havada asılı partiküllerin miktarları 40 mg/m^3 gibi yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir (Oluyemi *et al.* 1994; Grosjean, 1983; Kumar and Chock, 1984). Partiküllerin insan sağlığı ve eko sisteme zararları çok iyi bilindiğine göre havada asılı bulunan partiküllerin etkili bir şekilde kontrolünün sağlanması gerekmektedir.

Hıfzısıhha Halk Sağlığı Laboratuvarları tarafından şehir merkezlerinde seçilen bazı istasyonlarda hava kirliliğini oluşturan SO_2 gazı ve toplam partikül madde miktarları haftalık olarak izlenmektedir. Bu ölçümler belki havadaki partikül maddelerin oluşturduğu

kirliliğin boyutları ve kaynağı hakkında bilgi edinebilmek ve önlemler alabilmek için partiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya konması gerekir. Bu amaçla havadaki partiküllerin toplanması ve kimyasal analizi için birçok yöntem geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmıştır (Anderson *et al.* 1988; Orsini *et al.* 1986; Seinfeld, 1986; Ronald *et al.* 1982).

Ülkemizin herhangi bir bölgesinde havada asılı bulunan partiküllerin kimyasal analizinin detaylı bir biçimde yapıldığı detaylı bir çalışmaya literatürde rastlanmamış olması büyük bir şansıdır. Samsun yaklaşık 500 bin nüfusu ile ülkemizin orta büyüklükte bir şehridir. Şehir merkezi ile iç içe girmiş orta ölçekte sanayi kuruluşlarının yanı sıra ve hemen yakınında Gübre ve bakır fabrikaları gibi büyük sanayi kuruluşlarına sahiptir.

Nüfusun küçük bir coğrafyada yoğunlaşması yüksek taşıt ve bina yoğunluğu ve çok sayıda endüstriyel işletmenin bu dar alana yayılması yüksek seviyede hava kirliliğine neden olmaktadır. Şehir merkezindeki hava akımının zayıf olması partiküllerin uzun süre havada kalmasını ve kirliliği gözle görülebilir ve hissedilebilir boyutlara çıkarmaktadır. Bu nedenle Samsun bölgesinde hava kirliliğini oluşturan bileşenleri ve miktarlarını ölçmek kirliliği kaynaklarını tespit ve kontrol etmek açısından faydalı bir çalışma olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla laboratuvarımızda geliştirdiğimiz tanecik büyüklüğüne göre örnekleme yapabilen çanta tipi bir hava partikül örnekleme sistemi kullanılarak bir yıl boyunca dört farklı istasyondan 15 günlük periyotlarda hava partikülleri örneklendi. Partiküller sülfürik asit çözeltisi kullanılarak membran filtrelerden ekstrakte edilerek çözünürleştirildi. Daha sonra yine tarafımızdan geliştirilen iyon seçici elektrotların detektör olarak kullanıldığı iyon kromatografik ölçüm metodu ile çözünürleştirilen partiküllerdeki Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , iyonlarının miktarları eşzamanlı olarak tayin edildi. Pb^{2+} iyonunun partiküllerdeki miktarı grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS) tekniği ile Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının miktarları ise alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (F-AAS) tekniği ile tayin edildi. Samsun yöresi hava kirlilik düzeyi ve kaynak tespiti belirlenmeye çalışıldı.

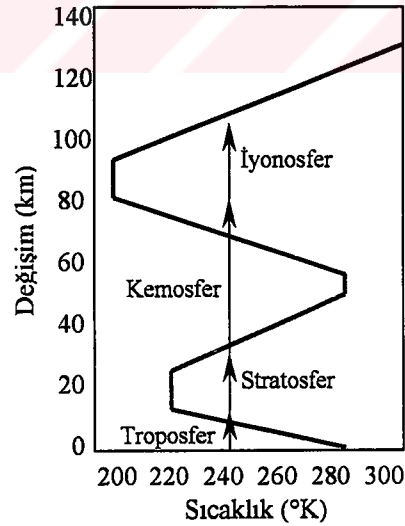
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.2. KİRLLETİLMİŞ ATMOSFER

2.2.1. Atmosfer

Dünyamızı kuşatan ve kalınlığı yaklaşık 120 km, ağırlığı $5,6 \times 10^{15}$ ton olan ve içinde yaşadığımız troposfer tabakasını da içine alan gaz karışımına atmosfer denir. Esas bileşiminin %78,09 oranında azot ve %20,94 oranında oksijen oluşturmaktadır.

Atmosfer, genel olarak troposfer, stratosfer, kemosfer ve iyonosfer tabakalarından oluşmuştur. Şekil 2.1'de atmosfer yoğunluğunun sıcaklık ve yükseklikle değişimi görülmektedir (Stern, 1993). Genelde yükseklik arttıkça troposferden stratosfere ve kemosferden iyonosfere doğru hareketle havanın yoğunluğu azalır. İyonosferin yukarısında ise moleküler gazlar vardır ve troposfere oranla daha az yoğundur.



Şekil 2.1. Atmosfer yoğunluğunun değişimi

2.2.2. Kirlenmemiş Hava

Kirlenmemiş troposferik havadaki gazların kompozisyonu Tablo 2.1’de verilmiştir. Kirlenmemiş hava bir kavramdır. İnsanoğlu bin yıldır atmosferi kirletmektedir. Günümüzde, denizlerin uzak yerlerinde, kutuplarda, çöl ve dağlarda hava değişmemiştir.

Gerçek atmosfer bileşimi, normal bileşimini oluşturan gazların karışımından daha fazladır. Su ve organik sıvıların buharları ve havada asılı olarak bulunan partikül materyali vb. gibi diğer bileşenlere de sahiptir. Tablo 2.1’de hava kirliliğinin 25°C ve 760 mmHg basınçtaki konsantrasyonları metreküpteki ppm (hacim) ve mikrogram ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) olarak verilmiştir.

Tablo.2.1. Kirlenmemiş kuru ve yaş havadaki gazların kompozisyonları

	KURU		YAŞ	
	ppm(hacim)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm(hacim)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Azot	780, 900	$8,95 \times 10^8$	765, 500	$8,67 \times 10^8$
Oksijen	209, 40	$2,74 \times 10^8$	202, 900	$2,65 \times 10^8$
Su	-	-	31, 200	$2,30 \times 10^7$
Argon	9, 300	$1,52 \times 10^7$	9, 000	$1,47 \times 10^7$
Karbondioksit	315	$5,67 \times 10^5$	305	$5,59 \times 10^5$
Neon	48	$1,49 \times 10^4$	17, 4	$1,44 \times 10^4$
Helyum	5, 2	$8,50 \times 10^2$	5, 0	$8,25 \times 10^2$
Metan	1, 0-1, 2	$6,56-7,87 \times 10^2$	0, 97-1, 16	$6,35-7,63 \times 10^2$
Kripton	1, 0	$3,43 \times 10^3$	0, 97	$3,32 \times 10^3$
Azot oksit	0, 5	$9,00 \times 10^2$	0, 49	$8,73 \times 10^2$
Hidrojen	0, 5	$4,13 \times 10^1$	0, 49	$4,00 \times 10^1$
Ksenon	0, 08	$4,29 \times 10^2$	0, 08	$4,17 \times 10^2$
Organik buharlar	0, 02	-	0, 02	-

2.2.3. Partikül Maddesi

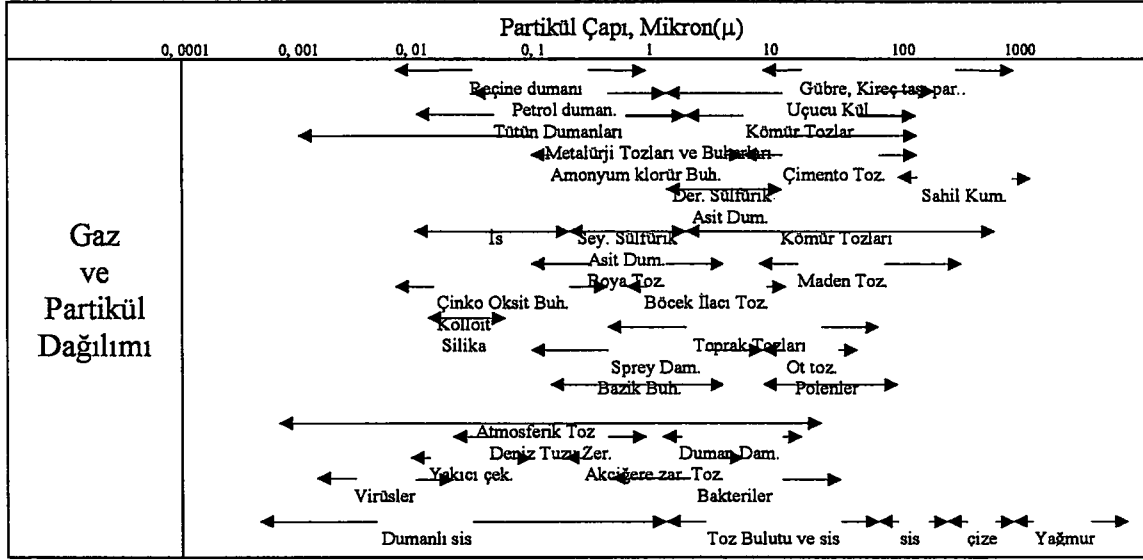
Havada gazlar ve buharları gibi rasgele hareket eden moleküller daima var olmaktadır. Gaz ve buharın havadaki mevcudiyeti onların kısmi basıncıyla orantılıdır. Partiküller çoğunlukla moleküllerden, bazı durumlarda benzer moleküllerden çoğunlukla da benzer olmayan moleküllerden oluşmuşlardır. Bazı partiküller yoğunlaşmış buharlardan oluşurlarken, bazıları da farklı bileşimlerde oluşan atmosferik gazlar ve buharların kimyasal reaksiyonundan meydana gelirler. İki tanecik havada çarpıştığında yüzey çekim

kuvvetlerinin etkisiyle birbirine yapışmak suretiyle bir araya gelir ve daha büyük partikülleri sürekli olarak havada oluşturur. Oluşan bu büyük partiküllerin ağırlığı artarak havadan yeryüzüne inmektedir. Yeryüzüne inen bu tanecikler tortu ve birikinti oluştururlar. Partiküller bitkilerin yapraklarına ve binaların yüzeylerine tutunarak havadan ayrılırlar. Atmosferdeki partikül karışımı devamlı hareket halindedir. Bu partiküller özellikle küçük taneciklerin kaynaktan havaya sürekli geçişi söz konusudur. Bazısı da buharların yoğunlaşması veya gazlarla buharlar arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu havada oluşur.

Atmosferdeki partiküller zaman zaman yoğunlaşmış su buharından, tabii organik buharların yoğunlaşması ve reaksiyonundan, denizden suyun buharlaşması sonucu oluşan tuz partiküllerinden, rüzgarla taşınan tozlardan, mantarlardan, küflerden, deniz yosunlarından, mayalardan, paslardan, bakterilerden, canlı hayvan ve yaşayan ve çürüyen bitki döküntülerinden, çölden, kayalardan, sahilden ve topraktan rüzgar vasıtasıyla aşındırılan taneciklerden, volkanik ve ısınan yerkürenin patlamasıyla oluşan taneciklerden, yanan ormanlardan troposfere girerek oluşmaktadır.

Kirlenmemiş havanın partikül konsantrasyonunu tam olarak bilmek güçtür. Çünkü, belirli kaynaklardan çok küçük tanecikler havaya sürekli olarak geçmektedir. Böylece sürekli bir atmosfer kirliliği oluşmaktadır. Denizlerin ortasında, kutuplarda ve dağ tepelerindeki partikül seviyesi kirlenmemiş havanın konsantrasyonuna yaklaşık olarak eşit kabul edilebilir. Dolayısıyla atmosferdeki değişimleri anlamak için bu gibi yerlerden de ölçümler yapılmaktadır. Bu ölçümler, havanın birim hacmindeki partiküllerin toplam sayısını hesaplamayı, her bir partikülün büyüklük sıralaması yapılarak sayısının hesaplanmasını, büyüklük sıralaması yapılan her bir partikülün ağırlığını, partiküllerin hacmi ve yüzey alanını ve kimyasal kompozisyonunu kapsamaktadır. Atmosferdeki partiküllerin dağılımı Şekil 2.2'de görülmektedir (Stern, *et al*). Şekilden, havadaki bazı partiküllerin optik mikroskop ile görülemeyecek kadar ve tek tek ağırlığı ölçülemeyecek kadar küçük olduğu çıkarılabilir.

Özellikle 0, 1 μm den küçük partiküllerin kimyasal kompozisyonları hakkında bilgi edinmek çok zordur. Diğer taraftan, analiz için havadan aynı büyüklükteki partiküllerin seçici olarak toplanması mümkün değildir. Bir partikül karışımı içinde, her bir element veya radikalın, anyon veya katyonun tayini yapılabilir. Fakat bu element, radikal, anyon ve katyonun tek bir tanecik içerisindeki miktarı ve kimyasal bileşimi bilinmemektedir.



Şekil 2.2 Partiküllerin karakteristikleri ve dağılımı

2.2.4 Atmosferik Duman

Atmosferik duman, atmosferdeki çok küçük taneciklerin yoğunlaşmasıyla ortaya çıkan ve görüşün azalmasına neden olan bir olaydır. Atmosferik dumanın ana bileşenleri sülfat (amonyum sülfat) ile nitrattır. Diğer bileşenleri ise grafit, ince uçucu kül, ve organik aerosollerdir. Atmosferik duman oluşumunun iki ana kaynağı vardır. Birinci kaynağı, atmosferdeki özellikle yanma proseslerinden aktarılanı oluştururken, ikinci kaynağı, gaz-partikül dönüşüm prosesiyle atmosferde oluşur (NRC, 1979).

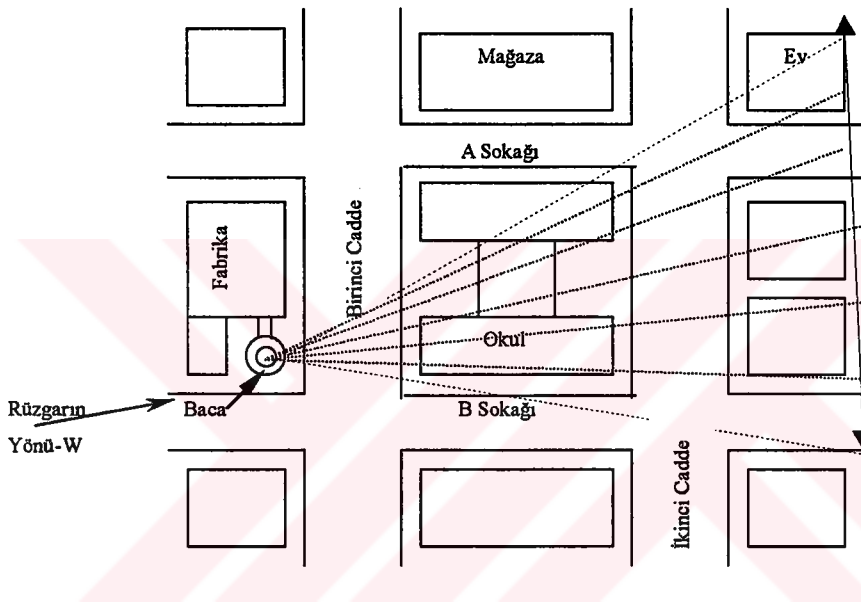
Gaz-partikül prosesinde gaz molekülleri sıvı veya katı partiküllere dönüşmektedir. Bu dönüşüm absorpsiyon, çekirdekleşme, yoğunlaşma ve pıhtılaşma işlemleri neticesinde meydana gelmektedir.

2.3. HAVA KİRLİLİK PROBLEMİNİN BOYUTLARI

2.3.1. Lokal Boyutları

Önemli bir etkisi olan lokal problemi Şekil 2.3'te görülmektedir. Bu lokal problem, daha çok kaynak ve etkilenen bölgenin birbirlerine yakın olduğu yerlerde meydana

gelmektedir. Örneğin, çok katlı binalar, indir-bindir yapan yaygın toplu otomotiv taşımacılığı, şehrin ana caddeleri ve şekildeki çizgi hattı içinde kalan bölge olabilir. Kirleticiler, çoğunlukla tanecik maddeleri ve otomobillerin egzoz gazlarıdır. Kirliliğin taşınma ve difüzyon mekanizmaları, birinci olarak yollar ve caddelerdeki vasıtaların hareketiyle ve vadi içinde yoğunlaşarak aşağı inen havanın hareketiyle, ikinci olarak da bölgede yaşayan halk tarafından geliştirilir. Hava kirlilik probleminin yatay ölçeği caddeler, dikey ölçeği ise sık binaların yüksekliğidir.



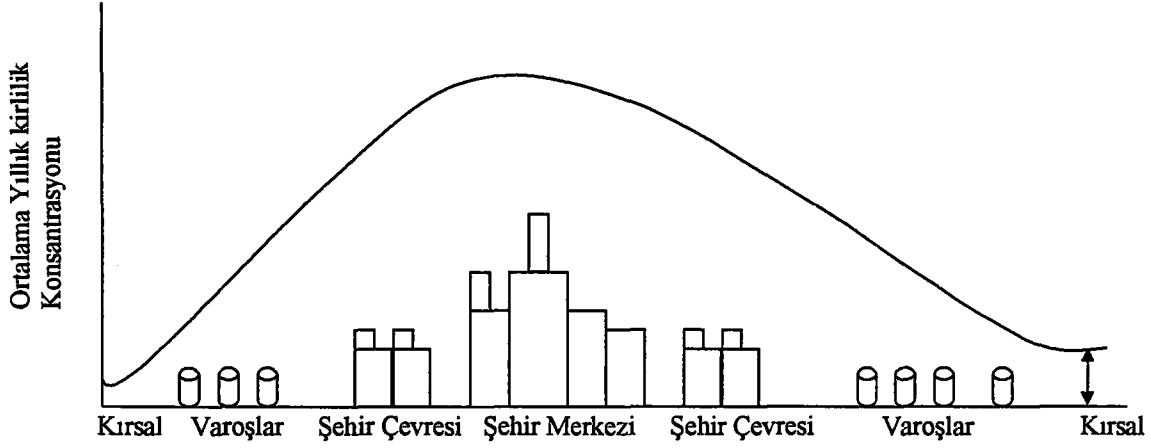
Şekil 2.3. Hava kirlilik probleminin lokal skalası

Hava kirlilik problemini oluşturan kaynağı ve kaynağın direk etkilediği alanı teşhis etmek gerekir. Teşhis edilen bir kirlilik kaynağının kontrol edilmesiyle etkileri azaltılabilir. Bunun yanı sıra bu kaynaklardan çıkan maddeler rüzgar vasıtasıyla taşınarak diğer bölgeleri de etkilemektedirler.

2.3.2. Çevre Boyutları

Şehir merkezindeki alanlar şehrin varoşlarıyla çevrilmiştir. Herhangi bir Şehir merkezinin ve çevre alanlarının kirlilik konsantrasyon dağılımı Şekil 2.4'te görüldüğü gibi genelleştirilebilir. Yerleşim alanı çizgisel kesiti boyunca kirlilik seviyesi, kırsal alan

üzerinden başlayıp, varoşlar üzerinden geçip, şehir merkezine, tekrar şehir merkezi üzerinden, varoşlar üzerinden geçip kırsal alan içinde son bulur (Stern *et al.*).



Şekil 2.4. Bir yerleşim alanı üzerindeki ortalama yıllık kirlilik konsantrasyonu

Kirlilik konsantrasyonu şekilde de görüldüğü gibi şehir merkezinde en yüksek, şehrin her iki tarafında ki varoşlarda daha düşük ve şehri kuşatan kırsal alanlarda çok daha azdır. Kuşatılan kırsal alandaki kirlilik konsantrasyonu, merkezdekine göre kirlenmemiş temiz havanın konsantrasyonuna eşit kabul edilir. Bir şehir alanındaki hava kirlilik probleminin başlıca oluş sebebi merkezdeki havalandırmanın kesilmesidir. Normal olarak bir şehir merkezi iki şekilde havalandırılır.

1. Rüzgar hareketiyle; Rüzgarın akışında iki kuvvet etkilidir. Bunlar koriolis kuvvetleri ve basınç değişimine bağlı olan kuvvetlerdir.

Bunlardan, yerkürenin dönüşüyle ilgili olan koriolis kuvveti, rüzgar doğrultusuna dik ve şiddeti rüzgar hızıyla doğru orantılı olan kuvvettir. İkincisi ise basınç değişiminin şiddetine bağlı olduğundan izobar çizgileri arasındaki açıklıklar arttıkça azalan, izobarlar birbirlerine yaklaştıkça artan şiddetli rüzgarlar olarak ortaya çıkar. Bu rüzgarlar yüksek basınçtan alçak basınca doğru çarpılmış olarak eserler.

Rüzgarın doğrultusu ve hızının yükseklik boyunca değişiminin dışında, topografik etkilerde önemlidir. Mesela; vadilerle tepeler, karalarla denizler ve şehirlerle kırsal çevresi arasında özel bazı rüzgar türleri meydana gelir. Tepe yamaçlarında kurulu şehirlerde

kirliliği gündüz tepeye taşıyıp, gece de vadiye sürükleyen vadi esintileri ile kıyı şehirlerde görülen meltem rüzgarları bunlardandır.

2. Şehrin etrafı dağlar ve tepelerle çevrili olması durumunda hava yatay atmosfer hareketiyle, diğer bir deyişle rüzgarla temizlenemez. Bu durumda dikey hava cereyanları harekete geçer. Atmosferin üst seviyelerinden yeryüzüne kirliliğin hareketi hemen hemen dikey olmaktadır ve yeryüzü seviyesinden yukarıya doğru hava temizlenmektedir. Normal olarak meydana gelen bu iki mekanizma yılın her gününde oluşmaktadır.

Dikey olarak yeryüzüne doğru inen bu baskı çoğu zaman atmosferik çevirimin bir sonucudur. Bu çevirim yer yüzünden yukarıya doğru çıkıldıkça sıcaklığın artmasının bir sonucudur. Ancak yükseldikçe sıcaklığın azalması daha çok alışılmış bir çevirimdir. Bir hava kütesinin dikey doğrultuda yükselmesi, onun soğumasına, alçılması da ısınmasına yol açar. Yani yükseklikle sıcaklığın azalması doğru orantılıdır. Eğer gerçek sıcaklık profili sıcaklıkla azalacağına artarsa buna inversiyon denir.

Sıcaklık inversiyonu, hava kirlitici olmamakla birlikte, esintisi olmayan çukur yerlerde çok ciddi hava kirliliklerine sebep olmaktadır. Atmosferin üst katmanları daha soğuk olduğundan, ısınan hava yukarıya doğru çıkmaya başlar ve bunun sonucunda zehirli gazlar ve partiküller atmosferin üst kısımlarına doğru taşınır. Fakat bazen meteorolojik şartlar gereği sıcaklık profili değişir soğuk hava altta, sıcak hava ise üstte kalır. Bunun sonucu, dikey hava hareketleri belirli bir yükseklikte durur ve kirli hava belirli bir bölgede veya şehrin sınırları içinde toplanır ve o bölgeyi kirlilik kaplar. Sıcaklık inversiyonu dediğimiz bu tabaka, hava hareketlerinin önüne bir perde gibi gelir ve kirliliğin dağılmasına sebep olur.

Inversiyon tabakası geçirgen olduğundan, güneş ışınları bu tabakadan geçer ve bunun altında kalan kirli yerleşim merkezinin havasında fotokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bu durum daha ağır atmosfer kirlenmesine sebep olur.

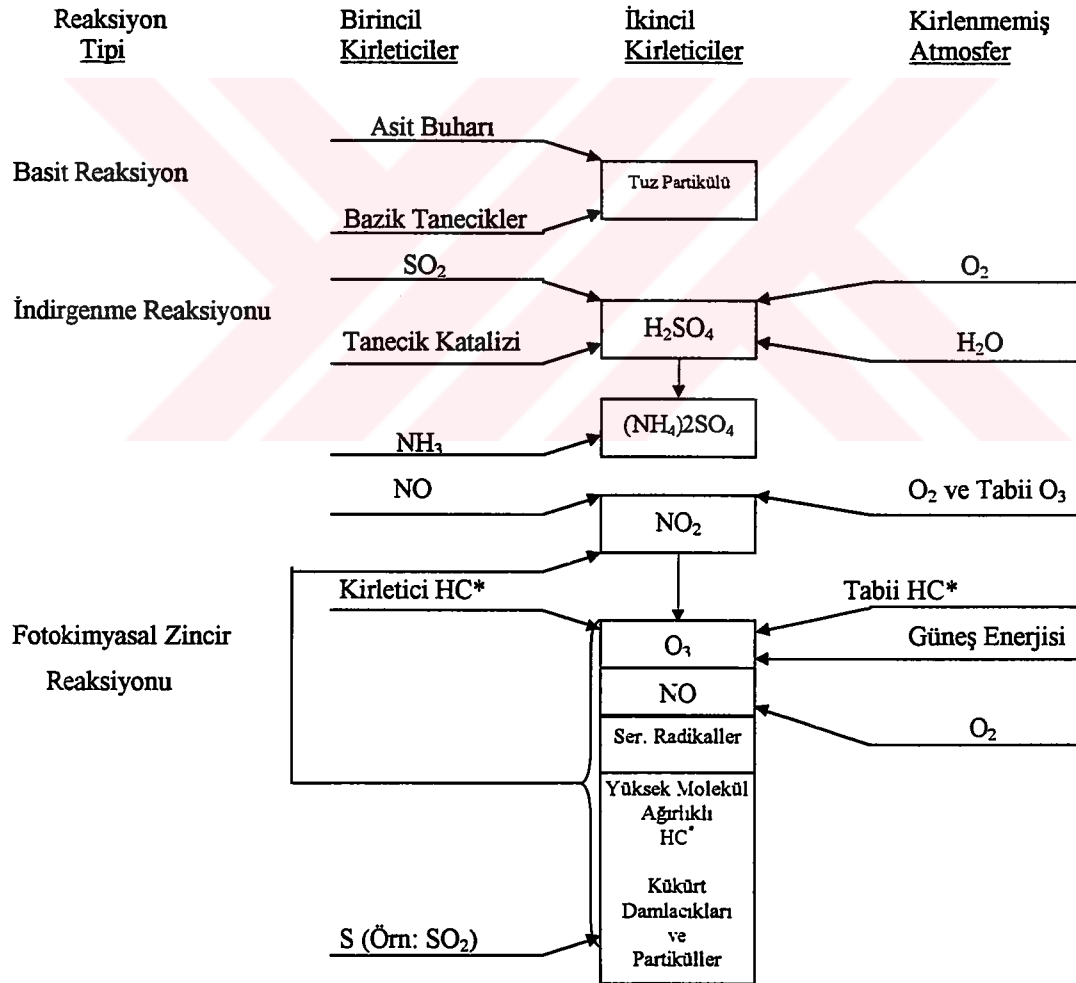
Kirlilik konsantrasyonunun artması önemli bir olaydır. İnsanlar, dünyanın büyük şehirlerinde hava kirliliğine şiddetli maruz kalmalardan dolayı ölüm hadiseleri meydana gelmiştir.

Genellikle kompleks bir yerleşim yeri bir kaç şehir, kasaba veya köy içerebilir. Bu yüzden yerleşim yerinde kirlilik probleminin çözümü için uygun bir organizasyona ihtiyaç vardır. Örneğin; hava kirlilik kontrol merkezi gibi.

2.4. HAVA KALİTESİ

2.4.1. Birinci ve İkinci Tür Kirleticiler

Kirleticiler kaynakların sebep olduğu ve sezilebilir miktarlarda atmosfere saldırdığı gaz ve buharlar, oksitlenme prosesi (CO_2 , CO , SO_2 ve NO_2) ve endüstriyel prosesiyle (H_2S , NH_3 , HCl ve HF) oluşurlar. Ayrıca buharlaşabilen çözücüler ve benzin fraksiyonları, parafinler, olefinler ve aromatik bileşikler kirleticiler kaynakları arasındadırlar. Bu gibi maddeler kirleticiler kaynaklarından doğrudan dışarı salınan birinci tür kirleticilerdir. Bununla beraber bu tür kirleticiler hava kirliliğinin zararlı etkilerinin tamamını oluşturmazlar.



Şekil 2.5. Birincil ve ikincil kirleticiler (*Reaksiyon katalizsiz oluşmaktadır)

Atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, birinci tür kirleticiler ve kirlenmemiş atmosfer bileşenleri arasında meydana gelmektedir (Stern *et al.*). Havadaki tanecikler ve diğer bileşenler ile gazların ve buharların reaksiyonu sonucu meydana gelen yeni kimyasal bileşikler epeyce büyük bir liste oluşturmaktadır. Atmosferde meydana gelen bu kirleticiler ikinci tür kirleticilerdir. Bunlar daha ziyade, dumanlı sis, hafif sis, kanserojen maddeler, ve çoğu bitki örtüsüne ve materyallere zarar veren nitelikteki hava kirleticileri olarak algılanırlar. Hava kirliliği açısından birinci derece kirleticiler ikinci derece kirleticilerin kaynağını oluştururlar. Bu ikinci derece kirleticilerin kontrolü, özel kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla veya ikinci derece kirlilik oluşturan maddeleri meydana getiren bu birinci derece kirliliklerin kontrolü ile sağlanabilir.

2.4.2. Hava Kalite Seviyeleri ve Ters Etkileri

Amerika Birleşik Devletlerinde 1990 yılında ölçülmüş havadaki taneciklerin konsantrasyonları ve ortalama kimyasal kompozisyonları Tablo 2.2'de görülmektedir (Stern *et al.*). Tabloda verilen partikül materyalinin % 30'u civarındakiler ince fraksiyondur ($<2, 5 \mu\text{m}$), % 30'u kalın fraksiyondur ($>2, 5 < 15 \mu\text{m}$), ve % 40'ı daha kaba fraksiyondur (15 ve $50 \mu\text{m}$ arasında).

Hava kirliliği canlılar üzerinde ters etkilere sahiptir. Objektif bir hava kirlilik kontrolü, atmosferdeki bütün kirlilik kategorilerinin maruz bıraktığı ters etkilerin ortadan kaldırılmasıyla olur. Bu ters etkiler karakteristik etki zamanlarına sahiptir. Kirliliğin kısa dönem (saniyeler veya dakikalar), orta dönem (saatler veya günler) ve uzun dönem (aylar veya yıllar) süresince ters etkileri ortaya çıkmaktadır. Bu etkiler Tablo 2.3'te görülmektedir (Stern *et al.*). Havadaki kirlilik konsantrasyonu, etkiyi meydana getiren konsantrasyon seviyesinden düşük olduğu zaman bu ters etki olmamaktadır.

Tablo 2.2. Havada asılı taneciklerin kimyasal kompozisyonları ve atmosferik konsantrasyonları (% değerler maddenin toplam kütleyle oranını, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ise madde miktarlarını ifade etmektedir)

Numunenin Tipi :		Şehir Merkezi				Varoş			
Numune Sayısı :		745				2255 ^a		133 ^b	
Tanecik Büyüklüğü :		15-2.5 μm arasında		2.5 μm 'den daha ince		50 μm civarı ve daha ince			
	745 Değerin Ortalaması	%	745 Değerin Ortalaması	%	2255 Değerin Ortalaması	%	133 Değerin Ortalaması	%	
Toplam Ağırlık	21, 655	100, 00	22, 680	100, 00	74, 990	100, 00	36, 504	100, 00	
Alüminyum	1, 797	8, 30	0, 353	1, 56	-	-	-	-	
Antimon	0, 051	0, 24	0, 050	0, 22	-	-	-	-	
Arsenik	0, 003	0, 01	0, 004	0, 02	0, 005	0, 01	0, 003	0, 01	
Bakır	0, 019	0, 09	0, 026	0, 12	0, 143	0, 19	0, 136	0, 37	
Baryum	0, 060	0, 28	0, 060	0, 26	0, 273	0, 36	0, 281	0, 77	
Berilyum	-	-	-	-	(0, 095)	-	(0, 084)	-	
Brom	0, 019	0, 09	0, 077	0, 34	-	-	-	-	
Civa	0, 003	0, 01	0, 003	0, 01	-	-	-	-	
Çinko	0, 038	0, 18	0, 067	0, 30	0, 147	0, 20	0, 114	0, 31	
Demir	0, 743	3, 43	0, 205	0, 90	0, 923	1, 23	0, 254	0, 70	
Fosfor	0, 056	0, 26	0, 021	0, 09	-	-	-	-	
Kadmiyum	0, 006	0, 03	0, 007	0, 03	0, 002	0, 01	0, 001	0, 01	
Kalay	0, 006	0, 03	0, 006	0, 03	-	-	-	-	
Kalsiyum	1, 503	6, 94	0, 304	1, 50	-	-	-	-	
Klor	0, 440	2, 03	0, 155	0, 68	-	-	-	-	
Krom	0, 008	0, 04	0, 006	0, 03	0, 013	0, 02	0, 015	0, 05	
Kobalt	-	-	-	-	0, 001	0, 01	0, 001	0, 01	
Kurşun	0, 083	0, 38	0, 314	1, 38	0, 353	0, 47	0, 066	0, 18	
Mangan	0, 021	0, 10	0, 013	0, 06	0, 031	0, 04	0, 008	0, 02	
Molibden	-	-	-	-	0, 002	0, 01	0, 001	0, 01	
Nikel	0, 004	0, 02	0, 007	0, 03	0, 007	0, 01	0, 002	0, 01	
Potasyum	0, 222	10, 3	0, 156	0, 69	-	-	-	-	
Selenyum	0, 001	0, 01	0, 002	0, 01	-	-	-	-	
Silikon	2, 561	11, 83	0, 360	1, 59	-	-	-	-	
Stronsiyum	0, 246	0, 21	0, 051	0, 22	-	-	-	-	
Sülfür	0, 339	1, 56	2, 056	9, 07	-	-	-	-	
Titanyum	0, 042	0, 19	0, 015	0, 07	-	-	-	-	
Vanadyum	0, 008	0, 04	0, 010	0, 04	0, 015	0, 02	0, 004	0, 01	
Nitrat	0, 699	2, 33	1, 071	4, 71	4, 647	6, 20	2, 341	6, 41	
Sülfat	0, 706	3, 26	5, 30	23, 37	10, 811	14, 42	8, 675	23, 77	
% Toplam	-	43, 82	-	47, 34	-	23, 20	-	32, 64	

(a; şehir merkezinden b; varoşlardan toplanan numune sayısı)

Tablo 2.3. Kirliliğe karşı cevap zamanlarının kategorilere göre dağılımı

Kategori	Karakteristik Cevap Zamanları		
	Kısa Periyot (Saniyeler-Dakikalar)	Orta Periyot (Saatler-Günler)	Uzun Periyot (Aylar-Yıllar)
İnsan	Koku, Görüş, Deri ve göz tahrişi	Solunum Hastalıkları	Kronik Bronşit Akciğer Kanseri
Hayvan-Bitki	Ürün ve Bitkilerde renk kaybı	Tarla ürünlerinde kayıp Süs bitkilerinde hasar	Çiftlik hayvanlarında solu- num hastalıkları, Bitki ve meyvelerde verim kaybı
Madde	Asit damlacıklarıyla oluşan çukurlar	Plastiklerde çatlama Boyalarda kabarma	Korozyon Maddelerin bozunması

2.5. HAVA KİRLİLİĞİNİN KAYNAKLARI

2.5.1. Tabii Kaynaklar

Hava kirliliğinin tabii kaynakları, insanların sebep olmadığı kaynaklardır. Patlayan bir volkan partikül maddeleri fişkırtır. Ayrıca SO₂, H₂S ve CH₄ gibi kirletici gazları dahi dışarı atar. Bu patlamadan açığa çıkanlar volkanik kaynaktan epeyce uzak mesafelerdeki çevreye önemli derecede zarar verebilir. Volkanik partikül materyalinin toz bulutu ve gazları çok uzun zaman periyodunda havada kalmaktadır.

Çayırlar üzerinde ve ormanlardaki kazara çıkan yangınlar da çoğu zaman tabii kaynaklar olarak sınıflandırılırlar. Bu gibi yangınlar, duman, yanmamış hidrokarbonlar, CO, NO_x, ve külden oluşmuş bu kirleticilerin büyük miktarlarını yayar.

Partikül maddesinin çok büyük miktarlarının toz fırtınasıyla taşınması dünyanın çoğu yerlerinde hava kirliliğinin yaygın tabii kaynağıdır.

Dünyanın okyanusları kirliliğin önemli bir tabii kaynağıdır. Denizler mütemadiyen atmosfere tuz partiküllerinden oluşmuş aerosolleri yaymaktadır ki bunlar korozif maddelerdir.

Tabii kirleticilerin yaygın bir kaynağı da bitkiler ve yeryüzündeki ağaçlardır. Hatta, bu kirletici kaynak, fotosentezle oksijen-karbondioksit dönüşümünde büyük rol oynayan bitkilerin yeşil yapraklarıdır. Bunlar gezegen üzerindeki hidrokarbonların başlıca kaynağıdır.

Diğer tabii kaynaklar, alkalik ve tuzlu su gölleri gibi kaynaklardır. Bunların çevrelerine etkileri çoğunlukla yöreseldir.

2.5.2. Tabii Olmayan Kaynaklar

Endüstriyel Kaynaklar: Modern insanların ihtiyaç duyduğu endüstriyel üretim endüstriyel kaynaklı kirliliklerin oluşmasına neden olmuştur. Endüstriyel kirliliğin büyük bir bölümü işlenmemiş materyalden ürün elde etme proseslerinden meydana gelmektedir. Örneğin, maden cevherinden demir, ağaçlardan kereste, ham petrolden benzin ve taş ocağından taş eldesi gibi.

Endüstriyel kirlilik ayrıca, işlenmiş materyallerden dönüşüm ürünlerini yapan endüstriler tarafından da yayılmaktadır. Örneğin; katılar ve çözücülerden boya, kaya ve petrolden asfalt, çelikten otomobil gövdesi ve keresteden mobilya gibi. Endüstriyel proseslerden yayılan kirlilikler çeşitli ve çoğu zaman komplekstir (Stern, 1993).

Kamu İşletmeleri: Modern toplumda kamu işletmelerinin önemi bir hayli fazladır. Bir elektrik santrali, evlerimize ısı ve ışık, televizyon, buzdolabı, çamaşır makinesi ve elektrikli ev aletleri için güç sağlayan elektriği üretir. Kamu işletmeleri birinden diğerine enerji değiştiren ve taşıyan iş yerleridir.

Kamu işletmesinin bir diğer tipi de modern toplumun harap ettiği bir seri hava kirlilik kaynağıdır. Bir fazla yük, kötü amaç veya kötü bir şekilde yapılan fabrika kanalizasyonu hava kirlilik probleminin sebebidir. Yakılan çöpler umuma ait şikayetlerin kaynağıdır.

Kimyasal ve Yan Ürünler: Kimyasal proseslerden açığa çıkanlar prosesle alakalıdır. Sülfürik asit üreten bir fabrika SO₂ ve H₂SO₄ buharlarını yayar. Sabun üretimi yapan bir fabrika da çeşitli kokuları yayabilir. Prosesle bağlı olarak kirlilik, tek ürün veya toz, aerosoller, buharlar veya gazların bir karışımından ibaret olabilir. Bu ürünler kokulu veya zehirli olabilmektedirler. Birinci olarak oluşan ürünlerin bazıları zararsız olabilir. Fakat

daha sonra atmosferde oluşacak reaksiyonlardan istenilmeyen ikinci kirleticiler meydana gelmektedir.

Reçineler ve Plastikler: Reçine ve plastik üretimi sonucu açığa çıkan gazların bir kısmı yoğunlaştırılarak tekrar kazanılabilir. Fakat büyük bir kısmı atmosfere yayılır. ve kokusu 2 km'den daha uzak mesafelerde hissedilir.

Vernik ve Boya Üretimi: Boya ve vernik üretiminde ısı, saflaştırma ve oluşum için gereklidir. Atmosfere yayılan gaz bileşiklerin çoğu aşırı derece kötü kokuludur. Pişirme ile meydana çıkan uçucu gazlardan atmosfere yayılanlar az veya hiç geri kazanılamaz.

Asit Üretimi: Sülfürik asit fabrikalarından atmosfere yayılanlar SO_2 ve aerosol dumanları, SO_3 , H_2SO_4 ve 10 μm den daha küçük büyüklükteki tanecikleri ihtiva etmektedir. Aerosol dumanları, partiküller, metaller ve sentetik liflerden ibarettir. Nitrik asit, asetik asit ve fosforik asit gibi diğer proses ürünü asitler değişik zehirli ve zehirli olmayan gazları ve kendi asit buharlarını atmosfere yayarlar.

Sabunlar ve Deterjanlar: Sabunlar, yağlar, veya petroler ile bazların reaksiyonu sonucu meydana gelirler. Sabun üretiminde kullanılan hayvansal yağ, bitkisel yağ ve petrolün kokusu kirlilik probleminin başında gelir. Ayrıca atmosfere partikül yayılımı yıkama ve kurulama süresinde meydana gelir. Deterjanlar da benzer yollarla üretilir. Petrolden üretildiklerinde, petrol rafinerisindekine benzer hava kirlilik problemini oluştururlar.

Fosfat Gübreleri: Fosfat gübreleri öğütme ve kurutma ile safsızlıkları uzaklaştırılan fosfat kayasından hazırlanır. Süper fosfat üretimi sırasında fabrikadan atmosfere yayılan kirlilikler gaz halinde florür partikülleri, SO_2 ve amonyaklı partiküllerdir.

Diğer İnorganik Kimyasallar: Modern endüstriyel prosesler için gerekli olan inorganik kimyasalların büyük miktarlarının üretimi, istenilmeyen yan ürünlerin atmosfere yayılmasına sebep olur. Bu prosesler sonucu ince tozlar, soda kül ve tozları, sodyum hidroksit toz ve buharları, azot oksitler ve klor gazı atmosfere yayılmaktadır.

Petrol ve Kömür: Petrol ve kömür, endüstri ülkelerinin tümünde enerjinin başlıca kaynağıdır. Bu da hava kirlilik problemini ortaya çıkarmaktadır. Dünyadaki rafinerilerden ham petrolün elde edilme proseslerinde hidrokarbonların yayılacağı muhakkaktır. Bir petrol rafinerisinden yayılan potansiyel hava kirleticileri; partiküller, hidrokarbonlar, SO_x, NO_x, CO ve kötü kokulardır. Kömürün yanmasıyla da benzer hava kirlilik problemleri açığa çıkmaktadır.

Metal Endüstrisi: Metalürji sanayii hava kirliliğinin aşikar kaynaklarındanır. Metalürji ocakları mikrondan daha küçük büyüklükteki tozları ve buharları atmosfere salar. Demir ve çelik endüstrileri ocaklarından yayılan hava kirleticileri; metal oksitler, dumanlar, buharlar ve aerosol tüylerini oluşturan tozları ihtiva etmektedir. Ayrıca organik ve inorganik gazları da içermektedir.

Dökümhane ocaklarından yayılanlar nispeten küçüktür, fakat önemlidir. Kontrolsüz bir döküm ocağı, toz, buhar, duman ve yağ buharlarını yayar. Ayrıca CO, NO_x ve organik gazları yaymaktadır.

Çevre üzerine endüstrinin çok açık etkilerinden biride maden ocaklarından bakır, kurşun ve çinko gibi metallerin ve metal oksitlerinin rüzgarın yönüne bağlı olarak dağılmasıdır. Arsenik, kadmiyum, bizmut ve diğer ağır metallerin çoğu metalürji proseslerinden yayılmaktadır.

Taş ve Kil Üretimi: Taş ocaklarından taş çıkartılması esnasında partikül materyalinin büyük miktarları atmosfere yayılır. Bu partiküller akciğerde hasara yol açan büyüklükteki ince mineralleri içermektedir.

Kil, talk, çimento, tebeşir ve benzeri gibi üretim proseslerinin her bir safhasında partikül materyali yayılmaktadır. Cam üretimi esnasında da 300 mikrometre büyüklüğündeki partiküller ve tozlar atmosfere yayılmaktadır.

Orman Üretim Endüstrisi: Ormandan kereste, iplik ve kimyasallar daima üretilir. Hasat zamanı bu kaynaklar toz ve diğer partikülleri meydana getirecektir. Bu, rüzgarın yönü ile orantılı olarak yerleşim yerlerindeki duman, gaz ve partikül hava kirliliğine neden olur.

2.5.3.Hareketli Kaynaklar

Hava kirliliğinin hareketli kaynakları, onun kendi kuvvetiyle bir yerden bir başka yere hareket yeteneği olan kaynaklardır. Buna göre bir otomobil hareketli bir kaynaktır. Genelde hareketli kaynaklar nakil vasıtaları olarak bilinir. Fakat inşaat teçhizatları, benzinle çalışan çimen biçme makineleri ve benzinle çalışan diğer el aletleri gibi kaynaklar da bu sınıfta yer almaktadır. Bu kaynaklar farklı, basit veya kompleks kirleticilerin değişik miktarlarını atmosfere yayarlar.

2.6. HAVA KİRLİLİĞİNİN ETKİSİ

2.6.1. Hava Kirliliğinin İnsanlar Üzerine Etkisi

İnsanlar üzerinde hava kirliliğinin başlıca solunum, kan dolaşımı ve koklama üzerine etkisi olmaktadır. Solunum sistemi hava kirleticileri için giriş yoludur. Kirleticilerin insan sağlığına etkileri klinik, epidemioloji (salgın hastalık bilimi) ve toksikoloji (zehir bilimi) olarak üç tip çalışma yapılmıştır. Klinik ve epidemiolojik çalışmalar insan denekleri üzerinde yapılmış. Toksikoloji çalışmaları ise hayvanlar ve basit hücreli sistemler üzerinde yapılmıştır (Lee and Mudd, 1979).

Atmosferik kirleticilerden NO_2 partikülleri NO_x ler içinde en zararlı etkisi olanıdır. Yüksek dozlarda 1000 ppm civarında ölümlere sebep olmaktadır. 1, 5 ppm civarında burun ve boğazı tahriş etmekte, 10 ppm civarında ise gözde yanmaya sebep olmaktadır. Ayrıca solunum sisteminin hastalıklara karşı hassasiyetini artırmaktadır.

CO gazı, 100 ppm ve üzeri konsantrasyonlarda öldürücü etki yapmaktadır. CO, insan kanında bulunan hemoglobin ile reaksiyona girerek karboksi hemoglobin (COHb) oluşturur. Bunun sonucu olarak da kan dolaşımı ile O_2 'nin taşınması engellenmektedir. Sonuçta vücudun halsiz düşmesine sebep olmakta ve kalp hastalıklarını artırmaktadır. COHb konsantrasyonu arttıkça ölüme kadar varabilen sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

SO_2 partikülleri, 10 ppm'in üzerinde boğaz yanması ve göz tahrişi yapar. 20 ppm civarında öksürme ve aksırmalara sebep olur. Solunum sistemi üzerine etki ederek kronik

solunum hastalıklarına sebep olmakta ve vahim solunum hastalıklarına yakalanma riskini artırmaktadır.

Çocuklar üzerinde bu etki, yetişkinlere nazaran çok daha fazladır. 3 yaş altındaki çocukların böbrek, karaciğer ve enzim sistemleri yetişkinlerdeki kadar gelişmediğinden hava kirlilik unsurlarından daha ciddi biçimde etkilenebilir ve çoğu zaman bu etkiyi solunum yolu hastalığı şeklinde, hayat boyu üzerlerinde taşıyabilirler (WHO, 1987).

İkinci derece kirleticilerden olan hidrokarbonlardan alifatik hidrokarbonların 500 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda insanlar üzerinde şiddetli zehir etkisi yaparak 1-2 saat içinde ölümlere yol açabilir. Örneğin, konsantrasyonu 600 ppm olan toluen buharlarının bulunduğu bir atmosferde bulunan insanlarda, sinir sistemi üzerinde olumsuz etkiler, felçler ve 8 saatlik süre sonunda ölümler görülmektedir. Hidrokarbonların atmosferdeki sınır konsantrasyonu 25 ppm kadardır (Gündüz, 1994; WHO1987).

Ozon konsantrasyonu 0, 3 ppm civarında olan bir atmosferde, gözde yanma ve sulanmalar, 1-3 ppm civarında şuur kaybı meydana gelmektedir. 9 ppm civarında da akciğerde su toplanması ve fonksiyonlarında azalmalar görülmekte, öksürük, göğüs rahatsızlıkları ve astım rahatsızlıklarında artmalar gözlenmektedir. Nihayetinde ölümlere kadar götürmektedir (Scott, *et al.*, 1976).

Peroкси nitratlar ve aldehitler çok kirletici ve çok daha kuvvetli toksik etkisinden dolayı tehlikelidirler. Gırtlakta şişmelere ve tahrişe yol açmakta, gözleri tahriş etmektedir (Müezzinoğlu, 1987).

İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yoluyla girer. Sindirim sistemiyle giren kurşunun ancak % 5-10'u kana karışır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun % 30-40'ı kadar kana karışır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikerek kansızlığa neden olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi mevcut olanlarında biyolojik ömrü azalır. Kurşun benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur (Gündüz, 1994).

Yapılan çalışmalarda, çocuklarda kurşunun mevcudiyeti düşük zihinsel gelişmenin ve davranış bozukluklarının en büyük nedeni olarak belirtilmektedir (Smith, 1976).

Kadmiyum atmosfere çoğunlukla çinko, bakır ve kurşun elde etme tesislerinden yayılmaktadır. Ayrıca ziraatta kullanılan süper fosfat ve yine bazı gübreler bol miktarda

kadmiyum içermekte ve onu çevreye yaymaktadır (Gücin ve Baltepe, 1989). Kadmiyum organizmaya solunum ve gıda yoluyla girer. Vücuda alınan kadmiyumun mide rahatsızlıklarına neden olduğu belirtilmiştir. Bronşit, anfizom, anemi ve böbrek taşı kadmiyumun sebep olduğu rahatsızlıklardandır. Kadmiyum zehirlenmesi olan kişilerde adrenal bezinin etkilendiği, üreme sistemi mekanizmaları ve hemoglobun seviyesinde düşmeler olduğu saptanmıştır (Stoewsand *et al.*, 1987).

Çinko atmosfere endüstri kaynaklarından yayılmaktadır. Solunum yoluyla alınan çinko tozlarının damarları büzücü etkisiyle kan dolaşımını olumsuz etkilemektedir. Çinkonun zehir etkisi olmakla birlikte çinkoya atfedilen bir çok zehirlenme vakası, kurşun, kadmiyum, antimon ve arsenik gibi diğer metallere ait olabilir. Pirinç sıtması ve çinko gribi diye bilinen metal rahatsızlıkları, çinko oksit buharlarının veya tuzlarının teneffüs edilmesine dayandırılabilir. Çinko buharlarının teneffüsü baş ağrısına, yüksek ateşe, kırgınlığa, öksürüğe ve sinirsel depresyona sebep olur (Sevgican, 1977).

Mangan, endüstride kullanımı yaygın olan bir metaldir. Mangan zehirlenmesinde insanlarda görülen belirtiler, psikomotor rahatsızlığı ve halüzinasyonlardır. Mangan zehirlenmesinin sebep olduğu eklemelerde sertleşme, parkinson hastalığının belirtilerine benzer ve Wilson hastalığının belirtilerini de gösterir.

Bakır endüstride, çok iletken bir metal olduğu için, elektrik sanayiinde, kimyasal katalizörler yapımında ve boya sanayiinde kullanılmaktadır. Bakırın insan vücudunda aşırı birikmesi durumunda ani ölümlere neden olan wilson hastalığına neden olmaktadır (Baykut, 1981).

Demir canlı organizmalar için gerekli bir element olduğu gibi eksikliği veya fazlalığı olumsuz etkilere neden olmaktadır. Vücutta demir eksikliğinde meydana gelen önemli hastalık kansızlıktır. Ayrıca demir yetersizliği bulunan kişilerde yorgunluk, bitkinlik, çabuk yorulma, dilde çatlama ve tırnakların büyümesinde aksaklıklar görülmektedir. Vücuda fazla alınması durumunda ise hemosiderosis ve karaciğer bozukluklarına yol açmaktadır.

2.6.2. Solunum Sistemi Üzerine Partiküllerin Etkisi

İnsan solunum sisteminin başlıca fonksiyonu kanı temizlemek için O₂'yi almak ve vücuttan CO₂'i salıvermektir. Çevremizde atmosfer ile solunum sistemi birbirini

etkileyeceğinden dolayı N_2 ve O_2 'den başka hava kirleticiler ve eser gazlar da solunum sistemine dahil olacaktır. Solunum sisteminde partikül ve gazlar solunum yoluyla akciğere girip yerleştikten sonra birçok etkiye sebep olmaktadır. Hava üst solunum yerlerinden geçerken ısı kazanması ve kaybetmesi ile vücut ısısını etkiler. Daha sonra soluk borusu ile akciğer borusu içinden geçerek akan hava her iki bronşa boşalarak keselerin içine yerleşir. Kütle transferi son bulan bu yerde, moleküler difüzyon ile kontrol altına alınır. Solunum yolunun değişik kısımlarındaki farklı akışlardan dolayı hava ve kirleticilerin geçici olarak durdurulması, partiküllerin akciğerdeki davranışını etkileyecektir (Hileman, 1982).

Akciğerde partikülün davranışı akış yönündeki partiküllerin hareketine bağlıdır. Gazlar için başlıca faktör, solunum sisteminin farklı yerlerindeki gaz moleküllerinin çözünürlüğüne bağlıdır.

Partiküllerin aerodinamik özellikleri onların büyüklüğü, şekli ve yoğunluğuna bağlı olmaktadır. Zincir tip veya ip şeklindekilerin davranışı, havanın akışı yönünde yönlendirilmesine bağlıdır. Solunum sisteminin farklı kısımlarında taneciklerin çökmesi onların büyüklüklerine bağlıdır. Burun delikleri havadan gelen çok ince partiküllerinin yanı sıra $5 \mu m$ çapına kadar büyük toz partiküllerinin içeri girmesine de izin verir. Atmosferdeki partiküller $0,01 \mu m$ ile $50 \mu m$ arasında değişmektedir. $5 \mu m$ den büyük partiküller burun yolundaki kıllar üzerinde tutunmasıyla burada çöklerler. Küçük partiküller burun yolundan geçerek bronşlara ait soluk borusunda ve akciğerlerde çöklerler. Çok küçük partiküller hava akımının hemen hemen azaldığı bronş uçlarında Brown hareketiyle hareket ederek yer değiştirirler. Buralara kadar taşınan bu partiküller yıllarca sürebilecek toksik etkiler gösterebilirler. Bu partiküller sinerjistik etki dediğimiz siliolarların yukarıya doğru yapılan temizleme hareketini engellemektedir. Ayrıca zehirli gazları adsorbe ederek akciğerlere taşıyıp, kana karışmasını sağlarlar. Dolayısıyla da insanda müzmin öksürüklere ve zehirlenmelere sebep olurlar. Yine bu partiküller, içinde bulundukları kurşun, civa, kadmiyum, nikel ve bizmut gibi metallerin kana karışmasını sağlayarak akut zehirlenmelere sebep olurlar (Müezzinoğlu, 1987).

Partikül çapı küçüldükçe oksitlenmesi daha kolaylaşır ve zehirlilik derecesi artar. Sert metal kurşun ile temas tehlikeli değildir, ancak kurşun buharı ve kurşun oksit tozlarının solunması tehlikelidir.

2.6.3. Hava Kirliliğinin Diğer Etkileri

Hava kirleticilerin hayvanlar, bitkiler, materyaller ve yapılar üzerine de değişik etkileri vardır. SO_x ve NO_x gazlarının etkisiyle meydana gelen asit yağmurları metaller üzerinde korozyona ve yapı malzemelerin üzerinde tahribata sebep olmaktadır. NO_x gazları özellikle tekstil ürünleri üzerine etki ederek boyalarını soldurduğu gözlenmiştir (Levitt, 1972). Deri kağıt gibi maddelerin SO_2 'yi adsorplayarak mukavemetlerini kaybettikleri tespit edilmiştir. Ayrıca SO_x gazları yağlı boyaların temel maddesi olan bezir yağını kurutarak kırılmalarına neden olmaktadır (Hindawi, 1970)..

Atmosferde meydana gelen ikinci derece kirleticiler çok tehlikeli etkilere sebep olmaktadır. Bu kirleticilerden ozon maddelere etki ederek ozon eksilmesi denilen olayı meydana getirir. Bunun sonucunda özellikle polimer ürünlerinden lastikler elastikiyetini kaybederler. Ayrıca ozon naylon, poliester ve sellüloz gibi polimerleride eksiltir. Havanın nemi ve ışık gibi faktörler bu tepkimeleri hızlandırır. Ozona maruz kalan bitkilerin yaprakları üzerinde ölü yumruların oluştuğu ve sarardığı gözlenmiştir (Treshow, 1970). Peroksi asetil nitrat çok kirleticisi ve tehlikelidir. Turunçgiller üzerinde önemli zararlar meydana getirdiği tespit edilmiştir (Heck and Brandt, 1977)

Atmosferdeki partiküller kimyasal bileşimine bağlı olarak eşyalar üzerinde çeşitli etkilere sebep olmaktadır. Bu etkiler cila incilmesi ve korozyon etkisidir. Metal yüzeyler kuru havada partiküllere karşı dayanıklıdır. Fakat nemli havada bulunan su buharı partiküller ile yoğunlaşarak korozyonu hızlandırır. Yapılan çalışmalar korozyonun endüstri bölgelerinde daha çok olduğunu göstermiştir (Smith, 1974). Bazı partiküllerin yağlı boyalarla reaksiyonundan dolayı korozyon etkisi artar. Bu yüzden cila ve boya gibi işlemlerin tozlu havada yapılmaması gerekir. Patikül konsantrasyonu arttıkça elbiseler sık sık temizleneceğinden ömürleri de azalır. Pamuklu, naylon ve keten kumaşlar asidik partiküller etkisiyle çok kısa bir süre içinde parçalanırlar.

Çimento fabrikaları çevresinde yapılan bir çalışmada tozların hava nemiyle birlikte bitki yapraklarının üst kısımlarında bir kabuk oluşturduğu ve bu kabuğun bitkilerin ışık ve karbondioksitten faydalanmasına engel olduğunu ortaya koymuştur. Bitkilerde toplanan toksit metallerin hayvanlara da geçtiği bir başka etkidir (Smith, 1981).

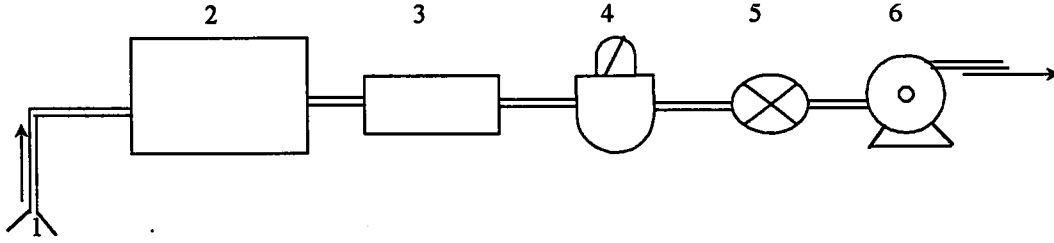
Partiküller, fotokimyasal sis oluşturarak görüş mesafesini daraltacağından trafik kazalarına neden olurlar. Görüş mesafesinin azalmasının nedeni ise, ışığın saçılmasıdır. Partikül büyüklüğü 0, 1-1 µm olanlar görünen ışığın dalga boyuna yakın olduğu için ışığı daha çok dağıtırlar. Bu nedenle yerleşim alanlarının kırsal kesimlere oranla daha az güneş ışığından faydalandığı ortaya çıkan bir başka gerçektir (Keller, 1978).

2.7. GAZ VE AERESOL NUMUNELERİNİN ÖRNEKLENMESİ

Hava kirliliğinin derecesini direk olarak burun vasıtasıyla koklayarak bir dereceye kadar anlayabiliriz ve bir kaç yaygın atmosferik kirlilik oluşturan maddenin kimliğini tespit etme koklama vasıtasıyla mümkündür. Ancak bu metot kantitatif değildir. Çoğu bileşikler kokusuzdur veya koklama ile belirlenebilme limitinden daha aşağı seviyelerde zehirlidir. Bu nedenle kirlilik diğer metotlarla tayin edilmelidir. Atmosferdeki düşük seviyelerde kirlilik oluşturan maddelerin doğrudan ölçümü, mevcut analitik tekniklerin yeterli derecede duyarlı olmaması nedeniyle mümkün değildir. Genellikle konsantre edilmiş örnekler oluşturmak gerekmektedir. Bunun için diğer hava bileşenlerinden ayırt edilerek ve deriştirilerek atmosferden numuneler toplamak gereklidir. Deriştirilerek toplanmış numunelerin kütlesi ve kirliliğin atmosferdeki konsantrasyonu çeşitli fiziksel veya kimyasal metotlar ile hesaplanır.

Hava numuneleri bir anda toplanmamalıdır. Bir kaç saniyeden bir kaç haftaya değişebilen periyotlarda toplanmalıdır. Örneklemenin en küçük periyodu genellikle pompa kapasitesi veya ayırım işleminin verimi ile sınırlanmıştır. Analiz için yeterli partikül miktarını toplamak için, hava akış hızını ve örnekleme zamanını değiştirmek mümkündür. Çok kısa örnekleme periyotları daha uzun periyotlara göre zamanla çevredeki değişimler hakkında daha çok bilgi verir. Ancak her zaman geçerli değildir. Şekil 2.6'de hava kirliliği örnekleme için; hava girişi, tanecikleri hava bileşenlerinden ayıran ve konsantre eden bölme, pompa ve geçen havanın hacmini ölçen bir üniteden oluşan bir sistem görülmektedir. Kullanılan pompa yağsız olmalı ve sızıntı kaçağı olmamalıdır. Hacim ölçüm cihazı statik basınçtaki değişim için ayar edilmelidir.

Gazların veya taneciklerin örneklenmesi esnasında filtre odasındaki filtrede toplanan tanecikler boru girişine ve boru yüzeyine de tutunacaktır. Kullanılan borunun boyunu kısaltarak bu giriş yolundaki etkileşimi ve zamanı azaltmak mümkündür. Boru içindeki O_3 ve NO_x için önemli kimyasal reaksiyonlar 5 saniyeden daha uzun geçiş zamanlarında gözlenmektedir (Butcher and Ruff, 1971).



Şekil 2.6. Hava numunelerinin örneklenmesi sisteminin şematik görünümü 1) Hava girişi, 2) Deriştirme, 3) Basınç kontrolü, 4) Hava hacim ölçer, 5) Hava akış kontrolü, 6) Pompa

Giriş bölümü içinden geçip toplama esnasında boru duvarları üzerinde fiziksel veya kimyasal sorpsiyonla, aerosoller ve nemin çökmesi ile veya boru duvarlarında tutunmuş gazların serbest kalması nedeniyle girişimler meydana gelir (Bowermaster ve Shav, 1981; Crittenden and Read, 1976). Numune giriş kısmında meydana gelen bu girişimler HNO_3 gibi çok reaktif gazlar için daha çok geçerlidir. Kullanılan boruların cinsi ölçümü yapılacak olan kirliliklere bağlıdır. Genelde cam ve teflon, paslanmaz çelik, polietilen ve diğer plastik maddelerden daha elverişlidir.

Çok düşük gaz konsantrasyonlarının örneklenmesi sırasında fiziksel adsorbsiyon daha da önemlidir. Böyle durumlarda teflon bile inert değildir. Adsorpsiyonu azaltmak için örneklemeden önce uygun boru materyalinin seçimi gereklidir. Fiziksel adsorbsiyon çoğunlukla geri dönüşlüdür ve uygun şartlar sağlandığında adsorplananlar desorpsiyona uğrayabilir.

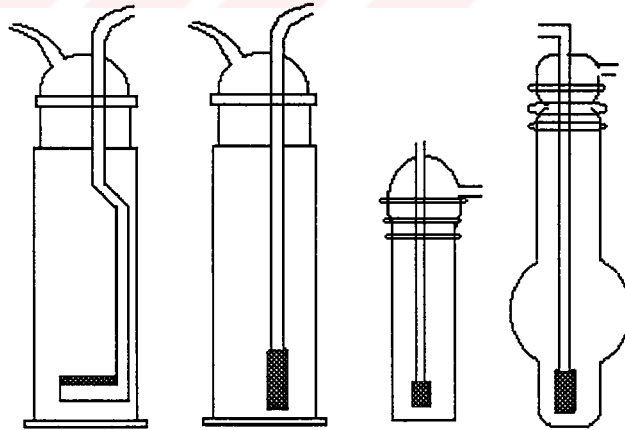
2.7.1. Kirletici Gazların Örnekleme

2.7.1.1. Hava Kabarcığı ile Absorpsiyon

Hava kirliliğinin önemli bir bölümünü gazlar veya buharlar oluşturur. Gazlı kirliliklerin ayrılması ve konsantre edilmesi bir kaç yolla yapılabilir. Bunlardan en yaygın olanı bir sıvı çözeltilisinde veya higroskopik bir katı içindeki absorpsiyondur. Bu olay absorbe edilen türlerin uçucu olmayan kararlı bileşikler verebilen ve tersinir olmayan kimyasal reaksiyonlara maruz bırakılmasıyla geliştirilebilir.

Böyle kararlı bileşikleri üretmek için gerekli zaman periyodu, kirletici gazların absorpsiyonunda çok önemli bir faktördür. Absorpsiyon prosesi çoğunlukla gaz/sıvı transferinin kinetiğinin mekanizmasını sınırlamaktadır. Hava örneği ve absorplama çözeltilisi arasındaki temas zamanını artırarak veya gaz/sıvı temas yüzeyini artırarak kinetik sınırlamayı azaltmak mümkündür. Bu havanın akış hızını düşürmekle başarılabilir. Absorbent çözeltilisinin hacmini ve konsantrasyonunu artırmakta benzer bir etki yapabilir.

Absorpsiyon verimini artırmak için çeşitli hava kabarcıklaştırıcılar da kullanılmış ve tavsiye edilmiştir. Bunlardan bazıları Şekil 2.7'de görülmektedir. Daha ziyade basit ve ucuz hava kabarcıklaştırıcıları kullanılır.



Şekil 2.7. Hava kabarcıklaştırıcılar

Hava kirliliğini oluşturan bileşenlerin konsantrasyonlarını ölçmek için toplam absorpsiyona gerek duyulur. Eğer absorpsiyon verimi bilinirse ve sabitse, iki yada daha çok absorban için çok basit bir eşitlikle her absorban da biriken kirliliklerin kütlesi ve hava örneğinin hacminden yararlanarak atmosferik konsantrasyonu Aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir (Smith, 1979). İki absorban için

$$C = \frac{M_1^2}{(M_1 - M_2)V} \quad (2.1)$$

Burada C atmosferik konsantrasyon, V hava numunesinin hacmi ve M_1 ve M_2 birinci ve ikinci absorbanların biriktirdiği kirlilik kütlesidir. Bu eşitlik her bir numune toplayıcısında yeterli kalıntı toplandığında (toplanan kirliliğin kütlesi ile önceki gaz fazdaki kirliliğin kütlesi arasındaki oran yeterli olduğunda) geçerlidir. Çok düşük konsantrasyonlarda numune toplandığında geçerli değildir.

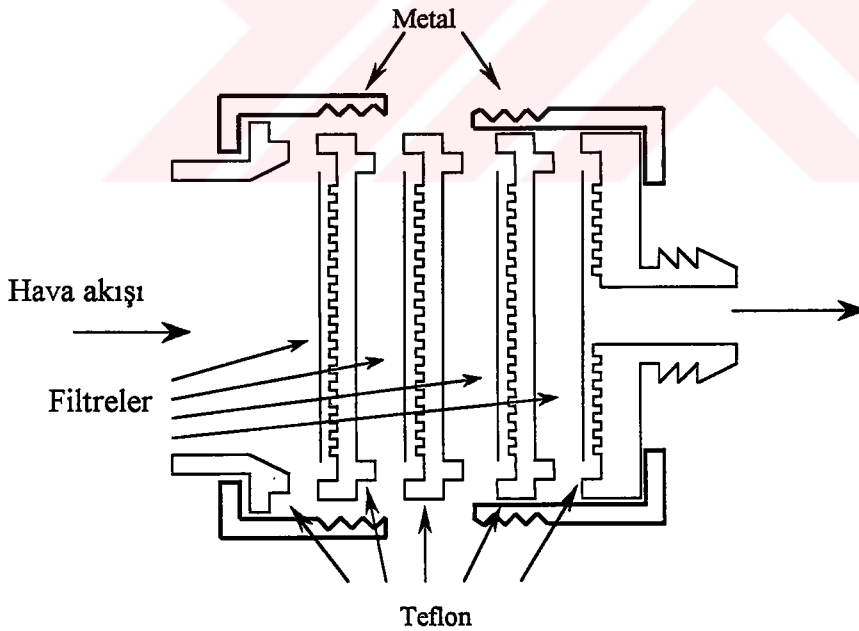
Hava kabarcıklaştırıcılar endüstriyel ve atmosferik kaynaktaki organik ve inorganik kirlilik türlerin ölçümü için kullanılabilir. SO_2 , H_2O_2 , içinde absorpsiyonla örneklenmiş ve tetrakloromercurat (West and Gaeke, 1956), formaldehit (Selvapathy *et al.*, 1987) ve oksaldihidroksamikasit (Paul and Gupta, 1983) ile sülfata dönüştürülerek titrimetri ve spektrofotometri ile analiz edilmiştir. Amerika ve Avrupa Birliğinde de tetrakloromercurat/pararosanilin yoluyla atmosferik SO_2 in ölçümü, günümüzde hala referans metottur. NO_2 örneklenmesi guaiacol (Baveja *et al.*, 1984), trietanalamin/ guaiacol (Mulik *et al.*, 1974) ve sodyum arsenit'teki (Margeson *et al.*, 1978) absorpsiyonuna dayalı saltzman metodu (Leithe, 1971) ile başarılı bir şekilde yapılmıştır. Ozon ve diğer yükseltgenler KI çözeltisinde veya indigodisulfanat (Bergshoeff *et al.*, 1984) içinde toplandıktan sonra oluşan iyodür spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir (Schenkel and Broder, 1982). H_2S (Van den Berge *et al.* 1985), indirgenmiş kükürt (Margeson *et al.*, 1985), formaldehit (Balmat and Maedows, 1985; Daggett and Stock, 1985), izosiyanatlar (Purnell and Walker, 1985), klor (Gabay *et al.*, 1976; Fisher *et al.*, 1987), civa buharları (Morita *et al.*, 1983) gibi çoğu atmosferik kirlilikleri biriktirmek için diğer bazı absorpsiyon metotları geliştirilmiş olup ve hala kullanılmaktadır.

2.7.1.2. Doyurulmuş Filtreler

Atmosferdeki kirleticilerin alıkonulması tutucu ve konsantre edici özelliğe sahip bir kimyasal ayraçla doyurulmuş filtre maddesinden geçirilerek başarılabilmektedir. Doyurulmuş filtrelerde örneklemenin hava kabarcığı ile absorpsiyonuna dayalı örnekleme göre birkaç avantajı vardır. Filtre sistemi daha sağlamdır, geçiş kolaydır, daha az hacim kaplar, çözeltinin buharlaşması problemi yoktur, otomatizasyon daha kolaydır ve çoğunlukla birkaç kirlilik aynı anda farklı doyurulmuş filtrede tutulabilir.

Genel olarak örnekleme, uygun bir filtre tutucuda yer alan önceden doyurulmuş filtreden hava pompalayarak yapılır. Uygun bir dizayn Şekil.2.8'de görülmektedir.

Aerosol taneciklerinin birlikte toplanması adsorbe edilmiş gazların ölçümlerinde girişim yapabilir. Ancak filtrasyonla partiküllerin önceden tutulması bu problemi elimine eder (Forrest *et al.*, 1980). Bazı filtreler reaktif kirlilikleri de adsorbe eder. Örneğin; glass fiber filtreler düşük atmosferik seviyelerde yüksek verim ile SO_2 ve HNO_3 'ü tutmaktadır (Okita *et al.*, 1976).



Şekil.2.8. Doyurulmuş filtrelerle örnekleme için tutucu

Naylon filtreler HNO_3 (Grosjean, 1982) ve HCl (Thorogood *et al.*, 1986) absorbe etmede dahi yeterlidir. Filtrede tutulan partiküller, gazlı kirliliklerle reaksiyona

girerek veya özellikle buharlaşarak girişimlerde bulunabilirler. Nitrik asidin örneklenmesi esnasında temel partiküller ile HNO_3 'ün reaksiyonu veya NH_4NO_3 aerosollerinin buharlaşması örnek olarak verilebilir (Forrest *et al.*, 1982).

Doyurulmuş filtrelerin verimi, atmosferik gazlı kirleticilerin örneklenmesi sırasında sık sık problem olmaktadır. Örnekleme verimi kirliliğin gaz fazı konsantrasyonuna ve filtreden geçen hava akış hızına bağlıdır. Ayrıca doyurulmuş filtrelerin kapasitesi genellikle sınırlıdır. Doyurulmuş reagentin tükenmesinden sonra devam edilen örneklemede sorpsiyon verimi şiddetle azalır (Lewin and Zachau, 1977).

Nem, doyurulmuş filtrelerin performansı üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Genellikle düşük bağıl nem absorpsiyon verimini azaltır. K_2CO_3 veya KOH ile doyurulmuş filtrelerle SO_2 'in toplanmasında %30 dan düşük bağıl nemde büyük ölçüde düşme gözlenmiştir (Lewin and Zachau, 1977; Huygen, 1962). HNO_3 'ün örneklenmesinde NaCl ile doyurulmuş filtrelerin verimi %80-90'dan daha azdır. Doyurulmuş filtreler, HCl (Lazrus *et al.*, 1976), H_2S (Farwell *et al.*, 1987), uçucu arsenik (Walsh *et al.*, 1977), HF (Cormis and Cantuel, 1977), HNO_3 (Spicer *et al.*, 1982), asidik gazlar (Huebert and Lazarus, 1979), NO_2 (Bourbon *et al.*, 1979) NH_3 (Harrison and McCartney, 1979) ve SO_2 (Argese *et al.*, 1986) gibi değişik atmosferik kirletici gazların toplanmasında kullanılmaktadır.

Bazı filtre maddeleri doyurma olmaksızın da kirletici gazların toplanmasında kullanılmaktadır. Naylon filtreler, HNO_3 ve HCl ün örneklenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Naylon filtreler bazik amino ve amid gruplarından oluşmuş reaktif merkezler ihtiva ettiğinden dolayı asidik gazların toplanmasında etkilidir (Grosjean, 1982). Bu filtreler %50-100 bağıl nemde %90 dan daha büyük alıkonma verimi ile $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ HNO_3 toplayabilir (Anlauf *et al.*, 1986).

2.7.1.3. Açık Boru Sistemleri

Atmosferdeki kirletici gazların örneklenmesinde önceden bir filtrasyonla partikül bileşenlerinin tutulması girişim problemlerin bazılarını çözebilir. Fakat filtre substratı üzerinde filtre materyali veya çökelmiş partiküllerde reaktif gazların sorpsiyonu ve partikül faz bileşenlerinin buharlaşmasıyla toplanmış olan materyalin azalması gibi bir kaç girişim

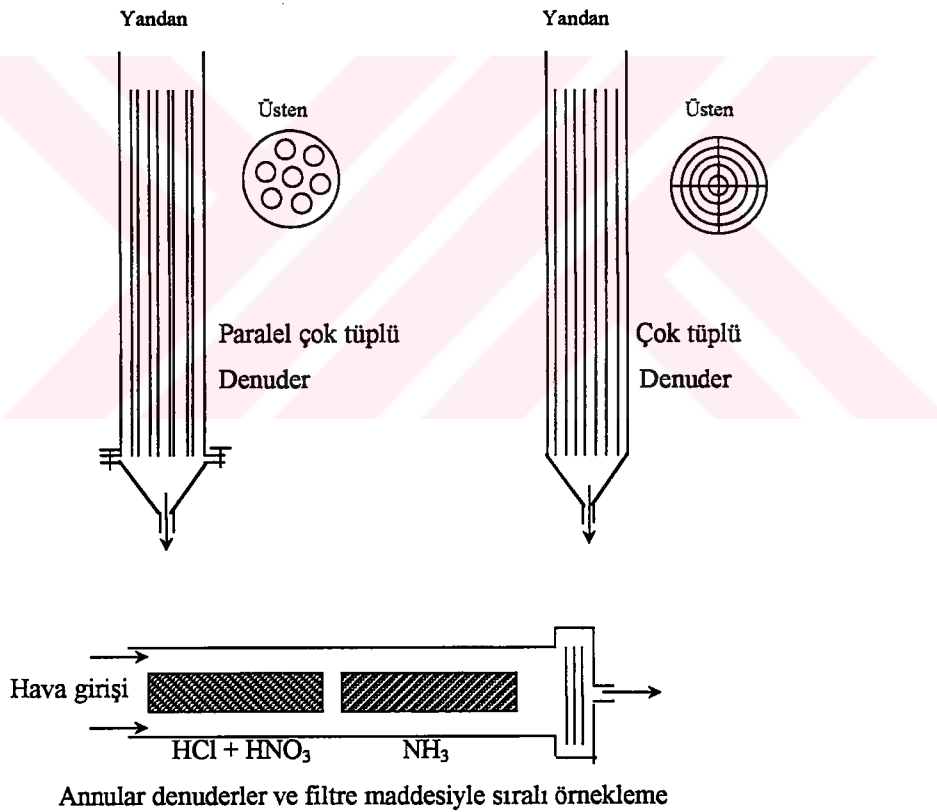
reaksiyonu olabilir (Forrest *et al.*, 1982; Shaw *et al.*, 1982; Appel *et al.*, 1981). Partikül girişim problemlerinin büyük bir kısmını Denuder (açık boru) sistemi ile örnekleme giderir. Genelde denuder, içinden hava örneği emilerek geçirilen dar silindir şeklinde uzun bir borudan ibarettir. Borunun iç duvarları kirletici moleküller için tutucu etkisi olan kimyasal bir kompozisyona sahiptir. Boru içinde akış olduğu sürece geride kalmış olan Aerosol taneciklerinin hareketi olmaksızın sistem kirletici gazların toplanmasına izin verir. Bu şartlar altında boru duvarlarına taşınma, difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşir. Yüksek difüzyon katsayılarına sahip olan kirletici gazlar düşük Brown difüzyonuna sahip aerosol taneciklerinden daha yüksek verimle taşınır (Ferm, 1979; McMurry and Stolzenburg, 1987).

Denuder örnekleme çok yüksek hassaslıkta ve girişimlerden oldukça bağımsızdır. Fakat doyurulma ve ekstraksiyonla geri kazanma oldukça güçtür. Genellikle kademeli akış hızlarında deriştirme ve yeterli geçişin sağlanması gerekir. Çok farklı özelliklere sahip denuder ekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir. Naylon veya doyurulmuş filtreler kullanılarak geçen hava örneğinden partiküllerin ve kirletici gazların birlikte toplandığı paralel filtrasyondan oluşan örnekleme yaygın olarak uygulanmaktadır. Toplama filtrelerinin denuder sistemin önünde bulunur. Bu filtre kirletici gazların geçişine izin verir ve yalnızca partikül fazını tutar. Diğer filtre doğrudan atmosferdeki kirletici gazları tutar. Kirletici gazların konsantrasyonu ve kütlesi iki filtre arasındaki ağırlık farklarından hesaplanabilir (Shaw *et al.*, 1981; Mulawa and Cadle, 1985).

Denuder teknikler değişik kirletici atmosferik gazların uzaklaştırılmasında ve toplanmasında kullanılabilir. Denuder borular; tungstik asit veya tungstik oksit (Braman *et al.*, 1982), $Al_2(SO_4)_3$ (Lingvist, 1985) veya MgO (Shaw *et al.* and Apple *et al.*, 1981) veya naylon levhalarla kaplanmıştır. PbO_2 (Durham *et al.*, 1978) K_2CO_3 veya tetrakloromerkürat (Liberti *et al.*, 1985) ile doyurulmuş denuder sistemler de HNO_3 ve SO_2 gazlarının absorpsiyonunda kullanılmaktadır. NH_3 , oksalik asit (Ferm, 1979) veya iyon değişim membran katmanları ile kaplanan borularda toplanır. Denuder sistemler HCl (De Santis *et al.*, 1985), HF (ASTM, 1978) organik buharlar (Appel *et al.*, 1983), NO_2 (Buttini *et al.*, 1987), etilsulfatlar (Eatough *et al.*, 1986), anilin (De Santis *et al.*, 1986), ve nitrous asit'in (Ferm and Sjodin, 1985) ölçülmesinde de uygulanmıştır.

Son bir kaç yılda gazlı hava kirliliklerinin örneklenmesinde halkalı denuderlerin kullanımı büyük ölçüde önem kazanmıştır. Halkalı denuderler uygun aralıklarla yerleştirilmiş iki ortak merkezli borudan oluşmuşlardır. Dış borunun iç yüzeyi ve iç borunun dış yüzeyi reaktif kimyasallar ile kaplanmıştır ve kirletici gazları absorplayacak özelliğindedir. Halkalı borular, kısa örnekleme periyotlarında ve yüksek hava akış hızlarında madde geçişine izin verdiği için daha verimlidir. Tipik bir halkalı denuder sistem Şekil 2.9'da görülmektedir.

Denuder metotlar atmosferik partiküllerin örneklenmesi esnasında önceden uzaklaştırılan gazların girişimlerini engellemektedir. Temelde asit partiküllerinin örneklenmesinde uygulanmaktadır (Hara *et al.*, 1982).



Şekil 2.9. Çok tüplü annular ve multi annular denuderler

Numunenin toplanması işlemi, toplanan gazların desorpsiyonunu da içerir. Yaygın olarak kullanılan iki desorpsiyon metodu vardır. Biri sıvı çözücü ekstraksiyonu, diğeri ise

inert bir taşıyıcı gaz içine yüksek sıcaklıkta termal buharlaşmadır. Her iki teknikte avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Termal buharlaşma tekrarlanabilir sonuç vermezken çözücü ekstraksiyonu ile tekrarlanabilir tayinler yapılabilir.

2.7.1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı madde yüzeyindeki kirletici gaz moleküllerinin bağlanması ve deriştirilmesinden ibaret olan bir yüzey olayıdır. Kirletici gazların adsorpsiyonla örneklenmesi, son yıllarda atmosferdeki organik gazların ve buharların toplanması için çok yaygın olarak kullanılan bu metot, gaz kromatografi tekniklerinin gelişmesiyle artmıştır. Özellikle gözenekli ve geniş yüzeyli katı materyaller atmosferik kirliliklerin tutulmasında kullanılmaktadır (Lamb *et al.*, 1980).

Aktif kömür, silikajel ve organik polimerler en yaygın adsorbent maddelerdir. Örneğin; Carbopack HI, XAD-2, Tenax GC, Moleküler Elek 5A ve 13X, Chromosorb ve Porapak gibi adsorbentler atmosferdeki organik bileşiklerin örneklenmesinde kullanılmaktadır (Lamb *et al.*, 1980; Hill *et al.*, 1976). Aktif kömür çoğunlukla organik buharları toplamak için kullanılır (özellikle endüstriyel temizleme amaçlı) mevcuttur (Fraust, 1975; ASTM, 1978). Aktif karbon, özellikle vinil klorür (Hill, 1976), benzen (Fung and Wright, 1986), Stiren (Van den Hoed *et al.*, 1987), CS₂ (Vincent *et al.*, 1985) ve toluen + ksilenin (Wathne, 1983) düşük miktarlarını adsorbe etmek için yeterli kapasiteye sahiptir. Adsorbanlar genel olarak yüksek konsantrasyonlardaki maddelerde daha elverişlidir. Düşük konsantrasyonlarda tam olarak maddeyi geri almaya izin vermezler (Pellizzari *et al.*, 1984). Sis ve su buharı örnekleme sırasında aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesine etki eder ve %60 dan yüksek bağıl nemde adsorpsiyon kapasitesi %50 ye kadar inebilir (ASTM, 1978).

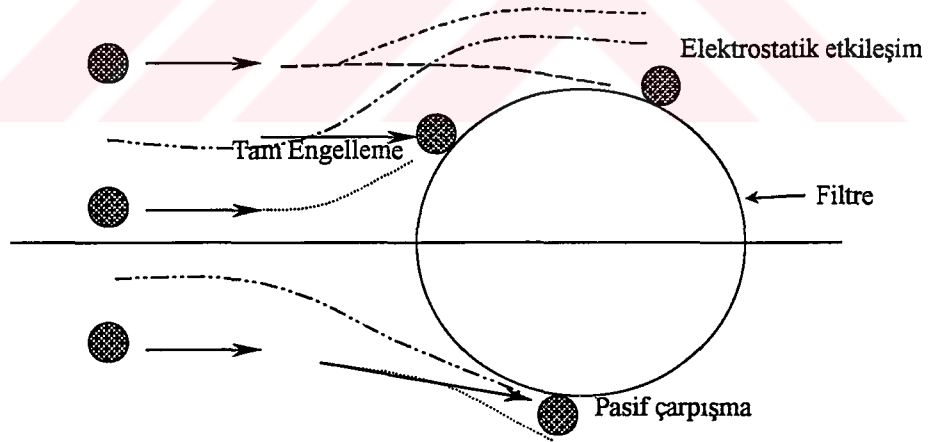
Silikajel polar organik maddelerin örneklenmesi için iyi özelliklere sahiptir. Fakat silikajel nem çekici olduğundan dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu yüzden örnekleme sırasında havadaki yüksek nem adsorben kapasitesini düşürebilir. Adsorpsiyon performansını artırmak için katıya özel ayraçlar eklenebilir. Örneğin; dinitrofenilhidrazinle doyurulmuş silikajel, asetaldehit ve formaldehidin toplanması için kullanılmıştır. Daha sonra asetonitril ile ekstrakte edilmiş ve HPLC ile analizi yapılmıştır (Guenier *et al.*, 1984).

2.7.2. Kirletici Partiküllerin Örneklenmesi

Atmosferdeki partiküllerin örneklenmesi gazlar için kullanılan parametrelerden farklı düzenekler ihtiva etmektedir. Partiküller doğal atmosferdeki N_2 ve O_2 moleküllerinden daha büyüktür ve bu nedenle de farklı hareket etmektedir. Atmosferden partikül maddesinin örneklenmesi partiküllerin kimyasal kompozisyonu ve kütle konsantrasyonu hakkında bilgi verir. Bu bilgiler kirliliğin insan sağlığı üzerine etkilerini, partikül maddesinin kaynaklarının tespitini, atmosferik sisin ve partikül nakil proseslerinin anlaşılmasını sağlar.

2.7.2.1. Örnekleme Mekanizması

Filtre, hava akışından üzerine çarpan partikülleri ve filtre materyaline yapışan tanecikleri tutarak ayırır. Filtre materyali tabii veya suni lifler, granül, kumaş, kağıt, metal, seramik, cam veya plastikten olabilir. Bu filtreler çok farklı tip, hacim, şekil ve materyallerden üretilmektedir.



Şekil 2.10. Filtrasyon mekanizması

Hava akışından aerosollerin filtrasyonu, sıvı ortamdaki partiküllerin bir elek vasıtasıyla uzaklaştırılması mekanizmasından çok daha karmaşıktır. Filtreyle uzaklaştırılan aerosollerin mekanizması Şekil 2.10'da görülmektedir.

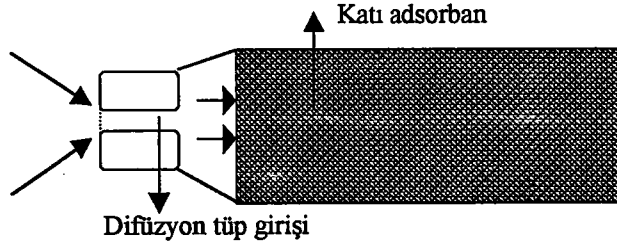
Hava akış çizgisi boyunca hareket eden partiküllerin çapı filtre gözenek çapının yarısı büyüklüğünde ise filtreden geçer. Şayet akış çizgisi geçişi yeteri kadar kapalı ise partikülün büyüklüğü, kütlesi ve inertliği ne olursa olsun filtrede toplanacaktır. Partikül hava akış çizgisini takip edip filtre materyaline isabet etmemişse, bu durumda pasif çarpışma meydana gelir. Partikül, filtre veya her ikisi pasif güçleri yenecek kadar elektrik yüküne sahip olurlarsa aralarında elektrostatik çekim meydana gelir. Daha sonra partikül filtre üzerinde toplanır.

Filtre yüzeyine aerosolün temasını sağlayan mekanizmanın dışında yüzeye yapışan taneciklerde filtre üzerinde birikecektir. Filtre yüzeyine sonradan ulaşan partiküller filtre yüzeyi yerine birikmiş partiküllere yapışacaklardır. Zamanla filtre yüzeyinde yığılan partiküller filtrenin gözeneklerini tıkayacak ve daha çok partikül durduracaktır.

Filtre içinden geçen hava basıncı filtre kalınlığının, filtre yüzeyine dikey olarak gelen hava akış hızının ve viskozitesinin bir fonksiyonudur. Temiz filtre bir miktar başlangıç basıncına sahiptir. Bu filtre materyalinin direncine, filtre yüzeyi üzerine yapışarak kalıplaşan partikül tabakası da direnç katacaktır. Bu tabakanın kalınlığındaki artma zamanın doğrusal bir fonksiyonudur. Zamanla farklı basıncı gerekli kılan farklı gaz akışlarına sebep olacaktır. Çoğunlukla filtredeki mevcut basınç sınırlanmıştır. Öyle ki akışın artmasına karşı tabaka kalınlaşır. Bu nedenle filtre içinde, ortasında ve yanında basınç artması, gaz akışının ve hacminin azalması gözlenir.

2.7.2.2. Statik Örnekleme

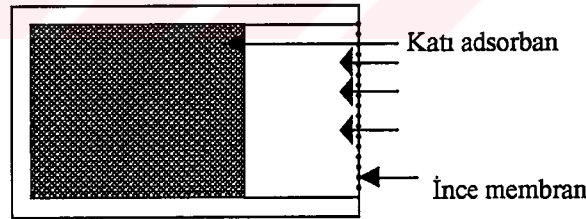
Statik örneklemme sistemleri pompa, toplama vasıtası, hava hacim ölçer gibi aktif hareketli hava bileşenlerine sahip değildir. Bu tip sistemler kısa zaman periyodunda var olan kirleticilerin miktarlarını tayin etmede yeterli değildir. Bir haftadan daha uzun örneklemeler ve kirlilikten zarar gören çevrelerde kullanımı için geliştirilmiştir. Statik örneklemme sistemleri difüzyon ve içe nüfuz etme temeline dayanır. Difüzyon temeline göre toplanan örnekler N_2 , O_2 ve eser kirletici gazların moleküler etkileşimlerine bağlıdır. Bu temel üzerine dizayn edilen bir statik örnekleyici Şekil 2.11'de görülmektedir (Hewitt, 1991).



Şekil 2.11. Difüzyon temeli üzerine oturtulmuş statik örnekleyici

Örnekleyici, sınırlı bir girişe sahiptir. Genellikle silindirik şeklindedir ve kirletici gaz bu girişten içeriye difüze olur. Giriş borusunun sonunda kirletici gazın sonradan analizi için izole edilebilir toplama ortamı bulunur. Bu toplama ortamı ve giriş borusunun arasında da konsantrasyon değişimini muhafaza eden bir kısım bulunmaktadır.

İçe nüfuz etme temeli üzerine dizayn edilen statik örnekleme sistemi de Şekil 2.12’de görülmektedir (Hewitt, 1991). Bu tip sistemlerde bir ince film membran kenarlarından tutturulmuştur ve atmosfere açıktır. Ayrıca bir toplama ortamı vardır. Membran içinden geçerek difüze olan kirletici gaz toplama ortamında birikir.



Şekil 2.12. İçe nüfuz etme temeli üzerine oturtulmuş statik örnekleyici

2.7.2.3. Filtrasyonla Örnekleme

Aerosol taneciklerinin değişik büyüklük, farklı kimyasal kompozisyon ve tutunma-taşınma mekanizmasına sahip olması göz önüne alındığında herhangi bir numune toplama ve ölçüm işleminin atmosferdeki aerosol için yeterli bilgi etkinliği sağlayacağı söz konusu değildir. Bu yüzden bir çok numune toplama ve ölçüm metotları geliştirilmiştir. Her birinin

sınırlama ve avantajları söz konusudur. Tanecikli kirlilikleri belirlemek için en yaygın metot, hava numunesini uygun bir filtre tutucu içinde yer alan filtreden geçirme üzerine kurulmuştur (Davies, 1983). Filtrasyon verimi filtre seçiminde en önemli özelliklerden biridir. Genelde hava akış hızı ve tanecik boyutu filtre verimini etkiler. Çeşitli filtre maddeleri için verimler, deneysel olarak test edilmiş ve literatürde verilmiştir (Dolske *et al.*, 1984; Liu and Lee, 1976)

Her filtre maddesi filtre materyaline ve markaya bağlı olarak az yada çok kimyasal safsızlıklar içerir. Aerosol bileşenlerinin tayininde iyi bir filtre bu safsızlıkları içermemeli yada az içermelidir. Değişik kirlilik konsantrasyonlarının örnekleme yapabilmek için uygun özellikte yaygın olarak kullanılan filtre maddeleri önerilmiştir (Baundo, 1982; Dams *et al.*, 1972; Sparrow and Masiak, 1987). Filtre maddesi atmosferik bileşikler için inert olmalıdır. Cam fiber filtrelerin HCl, HNO₃, ve SO₂ gibi asidik gazlarla verdiği reaksiyonlar ve onları absorplama kapasitesi bilinmektedir (Witz *et al.*, 1981; Pierson *et al.*, 1980; Appel *et al.*, 1972). Bunun nedeni filtre maddesi üzerindeki aktif polar bölgelerin varlığıdır. Cam filtrelerin yıkanması ve asit ile muamelesi, absorpsiyonu azaltabilir (Leahy *et al.*, 1980; Tanner *et al.*, 1977). Polikarbonat ve Teflon filtreler NO₂, HNO₃ ve SO₂ gazlarına karşı inert davranırlar (Witz, 1985; Spicer and Schumacher, 1979). Nötral veya asidik cam filtreler suni olarak elde edilen nitrat formasyonundaki cam filtrelerden daha iyidir (Witz and Wendt, 1981; Pierson, 1980). Naylon filtreler HCl, HNO₃ ve SO₂ gibi asidik gazlara karşı çok reaktiftir.

Kloritler, nitratlar ve sülfatlar filtrasyon süresince çökelen aerosoller ile gaz veya partiküllerin reaksiyonundan da oluşmaktadır. Amonyak gazı ile asidik partiküllerin nötralizasyonu veya partiküllerle birlikte örnekleme yapılmıştır (Hitchcock *et al.*, 1980).

Çökelmiş aerosol kütlesi, örnekleme süresince fraksiyonun düşmesi veya buharlaşmasından dolayı düşük olabilir (Dunwoody, 1986). Poliaromatik hidrokarbonlar ve diğer organik partikül bileşikleri, cam ve quartz fiber veya poliüretan filtrelerde filtrasyonu süresince bozulur ve buharlaşırlar (Galasyn *et al.*, 1984). Örneklenen fraksiyonun kütlesi, hava ile temas hızı ve uzun örnekleme periyoduna bağlı olarak her bir organik türün buharlaşmasıyla azalarak düşer (You and Bidleman, 1984). Örneklene aerosol kütlesinin azalması, elle dokunma, taşınma ve uygun muhafaza altında bekletilme esnasında da meydana gelebilir. Oda sıcaklığında birkaç ay saklanan filtrelerdeki

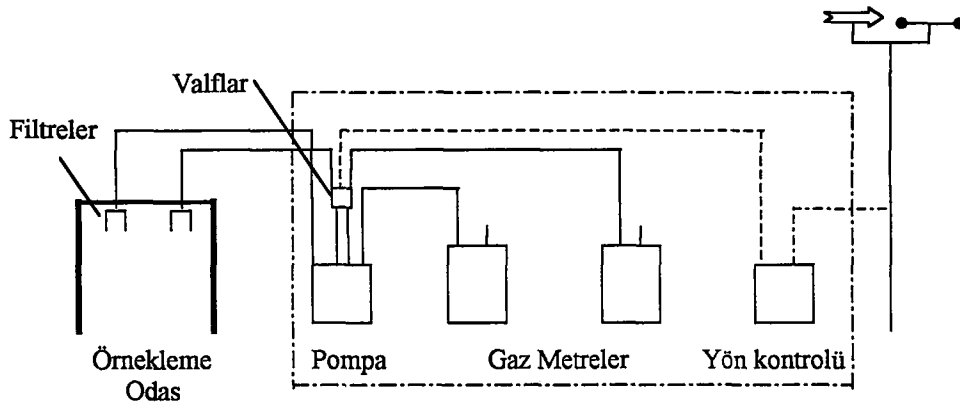
toplanmış partiküllerde %90'nın üstünde klorit ve nitratların kaybolması gözlenmiştir (Smith *et al.*, 1986). -25°C 'da ve kapalı ortamda NO_3^- ve NH_4^+ 'ün uzun süre ziyan olmadan korunması mümkündür.

2.7.2.4. Büyüklüğüne Göre Ayırarak Örnekleme

İnsan sağlığı üzerine atmosferik aerosollerin etkisi solunum yoluna girme kabiliyetine bağlıdır. Genel olarak daha küçük aerosoller solunum yolu içine kadar girerler. Bu durum farklı örnekleme sistemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bunlardan en basit olanı ard arda filtrasyonla farklı büyüklükteki aerosoller toplamaktır. Aerosol örneklemede taneciklerin tüm büyüklük aralığının bilinmesi önem arz eder. Zor olduğu halde büyüklüğüne göre ayırarak örnekleme, aerosol kaynaklarının tespit edilmesi açısından önemlidir.

Büyüklüğüne göre ayırarak örneklemede "toplam kütle konsantrasyonunun" ölçümünde hatalarla karşılaşmıştır. Buna ek olarak partikül kütlesine bağlı etkilerin bir sonucu olarak büyüklük dağılımlarının yanlış olduğu gözlenmiştir.

Bir çok numune toplama sistemi büyüklük seçici örnekleme için test edilmiştir. Bunların bazılarının verimleri farklıdır ve rüzgar hızına bağlıdır. Rüzgar hızının ve yönünün etkisini yok etmek için numune toplama sistemine ek bir filtre daha ilave edilmiştir. Bu filtre sistemi pasif olarak çalışmakta ve daha sonra aktif filtreye kıyaslanarak sonuç düzeltilmektedir. Böyle bir dizayn Şekil 2.13'te görülmektedir.



Şekil 2.13. Doğrudan M-tipi Örneklecinin şematik görünümü

2.7.3. Kaynak Örnekleme

Atmosfere yayılan hava kirleticiler nitel ve nicel olarak sınıflandırılabilir. Atmosfere girenler gibi dışarı atılanlar da nicel olarak tanımlanabilir. Atmosfere yayılan bu kirleticilerin miktarları yüzde ne kadardır, saatte ne kadar kilogram partikül yayılmaktadır, yılda ne kadar kilogramdır gibi soruların cevaplarının bilinmesi, kirleticilerin izlenmesini veya ne tür kirletici olduğu hakkında bilgi edinmemiz için gereklidir. Bu nedenle örnekleme ve izleme, hava kirliliğinin tanımlanması ve kontrolü için zorunludur. Atmosfere yayılan kirliliğin her bir safhasında kaynak örneklenmesi ve izlenmesi yapılmalıdır.

Kaynak örneklemede maksat, kaynaktan minimum miktarda atmosfer içine giren materyali mümkün olduğu kadar doğru olarak bulmaktır. Bu durumda, her bir kaynağın durumu davranışlarına göre dikkatle gözden geçirilmelidir ve şu durumlar sürekli dikkate alınmalıdır.

Bir grup veya sınıfı temsil eden materyal toplanmalıdır. Uzun bacanın dibinde örnekleme üsteki örneklemeden çok daha kolay olduğu için dipte örnekleme yapılmalıdır. Çünkü dipte var olan kirleticiler er geç atmosfere salınacaktır. Ayrıca moleküller bacaya terk edildikten sonra fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğrayacaklardır.

Kaynak örnekleme aşağıdaki sonuçlar için gereklidir.

- 1) Bulunan veriler kirlilik kaynağını ve bulunduğu bölgeye yaydığı kirlilikleri tanımamızı sağlar.
- 2) Talimatlara uygunluğu bulunur. Şayet uygun görülürse tutucu bir filtre yapılması öngörülür.
- 3) Toplanan bu bilgiler uygun kontrol donanımının seçimini kolaylaştırır.

2.8. KİRLETİCİ PARTİKÜLLERİN ÖLÇÜMÜ VE ANALİZLERİ

Çevre atmosferindeki kirletici partiküllerin üç temel özelliği; toplam kütle miktarı, hacim dağılımı ve kimyasal kompozisyonudur. Havadaki partiküllerin teneffüsü sonucu sebep oldukları etkilerden insanları korumak için geliştirilen bir Hava Kalite Standardı

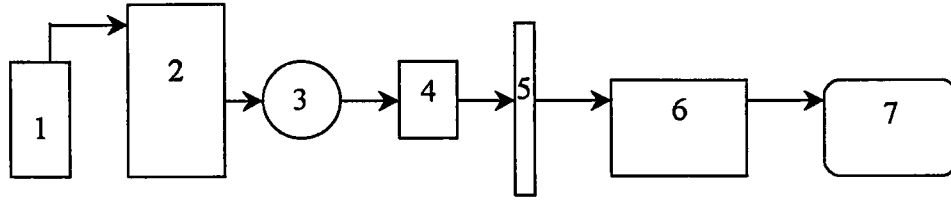
hazırlamak için çoğu zaman toplam kütle miktarı kullanılmaktadır. Kirletici partiküllerin hacim dağılımı ise partiküllerin taşınması ve insan solunum sisteminde partiküllerin davranışının anlaşılmasında önemlidir. Diğer taraftan kimyasal kompozisyonlarının bilinmesiyle insanlar, bitkiler ve maddeler üzerine zararları partiküllerin kaynağının bilinmesi ve atmosferdeki akıbetlerinin anlaşılması için oldukça faydalıdır. Bu yüzden kirletici partiküllerin kimyasal analizi günümüzde büyük önem arz etmektedir.

Kirletici partiküllerin kimyasal kompozisyonunun tayini için X-ray Floresans Spektroskopisi (XRF) (Hernandez *et al.*, 1992), Nükleer Aktivasyon Analizi (NAA) (Dams, 1992), Plazma Emisyon Spektroskopisi (PES) (Infante and Acosta, 1991), Sıvı Kromatografisi (LC) (Willie and Stephen, 1984; Naikwadi *et al.*, 1987; Rahmalan *et al.*, 1996), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS)(Oluyemi *et al.*, 1994) ve diğer bazı enstrumental metotlar kullanılmaktadır.

Geliştirilen metodların herbiri sadece bir grup maddenin tayini için kullanılmaktadır. Örneğin kirletici partiküllerdeki anyonların ve katyonların tayini için iyon kromatografi yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Mulik *et al.*, .1978; Pimminger *et al.*, 1985; Kamiura and Tanaka, 1979; Kamiura *et al.*, 1983; Ferrer and perez, 1986; Tanaka *et al.*, 1983; Schaefer *et al.*, 1983; Murano *et al.*, 1983; Anlauf *et al.*, 1986)

2.9. SIVI KROMATOĞRAFİSİ (LC)

Klasik kolon kromatografisi şeklinde uygulanan Sıvı Kromatografisi (LC), günümüzde modern enstrumental analitik tekniklerin en önemlilerinden birini oluşturmaktadır. Çeşitli numunelere uygulanabilmesi ve en önemlisi hareketli faz yönünden çok alternatifli oluşu bu teknikte büyük ilerlemeler sağlanmasına yol açmıştır (Joachim, 1990). Sıvı Kromatografisi çevre numuneleri, biyolojik numuneler, katkı maddelerinin belirlenmesinde ve gıda örneklerinin analizinde giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır (Angelika and Schuster, 1996). Bir LC sistemi, ana bölümler olarak bir veya birkaç çözücü rezervuarı (gradyent elusyon için), pompa akış ve kontrol sistemleri, puls gidericiler, enjeksiyon vanası, ön kolon, analitik kolon (ayırım kolonu), detektör ve sinyal kaydedici (yazıcı) den meydana gelir. Şekil 2.14 bir LC sisteminin blok şemasını göstermektedir.



Şekil 2.14. Sıvı Kromatografi cihazının blok şeması (1) Rezervuar (2) Pompa (3) Enjeksiyon bölgesi (4) Ön kolon (5) Analitik kolon (6) Detektör (7) Sinyal kaydedici

Çözücü rezervuarından yüksek basınç pompası ile alınan hareketli faz, sürekli akış sağlayan puls gidericilerden geçtikten sonra enjeksiyon bölgesine gelir ve burada enjekte edilen numuneyi kolona sürükler. Kolondaki tutunma eğilimlerine bağlı olarak birbirlerinden ayrılan maddeler, kolonu farklı zamanlarda terk eder ve detektöre ulaşırlar. Detektörde maddelerin oluşturduğu sinyaller bir yazıcıda veya integratörde kaydedilir ve buradan kalitatif-kantitatif analiz yapılabilir. LC sisteminde kullanılan analitik kolon önem arz etmektedir. A polar yapıya sahip kolon dolgu maddesinin bulunduğu bir analitik kolon kullanıldığında sıvı kromatografisi, ters faz sıvı kromatografisi adını almaktadır. Veya bir iyon değişim reçinesinin bulunduğu bir analitik kolon kullanıldığında iyon kromatografi veya tek kolon iyon kromatografi adını almaktadır. Çalışmamızda da bir sıvı kromatografik sistemde mixed-bed iyon değişim kolonunun bir potansiyometrik detektörle birlikte kullanılarak anyonların ve katyonların analizi için kullanıldı. Böyle bir kombinasyon da iyon kromatografi adını alabilmektedir. Potansiyometrik detektörün kullanıldığı LC sistemin bölümleri biraz daha ayrıntılı olarak aşağıda ele alınmıştır.

2.9.1. Çözücü Haznesi

Paslanmaz çelik, teflon veya camdan yapılmış 1-5 litrelik çözücü hazneleri kullanılır. Bazı durumlarda hareketli fazın ısıtılabilmesi için çözücü haznesinde ısıtma düzeneği de bulunabilir. Bazı sistemlerde hava kabarcığının oluşmasının önlenmesi için hareketli faz içerisinden inert bir gaz (genellikle N₂ veya Helyum) geçirilerek gaz alınması işlemine tabi tutulur. Hareketli fazın geçtiği borularda bağlantılar iyi yapılmamış

ise, pompada hava kabarcıkları oluşur ve bunun sonucunda detektörde istenmeyen pikler veya piklerde bozulmalar görülebilir. Bu nedenlerden dolayı bu işlem, kromatografik kolonun ve pompanın verimli çalışması açısından büyük önem taşımaktadır. Çözücü rezervuarının, çalışma esnasında kapalı olması çözücünün buharlaşıp hareketli faz kompozisyonunu değiştirmesi açısından önemlidir. Pompaya kadar hareketli faz, teflon borulardan gelir. Boru uç kısımlarında bulunan 5-10 mikronluk filtreler, pompaya katı taneciklerin ulaşmasını önler.

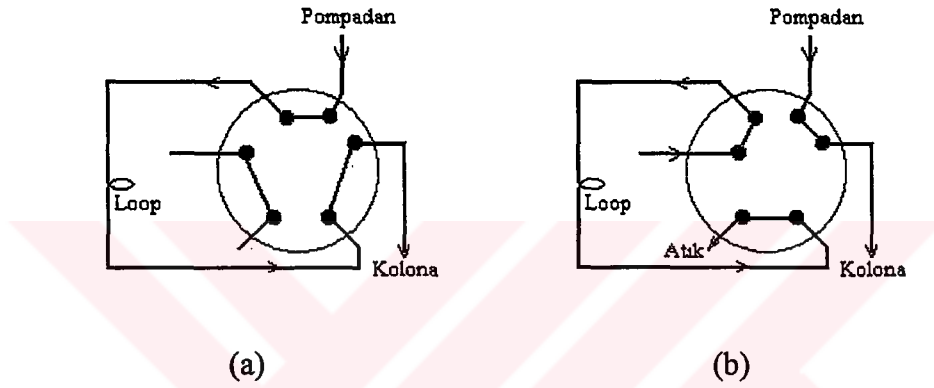
2.9.2. Pompa

Adından da anlaşılacağı gibi Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi sistemi, yüksek basınç altında çalışır ve pompa, ayırımın başarılabilmesinde önemli bir rol oynar. Uygulanan bu basınç akış hızına, kolon boyuna, tanecik büyüklüğüne ve sıvının viskozitesine bağlı olarak değişir. Pompalar, akış hızı 0.2-10 ml/dak arasında iken 6000 psi'lik basınca kadar çıkabilir ve akış hızı arttıkça basınç da yükselir. Bu nedenle sistemde, yüksek basınçta kolona çözücü verebilen korozyona dayanıklı pompa bulunmalıdır. En yaygın kullanılan pompa emme-basma pistonlu pompalardır. Bu pompalar, büyük çoğunlukla iki pistonludur ve birisi emiş yaparken diğeri basma yapacak şekilde 180° faz farkıyla çalışırlar. Böylece çözücü puls olmaksızın kolona verilir. Pompalama sisteminde kolon girişinin tıkanması, pompa ile kolon arasında “süzgeç” kullanılarak elimine edilmektedir. Teknolojinin gelişmesi ile son zamanlarda bir kromatografik ayırım için yeterli çözücü pistonuna alan ve kesintisiz çözücü verilmesini sağlayan pompalar yapılmıştır.

2.9.3. Enjeksiyon Sistemi ve Kolona Numune Verme (Enjeksiyon)

Sıvı kromatografisinde sistem basınç altında bulunduğu için dolayı kolona numune verme işlemi gaz kromatografisinden farklıdır. Genellikle ya doğrudan kolona vermek yada bir vana kullanmak suretiyle enjeksiyon yapılır. Son zamanlarda 400 atmosfere kadar dayanıklı numune vanaları kullanılmaktadır. İdeal enjektör, numuneyi kolonun başına hareketli faz akışına zarar vermeden ve hareketli faz akışını durdurmaksızın verebilmelidir.

Bunun için en yaygın kullanılan sistem, numunenin bir tüpe (loop) enjeksiyonunu içeren enjeksiyon vanasıdır. Vana sisteminde hareketli faz akışı kesintiye uğratılmadan numune, belli hacimde (1-25 μ l) “*numune haznesine*” verilir. Pompadan gelen çözücü akışı, kolonun üst kısmına numuneyi itmek için, loop kısmına yönlendirir. Böylece pompadan gelen çözücü, daha önceden loop içerisine enjekte edilmiş numuneyi sürükleyerek kolona ulaştırır. Yükleme (load) ve enjeksiyon pozisyonlarını gösteren böyle bir Rheodyne enjeksiyon sistemi Şekil 2.15’te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Rheodyne enjeksiyon sistemi a) Enjeksiyon pozisyonu b) Yükleme pozisyonu

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte, LC cihazlarında enjeksiyon işlemi otomatik olarak da yapılabilmektedir. Bilgisayarla kontrol edilen sistemde numune, belli hacimde ve belli sürede kolona verilerek analiz yapılabilmektedir.

2.9.4. Kolonlar

LC kolonlarının çoğu paslanmaz çelikten yapılırlar. Bunlar yüksek basınçlara dayanıklı ve kimyasal olarak inerttirler. Genel olarak uzunlukları 10 cm den 50 cm ye kadar değişebilir ve çapları 2-10 mm dir. Kolon dolgu maddesinin tanecik büyüklüğü 1-50 μ m arasında değişebilir. Bu yüzden kolon doldurma işlemi belli basınç altında yapılır. Kolon uzunluğu ayırım üzerinde etkili olması bakımından önem arz eder. Kolon uzunluğu 50 cm den daha büyük olursa basıncın yükseltilmesi gerekir. Kolon çok kısa da

olmamalıdır. Çünkü bu durumda da teorik tabaka sayısı azalacağından, maddelerin sabit fazla olan etkileşimleri yeterince gerçekleşmez ve ayırım sağlanamaz. Dolgu maddesinin tanecik çaplarının küçültülmesi ve kolon boyunun uzatılması kromatografik ayrılmanın süresini iyice uzatır. Bu yüzden kolon uzunluğu 50 cm den daha uzun ve 10 cm den daha kısa olmamalıdır. İnce tanecikli ve katkısız (saf) tanecikle doldurulan bir kolon kaba ve kalitesiz taneciklerle doldurulan bir kolondan çok daha fazla dirençli olur. Kullanışlı bir akış hızı elde etmek için kolonun tamamen yüksek basınçta doldurulması gereklidir. Yaklaşık 7-35 MPa (70-350 atm) basıncında doldurulan kolonlar 0.5-5 ml/dak akış hızında kullanılabilirler. Pek çok durumda, analitik kolon ile enjeksiyon sistemi arasına (genellikle analitik kolonun baş tarafına) koruyucu kolon yerleştirilir. Bu sayede, analitik kolon, numuneden gelen safsızlıklar (özellikle tıbbi ve biyokimyasal çalışmalarda) nedeniyle kirlenmekten korunmuş ve böylece kolonun kullanım süresi uzatılmış olur (Krstulovic and .Brown, 1982).

2.10.5. Detektör

Sıvı kromatografisinde detektörün amacı, kolondan çıkan sıvının bileşimini gözlemek ve meydana gelen değişikliği kaydediciye iletmektir. İyi bir detektörün duyarlılığı, fazla geniş bir konsantrasyon aralığında, verdiği sinyalin konsantrasyonla doğru orantılı ve her türlü maddeye duyar olması ve maddeleri dedekte ederken bozmamasıdır. Pratikte, bütün maddelere duyarlık gösteren universal bir detektör bulmak zordur. Bunun için yapılan analiz türüne göre en iyi detektör seçilmelidir. LC detektörleri genellikle seçici olmayan (bütün iyonlara duyarlı olan) özellikli detektörler ve iyon veya iyonlara duyarlı detektörler olmak üzere iki grupta toplanırlar (Krstulovic and .Brown, 1982).

Seçici olmayan detektörler (örneğin kırılma indisi, iletkenlik, dielektrik sabiti detektörler) hareketli fazın bir özelliği ile hareketli fazda çözünen iyonun aynı özelliğini karşılaştırarak sinyal verir. Bu detektörlerde sinyal (Y), kütle akış hızı $\frac{m}{t}$ ile orantılıdır.

$$Y = K_m \frac{m}{t} = K_m C F_c \quad (2.2)$$

m: toplam çözünenin kütlesi, t: zaman, C: konsantrasyon, F_c : akış hızı, K_m : orantı sabiti

Çözünenin oluşturduğu pikin alanı (A), akış hızına (F_c) bağlı olmaksızın çözünenin toplam kütlesi (m) ile doğru orantılıdır ve ;

$$A = K_1 m \quad (2.3)$$

bağıntısı ile ifade edilip K_1 orantı sabitidir.

İyon veya iyonlara duyarlı detektörler (örneğin UV-absorpsiyon, polarografik ve potansiyometrik detektörler) tek başına çözünenin bir özelliğini ölçer. Bu detektörlerde sinyal (Y), detektörden geçen çözünen maddenin konsantrasyonu (C) ile orantılıdır.

$$Y = K_c C \quad (2.4)$$

K_c : orantı sabiti

Çözünenin oluşturduğu pikin alanı (A), çözünenin toplam kütlesi ile doğru, akış hızı ile ters orantılıdır.

$$A = K_2 \frac{m}{F_c} \quad (2.5)$$

K_2 : orantı sabitidir.

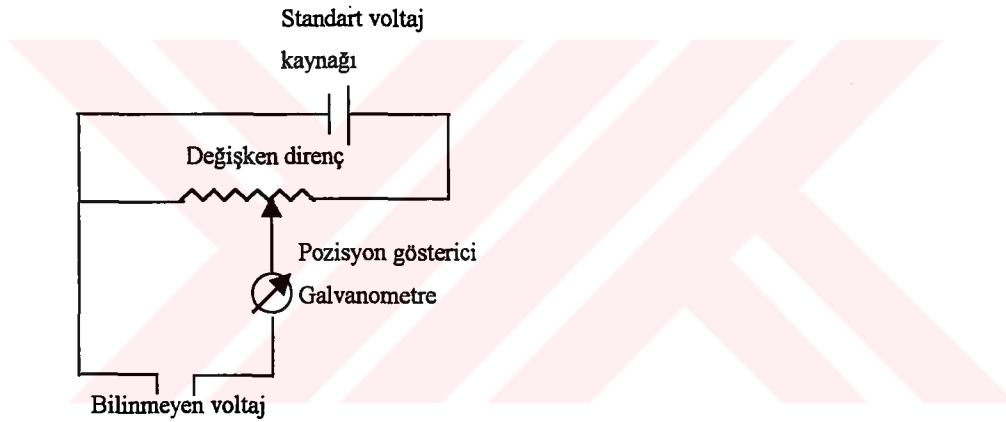
Bununla beraber, çözücü akış hızındaki herhangi bir değişiklik, pik alanı ve detektörün ölçtüğü maddenin miktarını etkileyecektir. Yukarıdaki (2.2) ve (2.3) eşitlikleri detektör sinyali ile örnek hacmi arasında lineer bir ilişki olması durumunda geçerlidir.

2.9.6. Potansiyometrik Detektörlerin(ISE) Çalışma Prensibi

Potansiyometri, akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrotun referans elektrota karşı gösterdiği konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemidir. Şekil 2.16'da bir potansiyometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Potansiyometre değişken dirençle bağlantılı voltaj kaynağından ibarettir. Değişken direncin ayarlanması ile standart voltajın bilinen kısmı bilinmeyen voltaja karşı işaretlendirilir. İki voltaj eşit olduğu an, iki voltaj arasında

bağlanmış galvanometreden herhangi bir akım geçmez. Böylelikle bilinmeyen voltaj, değişken direncin pozisyonundan okunabilir. Potansiyometrenin duyarlılığı hücrenin direnci ve galvanometrenin duyarlılığına bağlıdır. Çoğu ticari potansiyometreler 0, 01 mV veya daha duyarlı ölçümler yapabilmektedir ve analitik amaçlar için uygundur.

Potansiyometrik sistem, bir test hücresi ve buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyelin okunabildiği bir potansiyometreden oluşur. Potansiyometride geçen akımın elektrot potansiyelini değiştirmemesi için indikatör elektrottan geçen akımın sıfıra yakın tutulması gerekir. Bu nedenle yüksek direnç voltmetreleri kullanılır. Böylelikle geçen akım çok küçük (10^{-2} amper) ve ölçülen voltaj, sistemin doğru potansiyelini oluşturur.



Şekil 2.16. Potansiyometrenin şematik görünümü

Potansiyel değişimi, çözeltideki iyon ve iyonların konsantrasyonu ile ilişkili olduğu için iyon konsantrasyonlarının tayininin yapılmasını sağlar. Potansiyometri, yıllardır sulu çözeltideki iyonlarının konsantrasyonlarının tayininde daha çok iyon seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulanmaktadır. İlk ISE kullanımı, bu yüzyılın başlarına kadar gitmektedir. Bu elektrot hidrojen iyonlarına duyarlı bir cam membrandı. Daha sonraları cam kompozisyonu değiştirilerek Na^+ ve K^+ iyonlarına duyarlı cam membranlar geliştirildi. Bu gelişme süreci içinde çeşitli mineral membranlar çözeltideki katyon analizleri için yoğun şekilde test edildi. Fakat bu membranların hemen hepsi fazla seçici değildi ve yavaş cevap sergilemekteydiler. Bu nedenle çalışmalar çok sayıda katyon ve anyonlara duyarlılık sergileyen kristal ve sıvı membran elektrotların geliştirilmesi üzerinde

yoğunlaştırıldı. Çalışmalar sonunda uygun şartlar altında yüksek duyarlılık ve dayanıklılık sergileyen membranların ortaya çıkmasına neden oldu. Günümüzde artık ISE çok sayıda anyon ve katyonun (özellikle inorganik anyon ve katyonların), hassas, seçici olarak ve kolay bir şekilde tayininin yapılması için kullanılmaktadır.

İyon seçici elektrotlar, bir çok iyonun yanında sadece bir iyonla cevap sergilemektedir. Çözeltideki serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. İyonik şiddet sabit tutulursa konsantrasyon aktiflikle orantılı olduğundan iyon seçici elektrotlarla konsantrasyonlar ölçülmüş olur.

Elektrotların hiçbiri sadece bir iyonla karşı duyarlılık sergilememektedir. Daha çok bir iyonla karşı bilinen bir seçicilik gösterir. Bu sebeple spesifik iyon elektrotlardan ziyade iyon seçici elektrotlar olarak tanımlanırlar.

2.9.7. Potansiyometrik Tayin Prensipleri

Modern bir iyon seçici elektrotta, iyon seçici membran iyonların iç standart ve test çözeltisini birbirinden ayırır. Elektronlar, iyonlar ve test edilen iyonun yüklü yada nötral kompleksleri, membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla orantılı olarak taşınırlar. Böylece oluşan elektrostatik potansiyel (EMF), standart referans yarı hücresiyle membran yarı hücresi birleştirilerek ölçülür. Bir iyon seçici elektrot hücresindeki potansiyel değişimi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Skoog and West, 1982).

İç referans elektrot / İç referans çözelti // İyon seçici elektrot membran // Test çözeltisi / Dış referans elektrot, veya;

İç referans elektrot (bakır tel gibi) / Katı-hal kontak // İyon seçici elektrot membran // Test çözeltisi / Dış referans elektrot

Bir elektrotun potansiyel farkı (E) Nernst Eşitliği ile verilmiştir.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.6)$$

Eşitlikteki E; İndikatör elektrot potansiyeli, E° ; standart elektrot potansiyeli, R, T ve F; sabit sayılar, a_i ; elektrotta hissedilen iyon aktivitesi, n; reaksiyonda alınıp verilen elektron sayısı veya membran elektrotta aktif iyon yüküdür.

Eğer iyon aktivitesi a_1 den a_2 ye değişiyorsa potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^\circ(\text{sbt}) + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.7)$$

Eşitliğe göre, çözeltide iyon aktivitesinin artması sonucu elektrotun cevabı logaritmik olarak gözlenir.

Eğer ölçümler 25 °C de alınırsa Nernst eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^\circ(\text{sbt}) + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.8)$$

Buna göre

25 °C de E - $\log a_i$ ilişkisinin teorik değişimi n yüklü iyonlar için 59.2/n mV dür.

Bu değişim genel olarak katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir.

2.9.8. İyon seçici Elektrotların Performansına Etki Eden Faktörler

2.9.8.1. Cevap Zamanı

İyon seçici elektrotlarda cevap zamanı temel olarak elektrotun fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Cevap zamanı, membranın duyarlı kısmıyla çözeltideki iyonun dengeye gelmesi için geçen zaman olarak bilinir.

Girişim yapan iyonlar, bir Nernst potansiyel farkı oluşması için taşınması gereken iyonların oluşumunu geciktirir ve cevap zamanını etkiler.

Cevap zamanı aşağıdaki işlemlerle azaltılabilir.

- 1) Etkili karıştırma (veya akış hızının artırılması)
- 2) Membran yüzeyinden kirliliklerin uzaklaştırılması veya çok küçük membran yüzeyli mikroelektrotlar kullanılması

3) Ölçüm sırasında örnek çözelti konsantrasyonunun düşükten yükseğe doğru sıralı olması

Nötral taşıyıcı membranlarda, aktif maddeye (ligant veya kompleks) çözeltideki iyonun tutunma hızı, cevap zamanını etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında; iyon ekstraksiyon kapasitesi, difüzyona karşı direnç, membran kalınlığı, membrandaki çözücünün polaritesi de cevap zamanını etkileyen faktörlerdir.

2.9.8.2. *Tayin Limiti*

İyon seçici elektrotların tayin limiti, membran ana fazında ölçülebilir bir potansiyel farkı meydana getiren en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Çoğu iyon seçici elektrot için tayin limiti 10^{-5} mol/L civarındadır. Bazılarında ise 10^{-7} mol/L'ye kadar düşebilir. Bu limitler, ortamda bulunan girişim yapan iyonlar ve moleküller ile ters yönde etkilenebilir (konsantre edilmiş sulu çözeltilerde su molekülleri iyonların hidrofobik membrana girişini önler ve tayin limiti ters yönde etkilenir.

2.9.8.3. *Seçicilik*

Tamamıyla tek bir iyondu duyarlı bir elektrot yoktur. X iyonunu ölçmek için kullanılan bir elektrot Y iyonuna da duyarlı olabilir. Diğer iyonların varlığı elektrot performansını önemli ölçüde zayıflatır. Bu iyonların girişimi, membran maddesinin tipine bağlı olarak çeşitli şekilde olabilir. Elektrot davranışı, ilk kez Nicolsky tarafından hidrojen ve sodyum iyonlarına duyarlılık gösteren cam elektrot için kullanılmış bir eşitlikle gösterilebilir (Skoog and West, 1982). Genellikle pek çok ISE aşağıdaki eşitliğe uygun davranır.

$$E = \text{sabit} + \frac{0,059}{n_x} \log \left[a_x + \sum (k_{xy} a_y^{n_x/n_y}) \right] \quad (2.9)$$

a_x = ölçülecek iyonun aktivitesi

a_y = girişim yapan iyonun aktivitesi

n_x, n_y = her bir türün yükü

k_{xy} = seçicilik katsayısı

Denklem bir elektrotun kendi iyonu X'e ve bütün girişim yapan iyonlara cevabını gösterir.

Seçicilik katsayısı $k_{xy} = \frac{\text{Y'ye Duyarlilik}}{\text{X'e Duyarlilik}}$ olarak verilir.

$$k_{xy} = a_{x(y)} / a_y^{nx/ny} \quad (2.10)$$

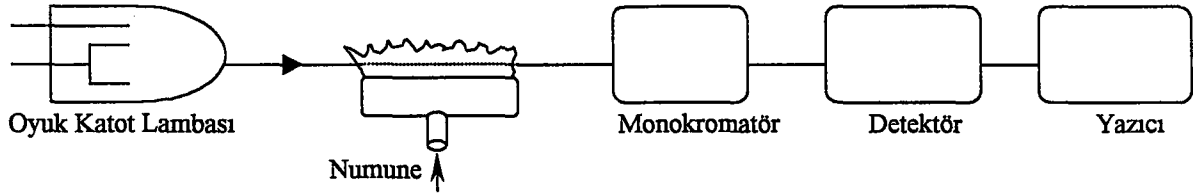
k_{xy} büyüdükçe elektrotun birincil iyona duyarlılığı azalır. ve $\log a_x$ – potansiyel grafiği yataya doğru gider. Örneğin, kalsiyum elektrota Na^+ girişimi söz konusu ise ve $K_{\text{CaNa}} = 10^{-3}$ ise elektrot Ca^{2+} iyonuna Na^+ iyonundan 1000 kez daha duyarlıdır. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst eğrisi gözlenir.

2.10. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik Absorpsiyon Spektroskopi (AAS) tekniği Cu, Pb, Fe, Cd, Zn, gibi elementlerin tayininde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. AAS temel olarak ışık enerjisinin gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasına dayanır. Işık enerjisini absorplayan bu atomlar temel enerji düzeyinden daha az kararlı uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atomların sayısına bağlıdır.

Işığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu olayı 19. Yüzyılın ilk yıllarında Fraunhofer'in güneş spektrumundaki siyah çizgileri gözlemlemesiyle başlamıştır. Ancak atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitik uygulamaları, özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri ile artmıştır. AAS ile nicel analiz, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani ortamdaki gelen ışın şiddetinin (I_0), ortamdaki çıkan ışın şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A), ilgili elementin derişimiyle doğru orantılıdır (Yıldız ve Genç, 1993).

AAS'nin en önemli bileşenleri analiz elementinin absorplayacağı ışınmayı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür. AAS şematik olarak Şekil 1.17'de görülmektedir.



Şekil.2.17. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyon ve elektronlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yaparlar. Oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır (Tüzen, 1996).

Elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektronlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasında 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.

Bunlardan başka ışık kaynağı olarak buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar, alev ve sürekli ışın kaynakları kullanılabilir.

Absorpsiyon hücresi olarak adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS'de analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, sistemin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Bu atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki türdür. Alevli atomlaştırıcıda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi bir çok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karışıktır. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde alevin oluşturduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmaz tür yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşılır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerekir ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Çalışma prensibi çok basittir. Elektriksel olarak ısıtılan fırın sistemi AAS'nin ışık yolu üzerine yerleştirilir. Su ile soğutulan elektrotlardan gelen akım grafit tüpün rezistansının yüksek olması nedeniyle ısınır. Yüksek sıcaklıkta grafit tüpün hava ile oksitlenmesini engellemek için sürekli asal gaz atmosferinde tutulur. Her firmanın tüp boyu değişik olmakla birlikte,

iç çapı 3-8 mm arasında, boyu 10-30 mm arasında değişmektedir. Alev ile grafit fırının karşılaştırılması Tablo 2.4'de verilmiştir.

Grafit fırın sistemi kapalıdır. Burada alevde olduğu gibi alev gazlarının örneği seyrelmesi gibi bir sorun söz konusu değildir.

Tablo 2.4. Alev ile grafit fırının karşılaştırılması

Alev	Grafit Fırın
Sürekli atomlaşma	Geçici atomlaşma
Örneğin %10-20'si kullanılır	Toplam kütle kullanılabilir
Gerekli numune miktarı 200 µl	Gerekli numune miktarı 1 µl
Katılar için kısmen uygun	Katılara uygun
Örnek alev gazları ile seyrelir	Numune seyrelmesi minimumdur
Numune gazlarla ısıtılır	Numune grafit fırın duvarları ve gazlarla ısıtılır
Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre karmaşıktır	Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre bağıl olarak basittir
Sıcaklık verilen gaz türü ve karışımıyla sabittir.	Sıcaklık ayarlanabilir ve programlanabilir
Zemin girişimi düşüktür	Zemin girişimi yüksektir

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin diğer bir kısmını da monokromatör ve detektör oluşturmaktadır. Monokromatörler belirli dalga boylarındaki ışın demetlerini diğer ışınlardan ayırmak için kullanılan bölümdür. Detektör ise monokromatörden gelen ışınları elektrik sinyallerine dönüştürerek bunların sayısal ifadelerinin kaydediciden alınmasını sağlayan birimdir. Gerektiğinde bu bilgiler bilgisayar bağlantısıyla doğrudan kaydedilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. H ₂ SO ₄	%98; 1,98 g/cm ³	Merck	(Analitik saflıkta)
2. HNO ₃	%96; 1,83 g/cm ³	Carlo Erba	(Analitik saflıkta)
3. RbCl		Aldrich	(Analitik saflıkta)
4. TiCl		Fluka	(Analitik saflıkta)
5. CsCl		Merck	(Analitik saflıkta)
6. KNO ₂		Merck	(Analitik saflıkta)
7. NaBr		Merck	(Analitik saflıkta)
8. NH ₄ NO ₃		Merck	(Analitik saflıkta)
9. CuSO ₄ .5H ₂ O		Merck	(Analitik saflıkta)
10. Tetradodesilamonyum Bromür		Fluka	(Analitik saflıkta)
11. Dibutilftalat		Merck	(Kromatografik saflıkta)
12. Disiklo-hekzil-18-krown-6-KSCN		Aldrich	(Analitik saflıkta)
13. Dibenzo-18-Crown-6-KBr		Fluka	(Kromatografik saflıkta)
14. Nitrofeniloktiletter		Fluka	(Kromatografik saflıkta)
15. Potasyum tetrakis (klorofenil)borat		Fluka	(Analitik saflıkta)
16. Polivinil klorür (high moleküler weight)		Fluka	(Analitik saflıkta)
17. Tetrahidrofur		Merck	(Kromatografik saflıkta)
18. Deiyonize su (ELGA maxima ultra pure water)			

3.1.2. Cihazlar

1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatograf (HPLC) [Perkin-Elmer Series 3] (20 µl numune haznesine sahip Rhodyne enjeksiyon vanalı)

2. İyon Değişim Kromatografik Kolon (HPIC-Ionpac-CG5 Koruyucu ve HPIC-Ionpac-CS5 Analitik Kolon) [Dionex, Sunnyvale CA 94088-9988]
3. Hamilton Enjektör (50 µl hacimli)
4. Potansiyometrik Detektörler (Laboratuar Yapımı)
5. Çift kalemli Yazıcı [Model 641 United Technologies Packard]
6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS) [Varian SpectraA 250 Plus Sistem]
7. Grafit Fırın [GBC 3000]
8. Numune Toplama Sistemi (Laboratuar Yapımı)
9. Terazî [WA304 Model, 300g x 0,0001g] (Avery Berkel)
10. Membran Filtre (0,45 µm gözenek büyüklüğünde, 47 mm çapında), [Schleicher and Schuell]
11. Membran Filtre (3 µm gözenek büyüklüğünde, 47 mm çapında), [Schleicher and Schuell]

3.2. METOT

3.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Tayini yapılacak iyonların 10^{-2} mol dm^{-3} konsantrasyonunda stok çözeltileri deiyonize su ile hazırlandı. Her bir iyonun 10^{-6} mol dm^{-3} 'e kadar değişen konsantrasyonlardaki standart çözeltileri stok çözeltilerden deiyonize suyla seyreltilerek elde edildi. Tüm çalışma boyunca hareketli faz çözeltisi 0.1M $CuSO_4$ 'ın standart stok çözeltisinden deiyonize suyla istenilen konsantrasyona seyreltilerek günlük hazırlandı ve 0.45 µm gözenekli (Millipore SA 67120 Molshem, France) membran filtreden filtre edilerek kullanıldı. Bakteriye büyüme olmaması için standart stok çözeltileri haftalık olarak hazırlandı

3.2.2. Örnekleme İşlemi

Hava partiküllerindeki elementlerin ve kimyasal bileşiklerin tayini genellikle filtrasyon yoluyla yapılmaktadır. Yüksek hacimli örnekleme sistemleri ile 1000 m³ kadar

hava emilerek geniş bir filtrede 10-1000 mg partikül toplanabilirken düşük hacimli örnekleme sistemi ile 47 mm'lik çapa sahip bir filtrede birkaç mg partikül toplanabilmektedir. Örneklemede kullanılan filtreler aşağıda belirtilen özellikleri taşımaktadır. 1) Yüksek verimlilik(partikül büyüklüğü ve geçiş hızının bir fonksiyonu), 2) Zamanla basınçta düşük azalma göstermeli, 3) Sabit akış hızında hava geçişine izin vermeli, 4) Tekrarlanabilir kör değerler sergilemeli, 5) Nem çekici olmamalı, 6) Kolay kullanılabilir olmalı, 7) Kolayca parçalanmamalı, 8) Yeterli kalınlıkta olmalı ve 9) Ucuz olmalı. Tüm bu fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıyan tek bir filtre bulmak oldukça güçtür. Yaygın olarak kullanılan filtrelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini üretici firma raporlarında ve bazı araştırma yayınlarında bulmak mümkündür (Spurny, 1986; Murphy, 1984; Lodge, 1989; Dams et al.,1972; Meanhaut and Zoller, 1977). Fiber filtreler; fiber cam, selüloz, quartz ve polistirenden üretilirken membran filtreler; selüloz esterler, politetraflor etilen (PTFE), polietilen, polikarbonat ve gümüş gibi maddelerden üretilmektedirler. Fiber filtreler daha iyi fiziksel özelliklere sahiptirler, ancak yapısında oldukça fazla inorganik kirlilik mevcuttur. Bunun için bu filtrelerin kimyasal kompozisyonlarını bilmek gereklidir. Bu konu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır (Dams, 1992).

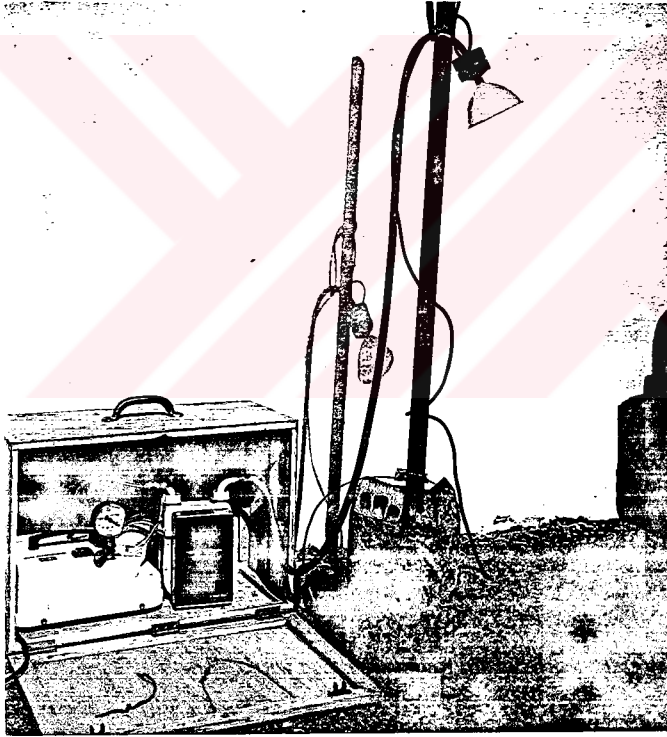
Yukarıda sözü edilen kriterler dikkate alınarak çalışmamızda 47 mm çapında 0.45 ve 3.0 µm gözenek büyüklüklerine sahip membran filtrelerin kullanılmasına karar verildi. Membran filtreler kullanılarak belirlenen örnekleme süresi içinde analiz için yeterli miktarda partikül başarıyla toplandı.

Örnekleme işlemleri için laboratuvarımızda geliştirdiğimiz ve resim 3.1'de görülen çanta tipi hava partikül örnekleme sistemi kullanıldı. Bu sistem pompa, basınç kontrol vanası, basınç ölçer, hacim ölçer, filtre tutucu ve bağlantı hortumu bileşenlerine sahiptir. Pompa, kuru sistem ve 600 mmHg basınca kadar emiş yaparken, hacim ölçer, 10^{-4} m^3 (0,1 lt) havayı ölçebilen hassaslığa sahiptir. Sistemde hava akış yolu oldukça kısa tutulmuştur. Filtre tutucu 47mm çapında filtre yuvasına sahip ve hava kaçağı olmayacak şekilde dizayn edilmiştir.

Sistem hacim olarak 50 x 40 x 25 boyutlarında ve toplam 12 kg ağırlığındadır.

Bu sistem şimdiye kadar geliştirilen örnekleme sistemlerinden daha basit ve hafif olmasından dolayı 12 Volt akü ile kullanıldığında uzak alanlarda örnekleme yapmak için ideal bir sistemdir. Yaklaşık 12 L/dak akış hızında sürekli örneklemeye izin vermektedir.

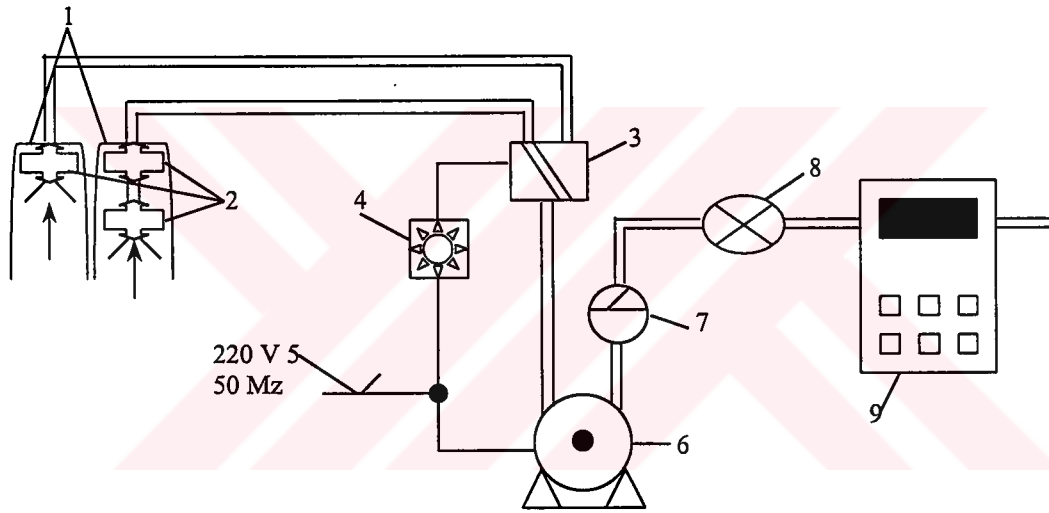
Hava örnekleme işlemi Samsun yöresinde dört farklı istasyondan 12 ay boyunca 15 günlük periyotlarla gerçekleştirildi. Samsun organize sanayi, Tekkeköy, eski sanayi, ve Şehir merkezi olarak belirlenen örnekleme noktaları seçilirken bölgeye kirlilik yaydığı düşünülen ve birbirine yakın konumda bulunan Azot ve Bakır fabrikaları dikkate alındı. Örnekleme yapılırken örnekleme sisteminin yönü bu kirlilik kaynaklarına yöneltildi. Örnekleme süresinin uzun olması nedeniyle (yaklaşık 24 saat) rüzgarın yönü kontrol edilemedi, ancak örnekleme süresince hava şartları izlendi ve kaydedildi.



Resim 3.1. Portatif Aerosol Numune Toplama Sistemi

Diğer taraftan, örnekleme yapılırken önemli bir parametre örneklenen partiküllerin tanecik büyüklüğüdür. İnsan solunum sistemine direk etki ettiğinden dolayı 10 μm ve daha küçük taneciklerin örneklenmesi ileri sürülmektedir (TARL, 1974; ISO, 1981). Bu amaçla 10 μm gözeneğe sahip filtreler kullanılmaktadır. 10 μm ve daha küçük taneciklerde

solunum sistemine iştirak eden ince kısıım (0-2,5 μ m) ve daha büyük kısıım (2,5-10 μ m) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki farklı filtre peş peşe kullanılarak böyle bir örnekleme yapılabilir. Hatta değişik gözenek büyüklüğüne sahip filtre sayısını artırarak büyüklüğüne göre örneklemede mümkündür. Geliştirdiğimiz örnekleme sisteminin partikül büyüklüğüne bağlı örneklemeye izin vermesi nedeniyle çalışmada 0,45 ve 3 μ m gözenek büyüklüğüne sahip filtreler peş peşe kullanıldı. Kullandığımız bu örnekleme sistemi şematik olarak şekil 3.1'de görölmektedir.



şekil 3.1. Laboratuarda geliştirdiğimiz örnekleme sisteminin şematik görünüüü
 1)Huni, 2)Filtre Yuvaları, 3)Dönüşüm vanası, 4)Zaman ölçer, 5)Güç anahtarı, 6)Pompa, 7)Basınç ölçer, 8)Hava akış kontrol vanası, 9)Hava hacim ölçer

Tablo 3.1'de analize tabi tutulan elementlerin çevre, indikatör ve toksik etki gibi önemli özellikleri görölmektedir.

Tablo 3.1. Aerosol numunelerinde önem arz eden bazı elementlerin ve iyonların bazı özellikleri

Element	Önemi*			Tayin yöntemi	
	Çevre	İndikatör	Toksik	IC	AAS
Na ⁺		x		+	+
K ⁺		x		+	+
Pb ²⁺	x	x	x	+	+
Zn ²⁺		x	x	+	+
Cu ²⁺	x	x	x	+	+
Br ⁻		x		+	-
Cl ⁻	x	x		+	-
NO ₂ ⁻	x	x	x	+	-
NO ₃ ⁻	x	x		+	-

*Çevre: Çevre numunelerinde önem arz etmektedir.

İndikatör: Kirlilik oluşturan kaynağı göstermesi açısından önem arz etmektedir.

Toksik: Toksik özellik göstermesi açısından önemlidir.

Filtre maddelerinin değişik miktarlarda çeşitli element ve iyonları içerdiği literatürden bilinmektedir (Dams, 1992). Bu yüzden hava numunelerinin analizi yapılırken sonuçların geçerli olabilmesi için örneklemede kullanılan filtrelerin kullanılmadan önceki kirlilik düzeylerinin de tespit edilmesi gerekir. Özellikle düşük hacimlerde hava filtrelendiğinde veya temiz bir atmosferden örnekleme yapıldığında bu daha da çok önem arz eder. Bu nedenle çalışmamızda boş filtreler kullanılarak da yukarıda belirtilen işlemler aynen tekrarlandı ve elde edilen sonuçlar hesaplamalarda değerlendirildi. 10 adet boş membran filtre üzerinde yapılan iyon kromatografik ve atomik absorpsiyon spektroskopisi analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo'dan da görüldüğü gibi en fazla dikkate alınması gereken iyon ve elementler NO₃⁻, Cl⁻, ve Zn dur.

Tablo 3.2. Boş membran filtreler üzerinde bulunan bazı element ve iyonların $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ cinsinden ağırlıkları

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Pb	Zn	Cu	Fe
IC	0,08	0,009	0,07	0,15	0,008	1,21	0,00	-	-	-	-
AAS	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,60	0,14	0,22

Filtrelerde toplanan partikül ağırlıklarını bulmak için örnekleme işleminden önce ve sonra her bir filtrenin ağırlıkları tartılarak kaydedildi. Dolu filtrenin ağırlığından boş filtrenin ağırlığı çıkarılarak toplanan toplam partikül ağırlığı hesaplandı. Tablo 3.3'te mg cinsinden filtrelerde toplanan partiküllerin ağırlıkları ve m³'deki miktarları görülmekte, tablo3.4'te de m³ cinsinden çekilen toplam hava miktarı ve sıcaklık aralığı görülmektedir.

Tablo 3.3. Toplanan partiküllerin mg cinsinden toplam ağırlıkları ve m³'deki miktarları

	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
	Ort. Top. Partikül Miktarı	m ³ 'deki Partikül Miktarı	Ort. Top. Partikül Miktarı	m ³ 'deki Partikül Miktarı	Ort. Top. Partikül Miktarı	m ³ 'deki Partikül Miktarı	Ort. Top. Partikül Miktarı	m ³ 'deki Partikül Miktarı
Nisan	15,4	0,48	14,4	0,45	19,4	0,60	21,8	0,68
Mayıs	19,0	0,59	14,4	0,45	27,0	0,84	14,8	0,46
Haziran	10,8	0,34	14,6	0,46	14,4	0,45	16,8	0,52
Temmuz	21,6	0,67	17,4	0,62	23,0	0,72	17,4	0,54
Ağustos	15,6	0,49	18,4	0,57	12,2	0,38	12,8	0,40
Eylül	17,0	0,56	21,6	0,67	19,4	0,60	15,4	0,55
Ekim	13,4	0,48	19,6	0,61	17,8	0,47	12,6	0,39
Kasım	16,4	0,51	18,8	0,59	16,4	0,51	14,4	0,45
Aralık	15,4	0,48	19,6	0,61	17,6	0,55	16,2	0,50
Ocak	19,4	0,97	22,2	0,69	13,4	0,48	13,4	0,49
Şubat	17,0	0,53	18,4	0,57	18,6	0,58	13,0	0,46
Mart	17,4	0,54	18,2	0,57	18,8	0,58	19,6	0,61

3.2.3. Örnekleme Yerleri

Örnekleme yerleri seçilirken çevresinin açık olmasına dikkat edildi. Örnekleme yerlerinde Azot ve Bakır fabrikalarının konumu dikkate alınarak örnekleme sistemi yerleştirildi. Organize sanayi bölgesinde, konumu fabrikalara doğru olan boş bir atölye içinde yerden 4 metre yükseklikteki pencereden dışarıya sistemin filtre tutucu kısmı uzatılarak örnekleme yapıldı. Tekkeköy bölgesinde, konumu azot ve bakır fabrikalarının karşısına tekabül eden arazi ortasında ve çevresi açık bir binanın ikinci katının balkonundan sistemin yönü fabrikalara doğrultularak örnekleme yapıldı.

Tablo 3.4. Örnekleme süresince çekilen toplam hava miktarı ve sıcaklık değişimi

	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
	Top. Çekilen Hava Miktarı M ³	Sıcaklık Aralığı °C	Top. Çekilen Hava Miktarı m ³	Sıcaklık Aralığı °C	Top. Çekilen Hava Miktarı m ³	Sıcaklık Aralığı °C	Top. Çekilen Hava Miktarı m ³	Sıcaklık Aralığı °C
Nisan	32	14-19	32	14-20	32	12-18	32	14-19
Mayıs	32	16-21	32	16-21	32	18-23	32	14-22
Haziran	32	19-28	32	21-29	32	17-27	32	21-28
Temmuz	32	24-32	28	24-32	32	22-30	32	23-33
Ağustos	32	29-35	32	26-35	32	27-38	32	23-37
Eylül	30	22-29	32	24-29	32	23-28	28	20-25
Ekim	28	18-27	32	16-25	32	17-25	32	15-22
Kasım	32	11-20	32	12-18	32	12-17	32	10-18
Aralık	32	7-13	32	7-14	32	8-15	32	7-14
Ocak	20	3-10	32	5-12	28	5-13	28	4-9
Şubat	32	5-12	32	5-12	32	4-10	28	4-11
Mart	32	8-17	32	10-17	32	8-16	32	6-14

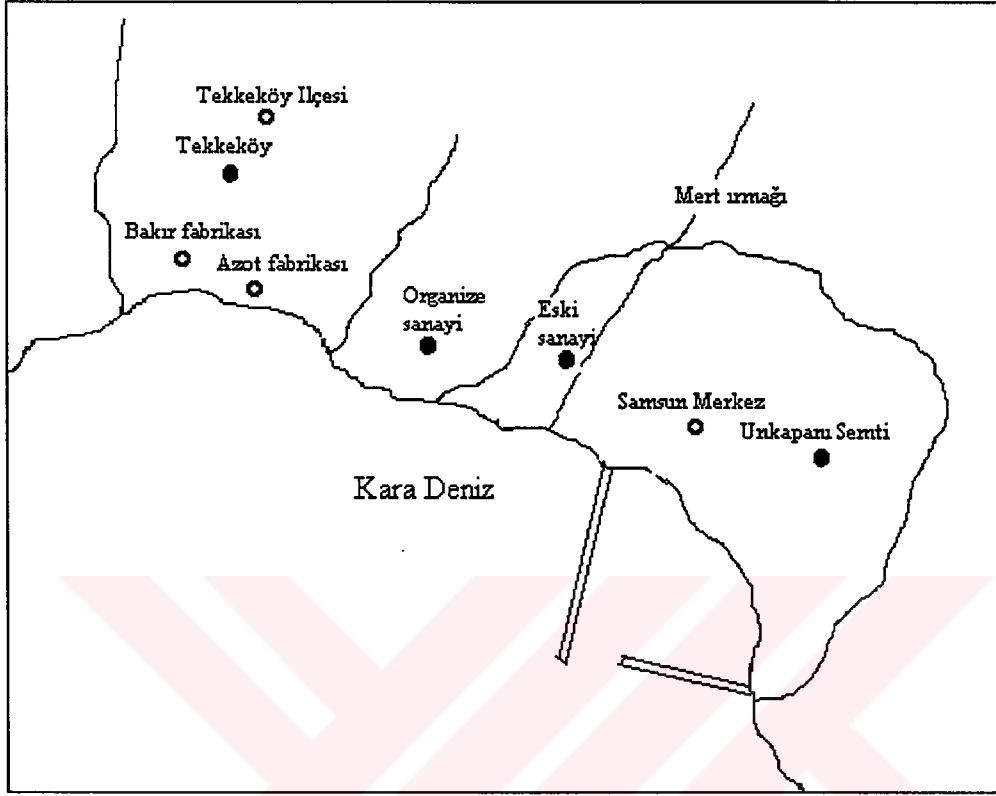
Eski sanayi bölgesinde, mert ırmağının kenarında önü açık bir binanın dördüncü katının balkonundan sistemin yönü fabrikalara doğrultularak örnekleme yapıldı. Şehir merkezinde ise, bulvar caddesi üzerinde, unkanı bölgesinde ve beş katlı bir apartmanın çatısında yine sistemin yönü fabrikalara yöneltilerek örnekleme yapıldı. Bu örnekleme noktalarının Samsun bölgesindeki konumu Şekil 3.2’de görülmektedir.

3.2.4. Hava Partikül Örneklerinin Analize Hazırlanması

Taneciklerin tutunduğu filtre yüzeyinin zedelenmemesi dikkat gerektirmektedir. Genel olarak filtrenin bir kesiti analiz için kullanıldı. Kesit alınırken homojeniteye dikkat edildi. Kesitin büyüklüğü ne kadar fazla ise doğruluk o kadar yüksek olacağından filtreler gerekmedikçe iki eşit parçaya bölündü. Filtre maddesinin kırılğan olmasından dolayı filtreler zaman zaman asetonla ıslatıldıktan sonra kesitlendirildi.

Tüm plastik ve cam kaplar deiyonize su ile iyice yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı. İyon kromatografik analizler için örnekleme yapılmış her bir membran filtrenin yarısı kesilerek 25 ml’lik beherlere alındı. Filtre üzerine tutunmuş partiküller filtreden çözünürleştirilerek alınması için filtre önce 8 ml deiyonize su ile bir saat boyunca çalkalanarak partiküllerin çözeltilmeye geçmesi sağlandı. Daha sonra koloidal çözeltili üzerine 2 ml derişik H_2SO_4 ilave edilerek partiküllerin çözünmesi sağlandı. Çözeltili santrifüjlenerek mavi bant süzgeç kağıdında süzüldü. Çözeltiliden 10 μ l alınarak iyon kromatografik sisteme enjekte edildi.

Filtrelerin diğer yarısı ise AAS analizleri için kullanıldı. Pb, Zn, Cu ve Fe’in AAS ile analizini sağlamak için yapılan çözünürleştirme işlemlerinde derişik HNO_3 kullanıldı. D. HNO_3 ile çözünürleştirilen partikül çözeltilisi elektrikli ısıtıcı üzerinde 150 °C yi geçmeyen bir sıcaklıkta kuruluğa kadar ısıtıldı. Daha sonra oluşan kuru madde 5ml 10^{-2} M HNO_3 çözeltilisinde çözülerek mavi bant süzgeç kağıdında süzüldü. Küçük cam şişelere konularak analize hazır hale getirildi.



Şekil 3.2. Örneklem noktalarının planı

3.2.5. İyon Kromatografik Ölçüm Sistemi

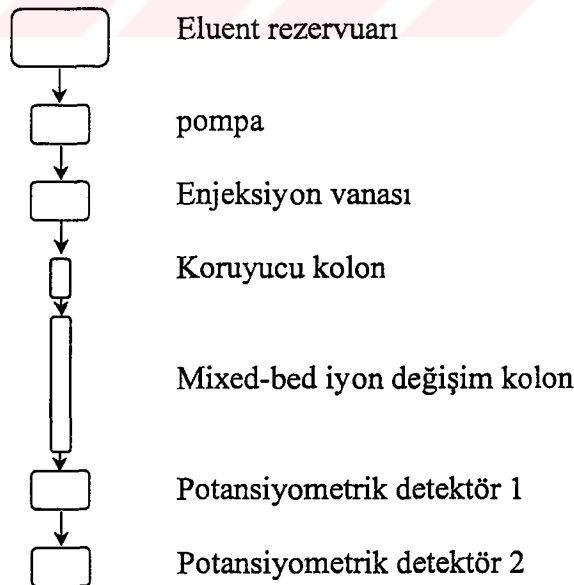
Kromatografik ayrımlar için Perkin Elmer yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) sistemi kullanıldı. Kullanılan kromatografik sistemin çalışma şartları ve akış şeması Tablo 3.5 ve Şekil 3.3'te görülmektedir. Kromatograf çift pompalı ve 20 µl numune haznesi bulunan Rhodyne enjeksiyon vanasına sahiptir. Potansiyellerin okunması laboratuvar yapımı çift kalemli bir potansiyometre vasıtasıyla sağlanırken kromatogram çift çıkışlı bir yazıcıyla elde edildi. Anyon ve katyonların tayini için tümüyle katı-hal kontak boru şeklinde PVC membran elektrotlarla birlikte, referans olarak, çift bölmeli bir kalomel referans elektrot kullanıldı. Yaygın anyon ve katyonların iyon kromatografik olarak eşzamanlı tayinleri Dionex HPIC-CG5 ve HPIC-CS5 mixed-bed iyon-değişim kolonu kullanılarak sağlandı. Çalışmada, hem anyonlar hem de katyonlar için ayrı ayrı özdeş potansiyometrik akış hücreleri oluşturularak iyon kromatografik sistemle birlikte detektörler gibi kullanıldılar. Bu akış hücresi Şekil 3.4'te görülmektedir. Genel olarak

hazırlanan potansiyometrik akış hücreleri 0.3-0.4 cm uzunluğunda, 0.10-0.15 cm iç çapındaydı ve 3-4 μl hücre hacmine sahipti. Bu tip bir hücrede deteksiyon hacmi ise sıfıra yaklaşabilmektedir. Deteksiyon, iyonların hücreye girmesiyle başlar ve devam eder. Hücre akış yolunun dar ve uzun olması, deteksiyon zamanının artmasına ve daha duyarlı tayinlerin yapılmasına fırsat tanımaktadır. Hücre iç referans çözelti bulundurmamaktadır ve tümüyle katı-hal kontak bileşenlere sahiptir. İlk defa 1989 yılında Alegret ve arkadaşları tarafından kullanılan bu potansiyometrik hücre iki karbonit silindir gövdeden ibarettir.

Tablo 3.5. Eşzamanlı tayin sisteminin çalışma şartları

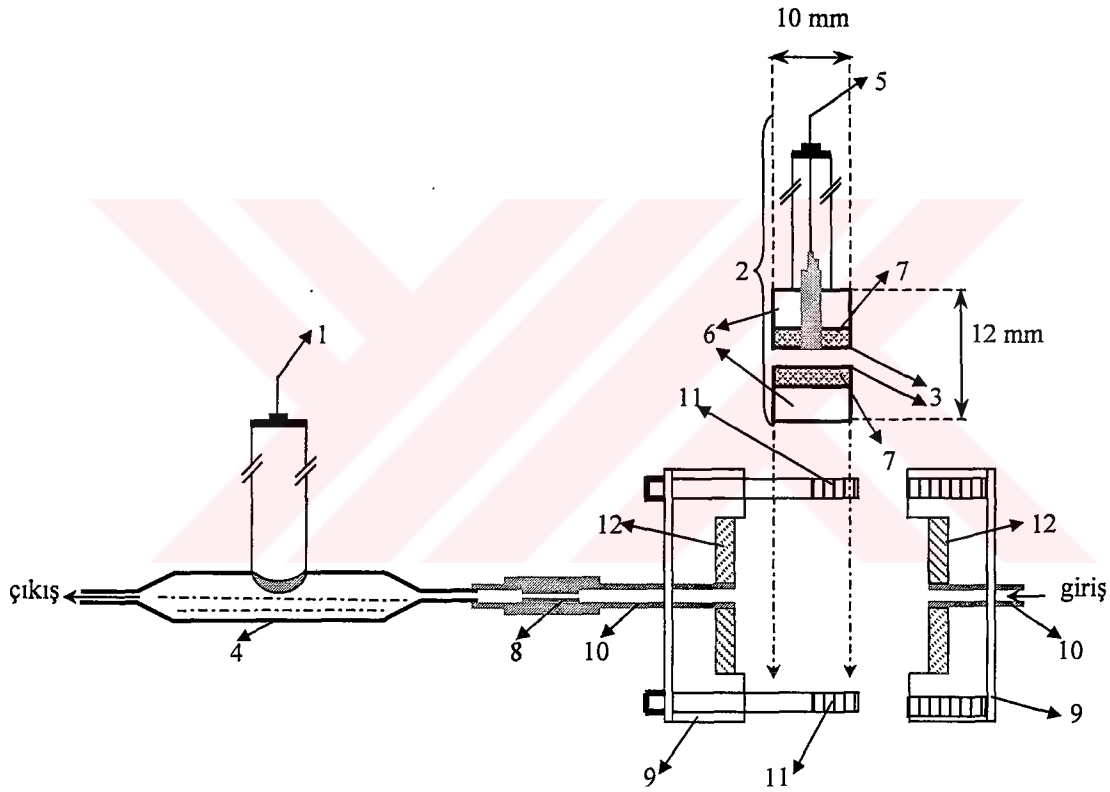
Eluent:	$0,5 \times 10^{-3}$ M CuSO_4 , *pH : 5,5
Akış hızı:	$0,7 \mu\text{l dak}^{-1}$
Ayırım kolonu:	2,0 x 250 mm Dionex HPIC-CS5 (mixed-bed)
Koruyucu kolon:	4,0 x 50 mm Dionex HPIC-CG5 (mixed-bed)
Anyonlar için detektör:	Tümüyle katı-hal kontak PVC membran anyon duyarlı elektrot
Katyonlar için detektör:	Tümüyle katı-hal kontak PVC membran anyon duyarlı elektrot

*pH ayarlaması için herhangi bir asit ilavesi yapılmadı.



Şekil 3.3. Anyon ve katyonların eşzamanlı tayin sisteminin şematik görünümü

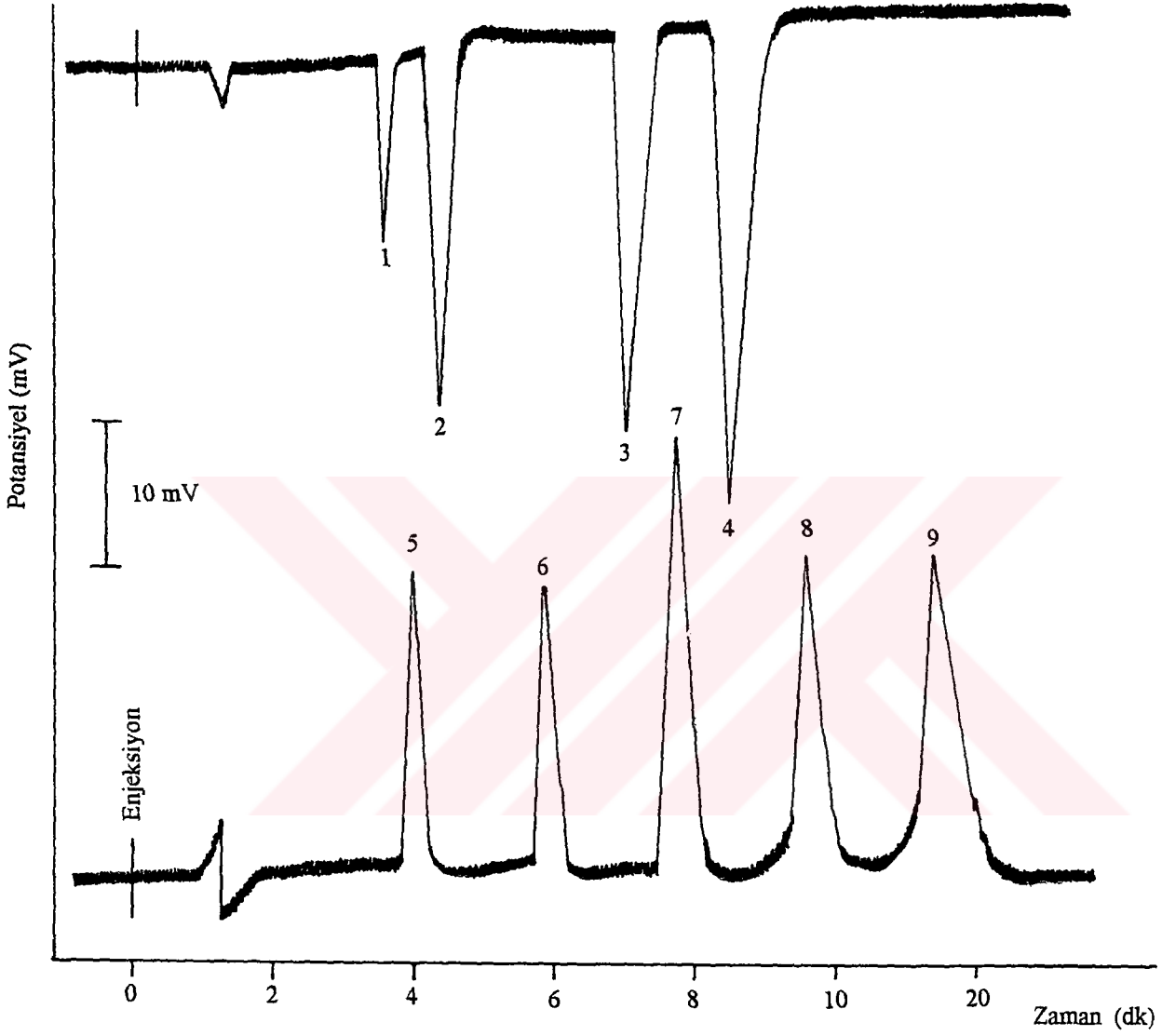
Gövdenin içinde laboratuarda hazırladığımız katı iletken bir destek madde bulunmaktadır. Bu destek maddenin tam ortasından 2,0 mm çapında bir kanal mevcuttur. Aktif ligand, potasyumtetrafenil borat (membran direncini düşürmek için) ve plastikleştiricinin bulunduğu PVC-tetrahidrofurana çözeltisi katı iletken destek maddesinin sahip olduğu kanala kaplandı. İletken destek madde grafit ve epoxy reçinesinden ibaretti(1:1 w/w).



Şekil 3.4. Hareketli ortamda kullanılan potansiyometrik hücre 1)Referans elektrot 2) sıvı membran elektrot 3) sıvı membran 4) cam boru 5)metal kontak 6) karbonit dış kalıp 7) tümüyle katı-hal kontak (membran kaplanmadan iç çapı 2,0 mm, kaplandıktan sonra yaklaşık 1,5 mm) 8) bağlantı adaptörü 9) karbonit dış çerçeve 10) PTFE boru (1,5 mm iç çap) 11) sıkıştırmak için vida 12) plastik conta

Bu işlemlerden sonra çözücüsü uçurulan duyarlı membran % 28 (w/w) PVC, % 4 (w/w) (dibenzo 18-Crown-6 katyon duyarlı elektrot için, tetra dodesilamonyum bromür anyon duyarlı elektrot için) aktif ligand, % 2 (w/w) potasyum tetrafenilborat, % 66 (w/w) (dioktilsebatat katyonlar için, dibutilftalat anyonlar için)plastikleştirici bulundurmaktaydı. Duyarlı membran kaplandıktan sonra kanalın iç çapı yaklaşık 1,5 mm'ye kadar düştü. Kurumaları sağlandıktan sonra katyon ve anyon duyarlı elektrotlar 1×10^{-2} mol dm^{-3} potasyum bromür çözeltisinde doyurulduktan sonra kullanıldı. Ayırımı yapılan iyonların tayinleri için, potansiyometrik akış hücreleri analitik ayırım kolonunun eluent çıkışına uygun bir şekilde yerleştirildi. Anyonların tayini çalışmalarında sadece anyon duyarlı potansiyometrik akış hücresi ve katyonların tayini çalışmalarında sadece katyon duyarlı potansiyometrik akış hücresi kullanılırken, anyonların ve katyonların eşzamanlı tayinleri çalışmasında her iki potansiyometrik akış hücresi mixed-bed analitik ayırım kolonunun eluent çıkışına peş peşe olacak şekilde yerleştirildi (Şekil 3.3).

Analitik kolonda ayırımı sağlanan anyon ve katyonların deteksiyonu, potansiyometrik akış hücreleri yerleştirilen tümüyle katı-hal kontak anyon ve katyon duyarlı PVC membran elektrotlarda anyon ve katyonların neden oldukları potansiyel değişiminden yararlanarak gerçekleştirildi. Potansiyel değişimleri laboratuvar yapımı çift kanallı bir potansiyometre vasıtasıyla çift kalemli bir yazıcıya aktarıldı ve kromatogramlar elde edildi. Daha önce laboratuvarımızda geliştirilen bu tayin yöntemiyle, standart anyon ve katyon çözeltisi kullanılarak elde edilen bir kromatogram Şekil 3.5'te görülmektedir. Tayini yapılan anyon ve katyonların 5×10^{-3} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında standart çözeltileri kullanılarak elde edilen bu kromatogramlardan her bir iyon için kalibrasyon eğrileri çıkarıldı. Kalibrasyon eğrileri kullanılarak da hava partikül numunelerindeki tek yüklü anyon ve katyonların miktarları hesaplandı.



Şekil 3.5. Bazı tek yüklü standart anyon ve katyonların eşzamanlı kromatogramı.

Hareketli faz: $0,5 \times 10^{-3}$ M CuSO_4 , pH: 5.5, Hareketli faz akış hızı: 0,7 ml/dk,

Enjeksiyon: Her bir iyonun 10^{-4} M standart çözeltisinden 10 μl . 1)Klorür;

2)Nitrit; 3)Bromür; 4)Nitrat; 5)Sodyum; 6)Amonyum; 7)Potasyum;

8)Rubidyum; 9)Sezyum.

3.2.6. Anyon ve Katyonların Tayin Sınırları ve Alıkonma zamanları

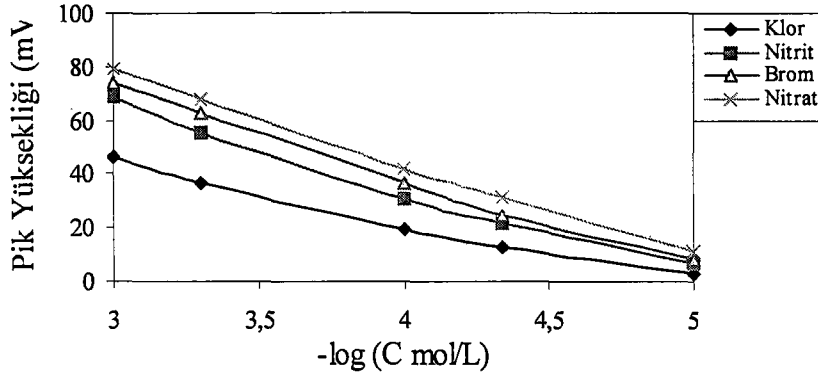
Satandart çözeltilerin kullanıldığı iyon kromatografik sistemde ayırma tabi tutulan ve potansiyometrik olarak tayin edilen anyon ve katyonların tayin sınırları ve alıkonma zamanları Tablo 3.6'da görülmektedir. Tayin sınırları bulunurken yazıcı kaleminin oluşturduğu gürültünün iki atı yüksekliğindeki pikler dikkate alındı. Tablo 3.6'dan da görüleceği gibi çalışılan şartlar altında, nitrit, bromür, nitrat, potasyum, rubidyum ve sezyum iyonları için tayin sınırları, 10 µL'lik bir enjeksiyonda onlar ppb düzeylerinde iken diğer iyonlar için tayin sınırları yüzler ppb düzeylerinde seyretmektedir. Bu tayin sınırları normal şartlar altında elde edilmiştir ve tayin sınırlarını daha da düşürmek için sistemde özel bir çabaya gidilmemiştir.

Tablo 3.6 Tümüyle katı-hal kontak PVC membran anyon ve katyon duyarlı elektrotlarla tayin edilen anyon ve katyonların tayin sınırları ve alıkonma zamanları

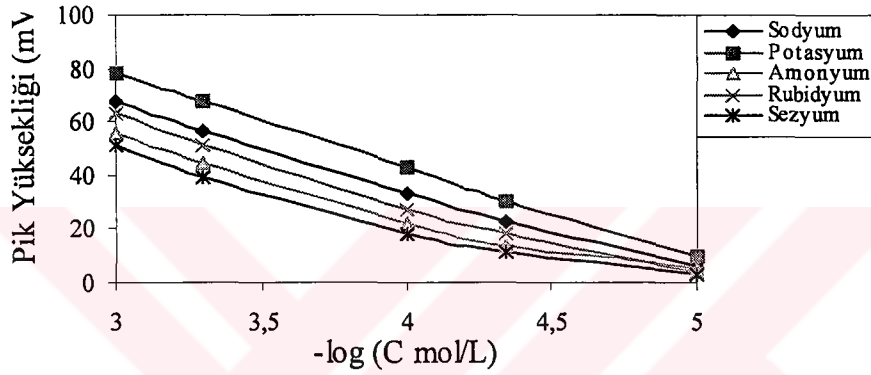
0.5x10 ⁻³ M CuSO ₄ (pH: 5,5) Akış hızı: 0,7mL/dk		
İyon	Alıkonma Zamanı (dk)	Tayin sınırları (ppb)
Klorür	3,4	120
Nitrit	4,2	20
Nitrat	8,2	10
Bromür	6,8	20
Sodyum	4,0	100
Potasyum	7,8	20
Amonyum	5,6	100
Rubidyum	9,4	30
Sezyum	11,2	30

Anyon ve katyonların alıkonma zamanları hareketli faz konsantrasyonuna bağı olarak değişmekteydi. 0.5×10^{-3} M CuSO_4 (pH: 5,5) hareketli fazı ile 0,7 ml/dk akış hızında anyon ve katyonların alıkonma zamanları 12 dakikadan daha kısaydı (Şekil 3.5). Bazı anyonların alıkonma zamanlarıyla bazı katyonların alıkonma zamanları aynıdır. Örneğin; 0.5×10^{-3} M CuSO_4 hareketli fazı ile gerçekleştirilen ayırmda nitrat ile amonyum anyon-katyon çiftleri aynı alıkonma zamanlarına sahiptirler. Bu durum böyle bir sistemde sorun teşkil etmemektedir (İşıldak ve Asan, 1999). Bu sistemde anyon ve katyonların birbirinden tek tek tamamıyla ayrılmasına gerek yoktur. Şimdiye kadar geliştirilen diğer eşzamanlı anyon ve katyon tayin yöntemlerinde hem anyonların hem de katyonların birbirinden baştan sona tamamıyla ayrılması tayin için gerekliyken, böyle bir sistemde anyonların kendi içinde katyonların da kendi içinde ayrılması tayin için yeterlidir. Bu potansiyometrik deteksiyon sisteminin bir avantajıdır. Ayırma tabi tutulan anyonların tayini anyon-duyarlı elektrotla sağlanırken, katyonların tayini katyon-duyarlı elektrotla sağlanmaktadır. Bu avantaj, geliştirilen yöntemin özellikle seçici, kısa ve kolay olmasını sağlamıştır. Bu yönüyle eş zamanlı tayin için geliştirdiğimiz yöntem diğer geliştirilen eş zamanlı tayin yöntemlerinden farklıdır ve üstünlük göstermektedir.

Tümüyle katı-hal kontak boru şeklinde PVC membran anyon ve katyon duyarlı elektrotların detektör gibi iyon kromatografik sistemde kullanımıyla tek yüklü anyon ve katyonların standart çözeltilerinin kullanılmasıyla elde edilen piklerin yüksekliklerinin logaritmik konsantrasyona karşı çizilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.6 ve 3.7'de ve denklemleri de Tablo 3.7'de görülmektedir. Bunun için anyon ve katyonların 5×10^{-3} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında standart çözeltileri kullanılarak 10 μL 'lik enjeksiyonlar yapıldı.



Şekil 3.6 Tek yüklü anyonların kalibrasyon eğrileri



Şekil 3.7 Tek yüklü katyonların kalibrasyon eğrileri

Tablo 3.7 Tek yüklü anyon ve katyonlar için elde edilen kalibrasyon eğri denklemleri (Tüm iyonlar için n=5 ve aralık $10^{-3} - 10^{-5}$ mol/L)

İyon	Denklem*	r
Klorür	$E = 108,97 - 21,730 \log[C]$	0,9900
Nitrit	$E = 157,64 - 30,832 \log[C]$	0,9910
Brom	$E = 172,75 - 33,477 \log[C]$	0,9965
Nitrat	$E = 179,93 - 34,077 \log[C]$	0,9987
Sodyum	$E = 158,89 - 30,994 \log[C]$	0,9973
Potasyum	$E = 181,17 - 34,439 \log[C]$	0,9994
Amonyum	$E = 130,75 - 26,093 \log[C]$	0,9813
Rubidyum	$E = 149,37 - 29,716 \log[C]$	0,9921
Sezyum	$E = 119,71 - 24,249 \log[C]$	0,9779

*E=Potansiyel (mV) C=İyon konsantrasyonu (mol/L)

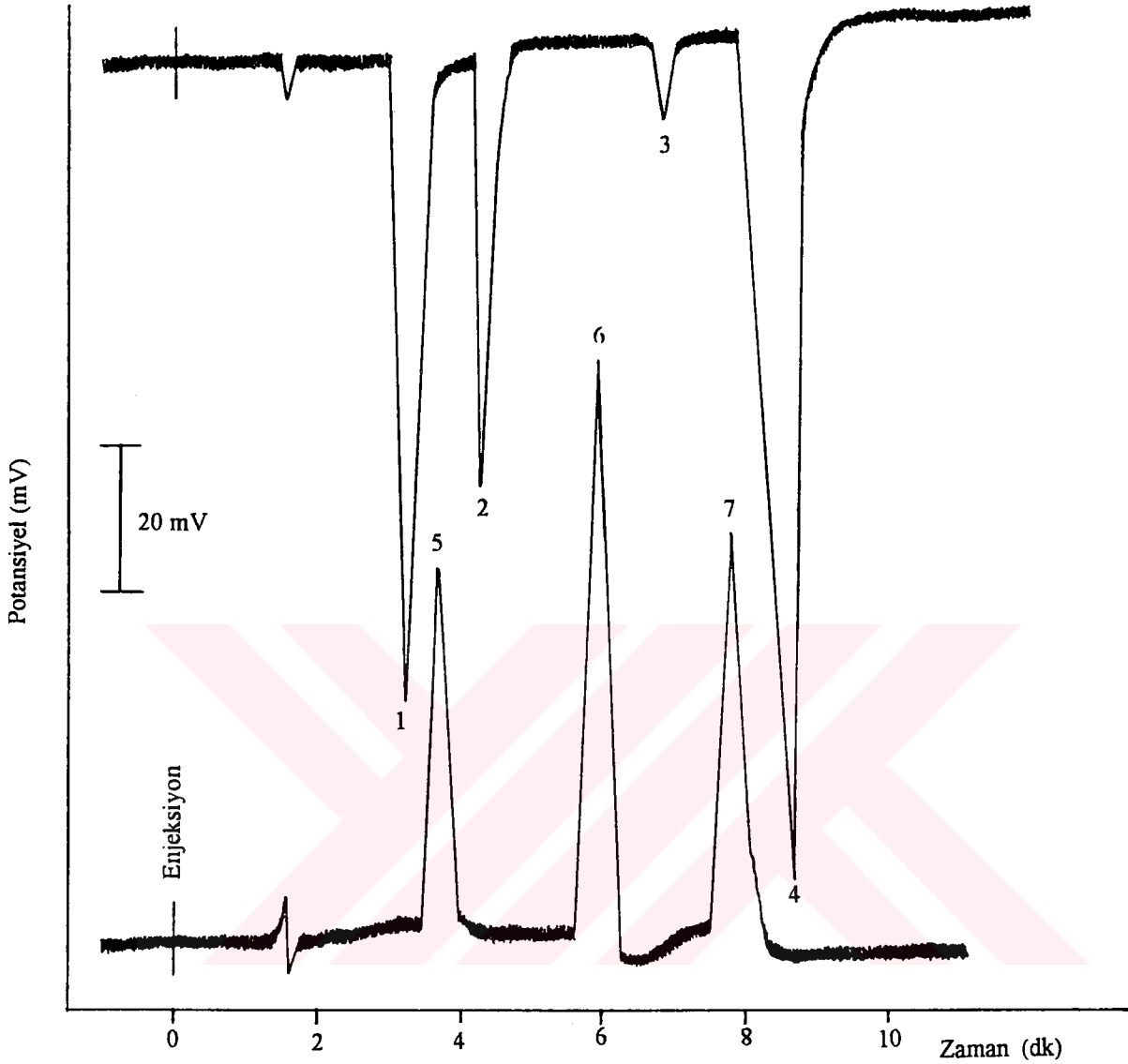
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. İYON KROMATOĞRAFİK SONUÇLAR

Şimdiye kadar geliştirilen iyon kromatografik analiz yöntemlerinin çoğu kuvvetli asidik veya bazik numunelerin analizine izin vermemektedir. Bunun nedeni kuvvetli asidik veya bazik numune çözeltisinin kromatogramda numune piklerine etki edecek büyüklükte çok sayıda pikler vermesidir. Bunun sonucu olarak deiyonize su veya eluent çözeltisiyle muamele edilen filtrelerden elde edilen çözelti analiz edilmektedir. Böyle bir işlem sonunda sadece partikül yüzeyinde tutunmuş olan ve çözünen iyonlar çözeltiye geçebilmektedir. Partiküllerin iç kısımlarında tutunmuş olan iyonların çözeltiye geçmemesi söz konusudur. Bu durum ise analizlerde hata oluşturabilmektedir. Bizim geliştirdiğimiz iyon kromatografik analiz yönteminde detektör olarak iyon seçici elektrotlar kullanılmaktadır. İyon seçici elektrotlar kuvvetli asidik ve bazik numunelerin analizine izin verdiğinden hava örneklemede kullanılan filtrelerde tutunmuş bulunan partikül maddeler kuvvetli asidik çözeltiyle (H_2SO_4) çözünürleştirilerek analizi gerçekleştirildi. Böylelikle partiküllerin analizi yapılan iyonlar açısından kimyasal bileşimi hakkında daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir.

12 ay boyunca 15 günlük Aralıklarla dört ayrı istasyondan toplanan Tekkeköy, yeni sanayi, eski sanayi ve Şehir merkezinde kurulan istasyonlarda elde edilen toplam 96 hava aerosol numunesi asitle çözünürleştirilip iyon kromatografik olarak analiz edildi. Her bir numunenin analizi üçer kez tekrarlandı.

Haziran ayında Tekkeköy bölgesinde örnekleme yapılmış bir filtredeki partiküllerin asitle çözünürleştirilmesinde elde edilen çözeltinin iyon kromatografik sisteme 10 μ l enjeksiyonuyla elde edilen kromatogram Şekil 4.1'de görülmektedir. İyon kromatografik olarak analizi yapılan iyonların (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) aylara göre hava partiküllerindeki miktarları $\mu g/m^3$ cinsinden yüzde satandart sapmalarıyla birlikte Tablo 1-6'da verilmiştir. Bu iyonların miktarlarının aylara göre dağılımı da Şekil 4.2-7'de görülmektedir. Bütün bölgelerden örneklenen hava partiküllerindeki Rb^+ ve Cs^+ iyonlarının düzeyleri geliştirilen iyon kromatografik ölçüm yönteminin sergilediği tayin sınırının (Rb^+ için tayin sınırı $0,06 \mu g/m^3$, Cs^+ için $0,05 \mu g/m^3$) altında seyretmektedir. Bu yüzden bu iyonların tayininde başarı sağlanamadı.



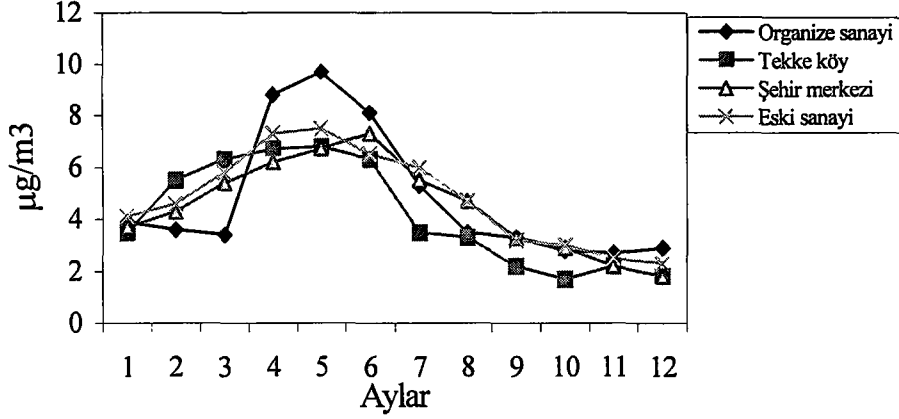
Şekil 4.1. Haziran ayı Tekkeköy istasyonundan örneklenen partiküllerdeki anyon ve katyonların kromatogramı. Hareketli faz: $0,5 \times 10^{-3}$ M CuSO_4 , pH: 5.5, Hareketli faz akış hızı: $0,7 \text{ ml dk}^{-1}$, Enjeksiyon: Her bir iyonun 10^{-4} M standart çözeltisinden $10 \mu\text{l}$. 1)Klorür; 2)Nitrit; 3)Bromür; 4)Nitrat; 5)Sodyum; 6)Amonyum; 7)Potasyum

Cl^- 'in aylara göre ortalama miktarı ve değişimi Tablo 4.1 ve Şekil 4.2'de görülmektedir. Bu iyonunun 12 ay süresince ortalama aylık miktarı organize sanayi bölgesinde $2,7-9,7 \mu\text{g/m}^3$ arasında değişmektedir. Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında en yüksek değerlere ulaşırken en düşük değerler Ocak, Şubat ve Mart aylarında gözlemlendi.

Tekkeköy bölgesindeki Cl⁻ miktarı 1,72-6,83 µg/m³ arasında değişmektedir. Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında Cl⁻ seviyesi yüksek seyrederken en düşük değer Ocak ayında izlenmiştir. Şehir merkezinde Cl⁻ miktarı 1,82-7,31 µg/m³ arasındadır. 7,31 µg/m³ ile en yüksek Cl⁻ değerine Eylül ayında rastlanırken en düşük Cl⁻ miktarı 1,82 µg/m³ ile Mart ayında gözlenmiştir. Eski sanayi bölgesinde Cl⁻ miktarları 2,32-7,53 µg/m³ değerleri arasında değişmekte ve en yüksek değere Ağustos en düşük değere ise Mart ayında ulaşmaktadır.

Tablo 4.1. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Cl⁻'nin aylara göre µg/m³ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	3,91 ± 0,29 (48)	3,52 ± 0,27 (48)	3,70 ± 0,27 (48)	4,13 ± 0,64 (48)
Mayıs	3,60 ± 0,32 (48)	5,50 ± 0,29 (48)	4,30 ± 0,32 (48)	4,62 ± 0,52 (48)
Haziran	3,42 ± 0,32 (48)	6,30 ± 0,32 (48)	5,42 ± 0,49 (48)	5,82 ± 0,57 (48)
Temmuz	8,80 ± 0,54 (42)	6,70 ± 0,49 (48)	6,20 ± 0,52 (48)	7,31 ± 0,82 (48)
Ağustos	9,70 ± 0,74 (48)	6,83 ± 0,17 (48)	6,73 ± 0,57 (48)	7,53 ± 0,87 (48)
Eylül	8,12 ± 0,67 (48)	6,30 ± 0,34 (45)	7,31 ± 0,67 (48)	6,50 ± 0,64 (42)
Ekim	5,33 ± 0,37 (48)	3,52 ± 0,22 (42)	5,50 ± 0,49 (48)	6,00 ± 0,94 (48)
Kasım	3,50 ± 0,32 (48)	3,30 ± 0,19 (48)	4,72 ± 0,42 (48)	4,73 ± 0,87 (48)
Aralık	3,30 ± 0,27 (48)	2,21 ± 0,25 (48)	3,31 ± 0,25 (48)	3,21 ± 0,32 (48)
Ocak	2,80 ± 0,25 (48)	1,72 ± 0,12 (30)	2,90 ± 0,19 (42)	3,00 ± 0,25 (42)
Şubat	2,70 ± 0,17 (48)	2,20 ± 0,17 (48)	2,23 ± 0,17 (48)	2,52 ± 0,19 (42)
Mart	2,91 ± 0,19 (48)	1,80 ± 0,12 (48)	1,82 ± 0,15 (48)	2,32 ± 0,27 (48)

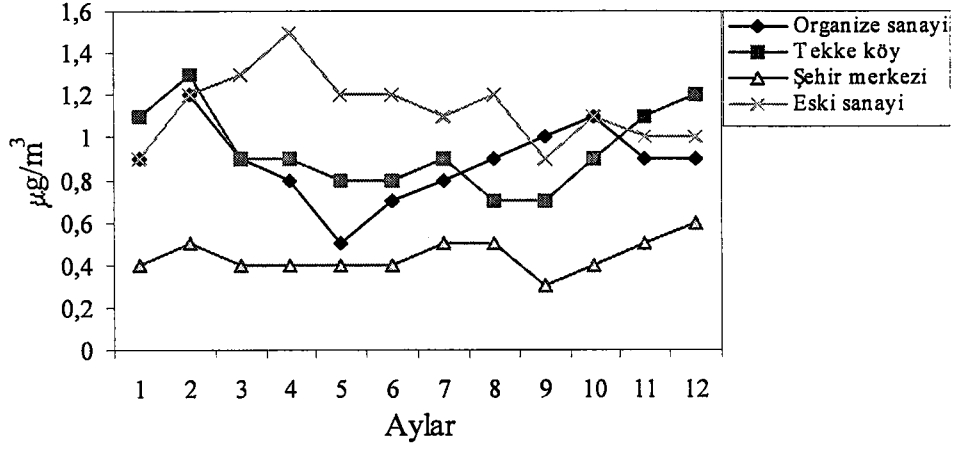


Şekil 4.2. Cl- iyonunun aylara göre değişimi. 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

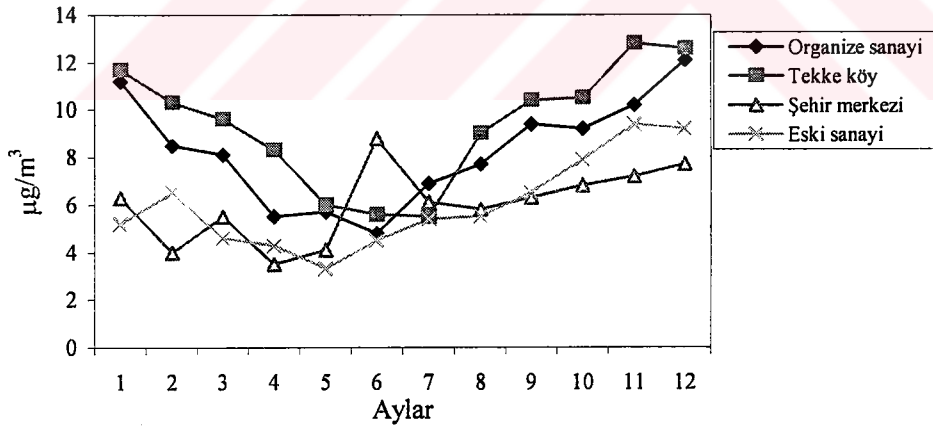
Analizi yapılan hava partiküllerindeki NO_2^- iyonunun 12 ay boyunca aylık ortalama miktarları ve aylara göre değişimi Tablo 4.2 ve Şekil 4.3'te görülmektedir. Bu iyonunun organize sanayi bölgesindeki ortalama aylık miktarı $0,53-1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. En yüksek NO_2^- değeri Mayıs ayında gözlenirken en düşük değer de Ağustos ayında gözlemlendi. Genel olarak Aralık, Ocak ve Şubat aylarında NO_2^- daha yüksek değerlerde seyretmektedir. Tekkeköy bölgesinde NO_2^- miktarı $0,7-1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında NO_2^- miktarı genelde yüksek gözlenirken en düşük değerlere de Ağustos, Eylül, Kasım ve Aralık aylarında rastlanmıştır. Şehir merkezinde NO_2^- miktarı $0,3-0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değerlere sahiptir. Aralık ayında en düşük Mart ayında ise en yüksek değer sözkonusudur. Eski sanayi bölgesinde ise NO_2^- miktarı $0,9-1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Temmuz ayında en yüksek değere ulaşılırken en düşük değer Nisan ve Aralık aylarında gözlemlendi.

Tablo 4.2. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NO₂'nin aylara göre µg/m³ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	0,92 ± 0,05 (48)	1,11 ± 0,05 (48)	0,40 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,07 (48)
Mayıs	1,20 ± 0,07 (48)	1,30 ± 0,07 (48)	0,50 ± 0,05 (48)	1,20 ± 0,10 (48)
Haziran	0,90 ± 0,05 (48)	1,10 ± 0,05 (48)	0,43 ± 0,02 (48)	1,30 ± 0,10 (48)
Temmuz	0,80 ± 0,02 (42)	0,90 ± 0,07 (48)	0,42 ± 0,02 (48)	1,50 ± 0,15 (48)
Ağustos	0,53 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,05 (48)	0,41 ± 0,02 (48)	1,20 ± 0,10 (48)
Eylül	0,71 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,02 (45)	0,40 ± 0,05 (48)	1,23 ± 0,07 (42)
Ekim	0,80 ± 0,05 (48)	0,91 ± 0,05 (42)	0,53 ± 0,05 (48)	1,12 ± 0,07 (48)
Kasım	0,90 ± 0,05 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	0,54 ± 0,02 (48)	1,24 ± 0,07 (48)
Aralık	1,03 ± 0,07 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	0,30 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,05 (48)
Ocak	1,10 ± 0,07 (48)	0,90 ± 0,05 (30)	0,40 ± 0,02 (42)	1,13 ± 0,07 (42)
Şubat	0,91 ± 0,05 (48)	1,12 ± 0,07 (48)	0,51 ± 0,02 (48)	1,04 ± 0,05 (42)
Mart	0,92 ± 0,05 (48)	1,20 ± 0,07 (48)	0,62 ± 0,05 (48)	1,00 ± 0,07 (48)



Şekil 4.3. NO_2^- iyonunun aylara göre değişimi. 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart



Şekil 4.4. NO_3^- iyonunun aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

NO_3^- iyonunun 12 ay boyunca aylık ortalama miktarı ve aylara göre dağılımı Tablo 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Organize sanayi bölgesinde NO_3^- iyonunun aylara göre ortalama miktarı $5,5-12,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir. En düşük değerler Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında seyredirken en yüksek değerlere de Nisan, Şubat ve Mart aylarında ulaşmıştır. Tekkeköy bölgesinde NO_3^- seviyesi organize sanayi bölgesine oranla biraz daha fazla seyretmektedir. Bu bölgede NO_3^- değerleri $5,5-12,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. En düşük değer Eylül, Ekim ve Ağustos aylarında bulunmuştur. Diğer aylarda değerler oldukça yüksek seyretmektedir.

Tablo 4.3. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NO_3^- 'nin aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

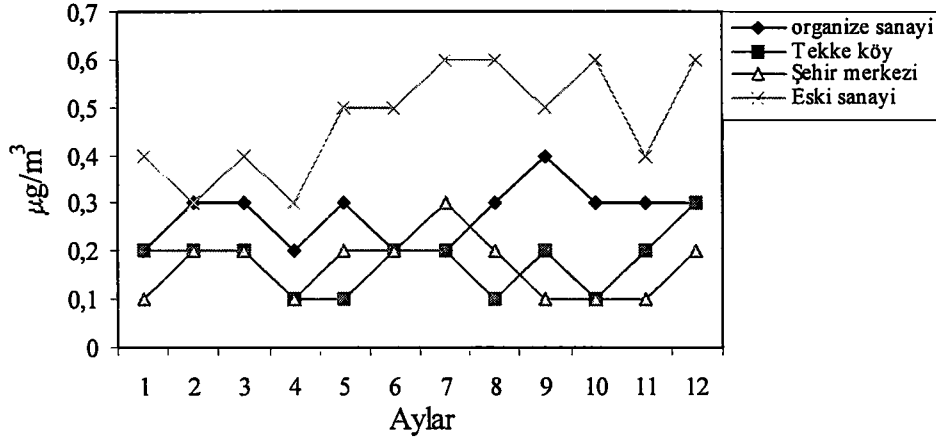
	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	11,21±0,84 (48)	11,70 ± 0,87 (48)	6,30 ± 0,45 (48)	5,20 ± 0,45 (48)
Mayıs	8,52 ± 0,69 (48)	10,30 ± 0,87 (48)	4,04 ± 0,27 (48)	6,51 ± 0,59 (48)
Haziran	8,11 ± 0,59 (48)	9,61 ± 0,67 (48)	5,50 ± 0,52 (48)	4,62 ± 0,54 (48)
Temmuz	5,50 ± 0,42 (42)	8,33 ± 0,77 (48)	3,50 ± 0,27 (48)	4,33 ± 0,42 (48)
Ağustos	5,70 ± 0,37 (48)	6,05 ± 0,59 (48)	4,11 ± 0,30 (48)	3,30 ± 0,32 (48)
Eylül	4,80 ± 0,40 (48)	5,60 ± 0,52 (45)	8,80 ± 0,47 (48)	4,50 ± 0,40 (42)
Ekim	6,91 ± 0,45 (48)	5,50 ± 0,49 (42)	6,15 ± 0,67 (48)	5,40 ± 0,52 (48)
Kasım	7,73 ± 0,59 (48)	9,05 ± 0,77 (48)	5,80 ± 0,47 (48)	5,51 ± 0,62 (48)
Aralık	9,45 ± 0,64 (48)	10,40 ± 0,89 (48)	6,30 ± 0,59 (48)	6,50 ± 0,62 (48)
Ocak	9,23 ± 0,64 (48)	10,52 ± 0,97 (30)	6,80 ± 0,54 (42)	7,90 ± 0,67 (42)
Şubat	10,21±0,49 (48)	12,83 ± 0,99 (48)	7,20 ± 0,79 (48)	9,40 ± 0,79 (42)
Mart	12,10±0,89 (48)	12,61 ± 0,99 (48)	7,71 ± 0,89 (48)	9,20 ± 0,69 (48)

Şehir merkezi ve eski sanayi bölgelerindeki NO_3^- değerleri biraz daha düşük seyretmektedir. Şehir bölgesinde NO_3^- miktarı $3,5-8,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişirken, eski sanayi bölgesinde $3,3-9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir.

12 ay süresince Br^- iyonunun aylık ortalama miktarı ve aylara göre değişimi Tablo 4.4 ve Şekil 4.5'te görülmektedir. Br^- iyonunun miktarı Tablo 4.4'de görüldüğü gibi diğer iyonlara oranla çok düşük seyretmektedir. Organize sanayi bölgesinde Br^- iyonunun miktarı $0,21-0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Tekkeköy ve Şehir merkezinde Br^- miktarı $0,1-0,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişirken eski sanayi bölgesinde $0,3-0,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir.

Tablo 4.4. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Br^- 'un aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	$0,21 \pm 0,07$ (48)	$0,20 \pm 0,15$ (48)	$0,10 \pm 0,02$ (48)	$0,41 \pm 0,22$ (48)
Mayıs	$0,30 \pm 0,15$ (48)	$0,22 \pm 0,12$ (48)	$0,23 \pm 0,07$ (48)	$0,30 \pm 0,17$ (48)
Haziran	$0,32 \pm 0,12$ (48)	$0,20 \pm 0,12$ (48)	$0,20 \pm 0,05$ (48)	$0,40 \pm 0,22$ (48)
Temmuz	$0,20 \pm 0,17$ (42)	$0,13 \pm 0,05$ (48)	$0,10 \pm 0,02$ (48)	$0,41 \pm 0,20$ (48)
Ağustos	$0,33 \pm 0,20$ (48)	$0,13 \pm 0,07$ (48)	$0,21 \pm 0,07$ (48)	$0,33 \pm 0,22$ (48)
Eylül	$0,23 \pm 0,15$ (48)	$0,20 \pm 0,12$ (45)	$0,20 \pm 0,05$ (48)	$0,50 \pm 0,17$ (42)
Ekim	$0,22 \pm 0,12$ (48)	$0,21 \pm 0,10$ (42)	$0,30 \pm 0,12$ (48)	$0,61 \pm 0,20$ (48)
Kasım	$0,30 \pm 0,20$ (48)	$0,10 \pm 0,02$ (48)	$0,23 \pm 0,10$ (48)	$0,62 \pm 0,12$ (48)
Aralık	$0,40 \pm 0,22$ (48)	$0,20 \pm 0,10$ (48)	$0,14 \pm 0,02$ (48)	$0,50 \pm 0,10$ (48)
Ocak	$0,30 \pm 0,20$ (48)	$0,11 \pm 0,05$ (30)	$0,10 \pm 0,02$ (42)	$0,64 \pm 0,12$ (42)
Şubat	$0,31 \pm 0,12$ (48)	$0,27 \pm 0,07$ (48)	$0,14 \pm 0,05$ (48)	$0,43 \pm 0,10$ (42)
Mart	$0,33 \pm 0,15$ (48)	$0,36 \pm 0,10$ (48)	$0,20 \pm 0,12$ (48)	$0,60 \pm 0,12$ (48)

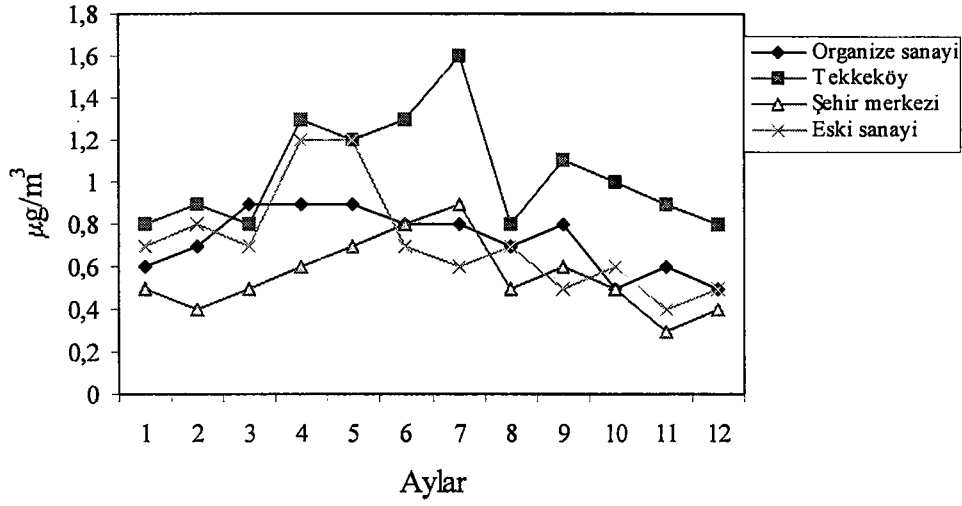


Şekil 4.5. Br^- iyonunun aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi organize sanayi bölgesinde Na^+ miktarı $0,5-0,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri değişmektedir. Bu bölgede kış aylarında Na^+ miktarı yaz aylarına göre nispeten düşük seyretmektedir. Tekkeköy bölgesinde Na^+ miktarları $0,8-1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında gözlemlendi. Bu bölgede Na^+ miktarı $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle Eylül ayında en yüksek değere ulaşırken Nisan, Haziran, Kasım ve Mart aylarında $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ düzeyinde gözlemlendi. Şehir merkezinde Na^+ miktarı $0,38-0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Bu bölgede de Na^+ 'nın Ekim ayında en yüksek, Şubat ayında ise en küçük değeri bulunmuştur. Eski sanayi bölgesinde de Na^+ iyonunun miktarı $0,4-1,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişirken yine en yüksek değer Temmuz ve Ağustos, en küçük değer de Şubat ayında gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5.Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Na^+ 'nın aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	0,60 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,02 (48)	0,52 ± 0,02 (48)	0,71 ± 0,07 (48)
Mayıs	0,72 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,05 (48)	0,40 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,10 (48)
Haziran	0,90 ± 0,05 (48)	0,80 ± 0,05 (48)	0,50 ± 0,02 (48)	0,74 ± 0,07 (48)
Temmuz	0,91 ± 0,05 (42)	1,33 ± 0,12 (48)	0,61 ± 0,02 (48)	1,21 ± 0,17 (48)
Ağustos	0,90 ± 0,05 (48)	1,20 ± 0,10 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	1,20 ± 0,17 (48)
Eylül	0,83 ± 0,02 (48)	1,33 ± 0,07 (45)	0,81 ± 0,05 (48)	0,72 ± 0,07 (42)
Ekim	0,80 ± 0,02 (48)	1,60 ± 0,12 (42)	0,90 ± 0,05 (48)	0,63 ± 0,05 (48)
Kasım	0,71 ± 0,02 (48)	0,84 ± 0,12 (48)	0,50 ± 0,02 (48)	0,71 ± 0,07 (48)
Aralık	0,85 ± 0,02 (48)	1,12 ± 0,05 (48)	0,60 ± 0,02 (48)	0,50 ± 0,05 (48)
Ocak	0,53 ± 0,02 (48)	1,01 ± 0,05 (30)	0,51 ± 0,02 (42)	0,60 ± 0,05 (42)
Şubat	0,60 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,05 (48)	0,38 ± 0,02 (48)	0,40 ± 0,02 (42)
Mart	0,50 ± 0,02 (48)	0,83 ± 0,02 (48)	0,45 ± 0,02 (48)	0,50 ± 0,05 (48)

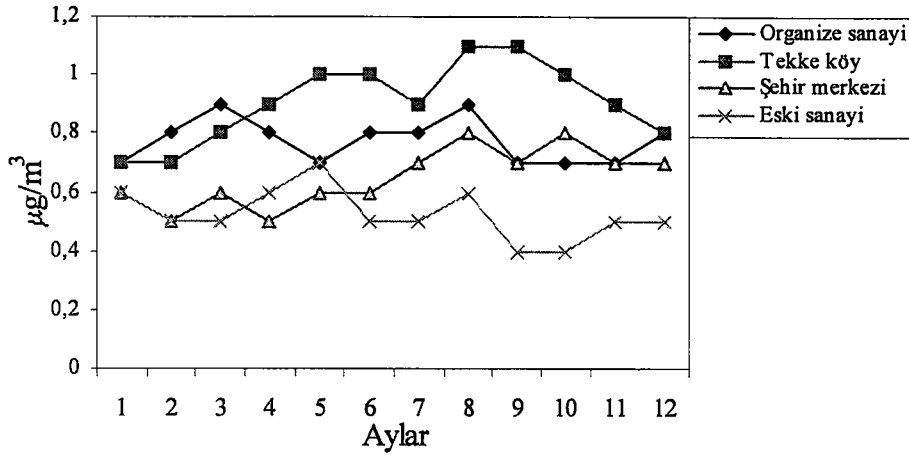


Şekil. 4.6. Na⁺ iyonunun aylara göre dağılımı 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

K⁺ iyonunun 12 ay boyunca ortalama miktarları ve aylara göre değişimi Tablo 4.6 ve Şekil 4.7'de görülmektedir. Organize sanayi bölgesinde K⁺ miktarı 0,7-0,9 µg/m³ değerlerinde seyretmektedir. Bu bölgede K⁺ değerleri aylara göre pek değişim göstermemekle birlikte en yüksek değer Haziran ve Kasım aylarında gözlenmiştir. Tekkeköy bölgesinde K⁺ miktarı 0,7-1,11 µg/m³ değerleri arasında değişmektedir. Bu bölgede K⁺ miktarı Nisan ve Mayıs aylarında en düşük seviyelerdeyken Kasım ve Aralık aylarında en yüksek seviyelerde bulundu. Şehir merkezinde bulunan K⁺ miktarı 0,5-0,82 µg/m³ değerleri arasında değişirken en yüksek değerler Kasım ve Ocak aylarında bulundu. Eski sanayi bölgesinde elde edilen K⁺ miktarı ise 0,4-0,71 µg/m³ değerleri arasında değişim göstermektedir. Yine aylara göre K⁺ miktarlarındaki değişim az olmakla birlikte en yüksek değer Ağustos ayında gözlenmiştir.

Tablo 4.6. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde K^+ 'nın aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	0,70 ± 0,02 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	0,60 ± 0,02 (48)	0,61 ± 0,02 (48)
Mayıs	0,81 ± 0,02 (48)	0,71 ± 0,02 (48)	0,50 ± 0,02 (48)	0,50 ± 0,02 (48)
Haziran	0,90 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,05 (48)	0,61 ± 0,02 (48)	0,53 ± 0,02 (48)
Temmuz	0,80 ± 0,02 (42)	0,90 ± 0,05 (48)	0,53 ± 0,02 (48)	0,62 ± 0,02 (48)
Ağustos	0,73 ± 0,05 (48)	1,01 ± 0,05 (48)	0,64 ± 0,02 (48)	0,71 ± 0,02 (48)
Eylül	0,82 ± 0,02 (48)	1,03 ± 0,05 (45)	0,63 ± 0,02 (48)	0,52 ± 0,02 (42)
Ekim	0,80 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,05 (42)	0,70 ± 0,02 (48)	0,50 ± 0,02 (48)
Kasım	0,90 ± 0,05 (48)	1,10 ± 0,05 (48)	0,80 ± 0,05 (48)	0,60 ± 0,02 (48)
Aralık	0,72 ± 0,02 (48)	1,11 ± 0,05 (48)	0,74 ± 0,02 (48)	0,40 ± 0,02 (48)
Ocak	0,70 ± 0,02 (48)	1,00 ± 0,02 (30)	0,82 ± 0,05 (42)	0,43 ± 0,02 (42)
Şubat	0,71 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,02 (48)	0,72 ± 0,05 (48)	0,50 ± 0,02 (42)
Mart	0,80 ± 0,02 (48)	0,83 ± 0,02 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	0,51 ± 0,02 (48)

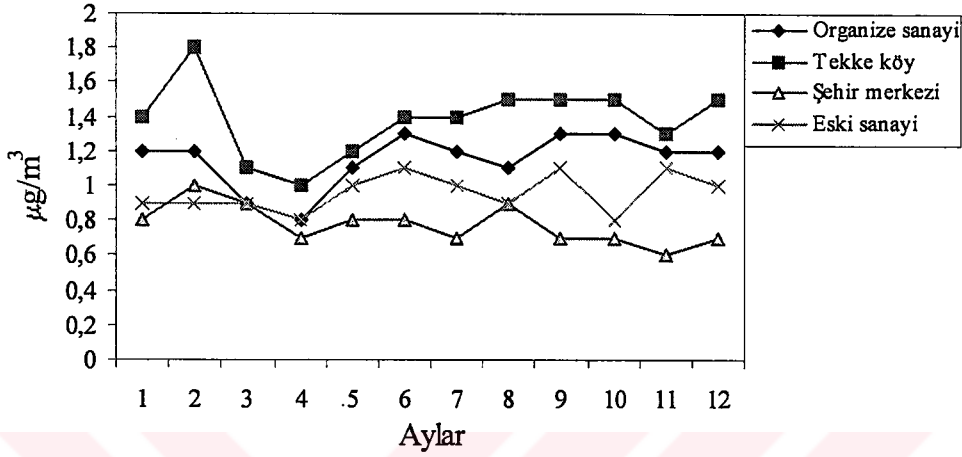


Şekil 4.7. K^+ iyonunun aylara göre dağılımı 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

NH_4^+ iyonunun 12 ay boyunca aylık ortalama miktarları ve aylara göre dağılımı Tablo 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. Organize sanayi bölgesinde NH_4^+ miktarı 0,8-1,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir. Bu bölgede en düşük değer Temmuz ayında en yüksek değer de Eylül, Aralık ve Ocak aylarında gözlenmiştir. Tekkeköy bölgesinde NH_4^+ miktarı 1,02-1,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir. Genelde NH_4^+ 'un seviyesi Tekkeköy bölgesinde diğer bölgelere oranla yüksek seyretmektedir. Bu bölgede en yüksek NH_4^+ miktarı mayıs ayında en küçük miktarı da Temmuz ayında bulundu. Şehir merkezinde amonyum iyonunun miktarının 0,62-1,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu bölgede de en yüksek NH_4^+ miktarı mayıs ayında elde edilmiştir. Eski sanayi bölgesinde ise tablodan görüldüğü gibi NH_4^+ miktarı aylara bağlı olarak 0,8-1,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişmektedir. Değerler arasındaki değişim çok fazla olmamakla beraber en düşük değerler Temmuz ve Ocak aylarında gözlenmiştir.

Tablo 4.7. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde NH_4^+ 'nın aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95) (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Nisan	1,22 ± 0,05 (48)	1,40 ± 0,05 (48)	0,80 ± 0,05 (48)	0,90 ± 0,05 (48)
Mayıs	1,20 ± 0,07 (48)	1,83 ± 0,10 (48)	1,02 ± 0,05 (48)	0,93 ± 0,05 (48)
Haziran	0,90 ± 0,05 (48)	1,10 ± 0,05 (48)	0,90 ± 0,02 (48)	0,92 ± 0,02 (48)
Temmuz	0,80 ± 0,02 (42)	1,02 ± 0,05 (48)	0,70 ± 0,02 (48)	0,80 ± 0,02 (48)
Ağustos	1,12 ± 0,07 (48)	1,20 ± 0,05 (48)	0,82 ± 0,02 (48)	1,02 ± 0,07 (48)
Eylül	1,30 ± 0,07 (48)	1,40 ± 0,10 (45)	0,80 ± 0,02 (48)	1,10 ± 0,07 (42)
Ekim	1,20 ± 0,07 (48)	1,41 ± 0,07 (42)	0,70 ± 0,02 (48)	1,01 ± 0,05 (48)
Kasım	1,12 ± 0,05 (48)	1,50 ± 0,07 (48)	0,95 ± 0,02 (48)	0,90 ± 0,05 (48)
Aralık	1,30 ± 0,10 (48)	1,53 ± 0,07 (48)	0,72 ± 0,02 (48)	1,12 ± 0,07 (48)
Ocak	1,31 ± 0,07 (48)	1,52 ± 0,05 (30)	0,73 ± 0,02 (42)	0,83 ± 0,05 (42)
Şubat	1,20 ± 0,07 (48)	1,30 ± 0,05 (48)	0,62 ± 0,02 (48)	1,14 ± 0,05 (42)
Mart	1,23 ± 0,07 (48)	1,50 ± 0,05 (48)	0,74 ± 0,02 (48)	1,05 ± 0,05 (48)



Şekil 4.8. NH_4^+ iyonunun aylara göre dağılımı 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

İyon kromatografik analizle tayinleri yapılan Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , Na^+ , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının bölgelere göre toplam partiküllerdeki yüzde bileşimleri Tablo 4. 8-14'te verilmiştir. Bu iyonların aylara göre yüzde dağılımları da Şekil 4.9-15'te verilmiştir.

Tablo 4.8'den organize sanayi bölgesinde Cl^- iyonunun yıllık ortalama yüzdesi 0,84, Tekkeköy bölgesinde 0,81, Şehir merkezinde 0,83, eski sanayi bölgesinde ise 0,99 olarak hesaplandı. Eski sanayi bölgesinde Cl^- iyonu en yüksek yüzdeye sahiptir.

Tablo 4.9'dan NO_2^- iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,16, Tekkeköy bölgesinde 0,18, Şehir merkezinde 0,072 ve eski sanayi bölgesinde de 0,23 olarak hesaplandı. 0,23 yüzde değeriyle yine eski sanayi bölgesinde NO_2^- iyonunu en yüksek değere ulaşmıştır.

Tablo 4.10'dan NO_3^- iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 1,49, Tekkeköy bölgesinde 1,78, Şehir merkezinde 1,05 ve eski sanayi bölgesinde 1,22 olarak bulundu. Tekkeköy bölgesi en yüksek, Şehir merkezi ise en düşük NO_3^- yüzdesine sahiptir.

Tablo 4.11'den Br^- iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,049, Tekkeköy bölgesinde 0,034, Şehir merkezinde 0,035 ve eski sanayi bölgesinde 0,094 olarak bulundu. Br^- iyonunun eski sanayi bölgesindeki yüzdesi en yüksek, değere ulaşırken Tekkeköy bölgesinde ise en düşük değere ulaşmıştır.

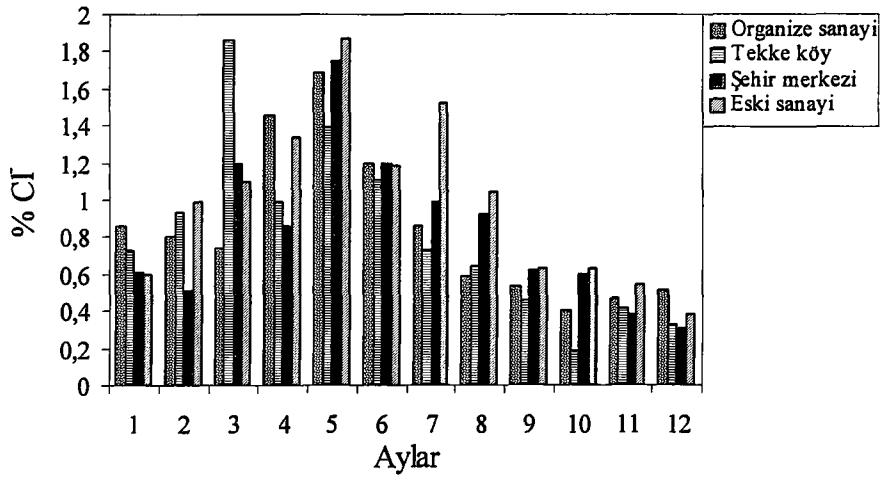
Tablo 4.12'den Na^+ iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,13, Tekkeköy bölgesinde 0,19, Şehir merkezinde 0,10 ve eski sanayi bölgesinde 0,14 olarak hesaplandı. Na^+ iyonunun en yüksek yüzde değerine 0,19 ile Tekkeköy bölgesinde, en düşük değere de 0,10 ile eski sanayi bölgesinde ulaşmıştır.

Tablo 4.13'den K^+ iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,14, Tekkeköy bölgesinde 0,27, Şehir merkezinde 0,12 ve eski sanayi bölgesinde 0,11 olarak hesaplandı. Tekkeköy bölgesinde K^+ iyonun en yüksek yüzde değerine sahipken en düşük yüzde değerine de eski sanayi bölgesinde ulaşmıştır.

Tablo 4.14'den NH_4^+ iyonunun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,20, Tekkeköy bölgesinde 0,26, Şehir merkezinde 0,14 ve eski sanayi bölgesinde 0,19 olarak hesaplandı. NH_4^+ iyonunun en yüksek yüzde değeri 0,26 ile Tekkeköy bölgesinde gözlenirken en düşük yüzde değeri de 0,14 ile Şehir merkezinde elde edilmiştir.

Tablo 4.8. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki CI'nin % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 2'den küçüktür)

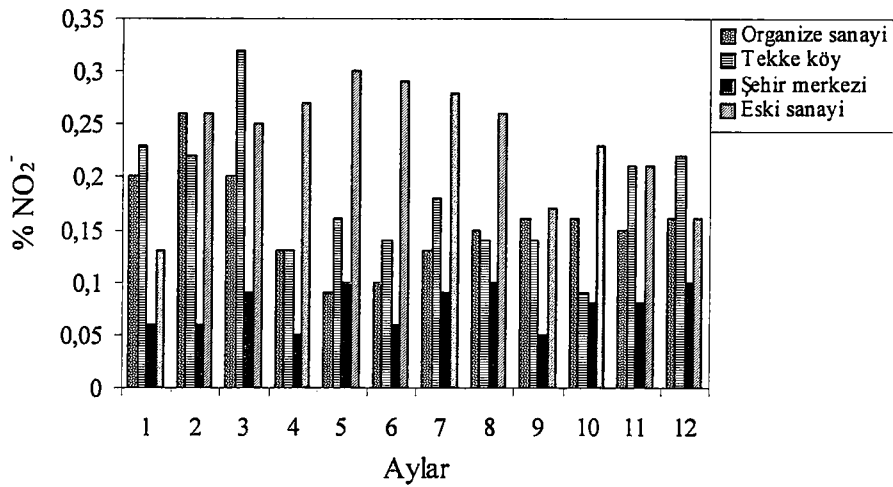
	Organize Sanayi % CI	Tekkeköy % CI	Şehir Merkezi % CI	Eski Sanayi % CI
Nisan	0,86	0,73	0,61	0,60
Mayıs	0,80	0,93	0,51	0,99
Haziran	0,74	1,86	1,20	1,10
Temmuz	1,46	0,99	0,86	1,34
Ağustos	1,68	1,39	1,75	1,87
Eylül	1,20	1,11	1,20	1,18
Ekim	0,86	0,73	0,99	1,52
Kasım	0,59	0,64	0,92	1,04
Aralık	0,53	0,46	0,62	0,63
Ocak	0,40	0,18	0,60	0,63
Şubat	0,47	0,41	0,38	0,54
Mart	0,51	0,33	0,30	0,38



Şekil 4.9. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % CI'nin ortalama dağılımı 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.9. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NO_2^- 'nin % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 1'den küçüktür)

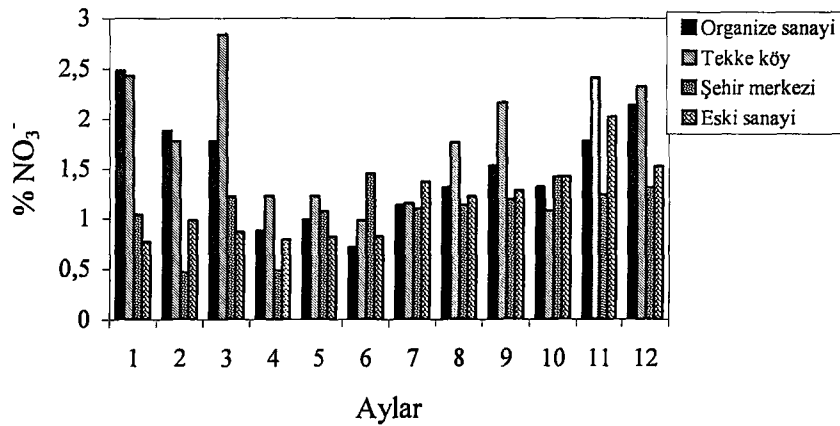
	Organize Sanayi % NO_2^-	Tekkeköy % NO_2^-	Şehir Merkezi % NO_2^-	Eski Sanayi % NO_2^-
Nisan	0,20	0,23	0,06	0,13
Mayıs	0,26	0,22	0,06	0,26
Haziran	0,20	0,32	0,09	0,25
Temmuz	0,13	0,13	0,05	0,27
Ağustos	0,09	0,16	0,10	0,30
Eylül	0,10	0,14	0,06	0,29
Ekim	0,13	0,18	0,09	0,28
Kasım	0,15	0,14	0,10	0,26
Aralık	0,16	0,14	0,05	0,17
Ocak	0,16	0,09	0,08	0,23
Şubat	0,15	0,21	0,08	0,21
Mart	0,16	0,22	0,10	0,16



Şekil 4.10. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NO_2^- 'in ortalama dağılımı
1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.10. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NO_3^- 'nin % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 2'den küçüktür)

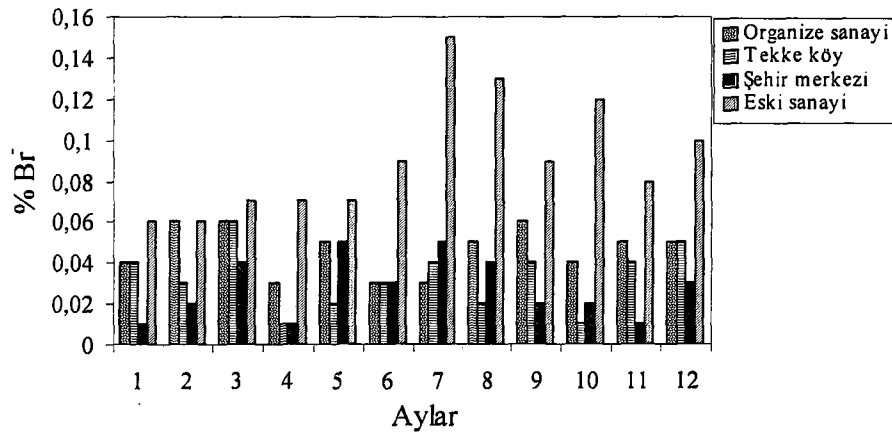
	Organize Sanayi % NO_3^-	Tekkeköy % NO_3^-	Şehir Merkezi % NO_3^-	Eski Sanayi % NO_3^-
Nisan	2,48	2,43	1,04	0,76
Mayıs	1,88	1,77	0,47	0,98
Haziran	1,77	2,84	1,22	0,87
Temmuz	0,88	1,23	0,49	0,79
Ağustos	0,99	1,23	1,07	0,82
Eylül	0,71	0,98	1,45	0,82
Ekim	1,13	1,15	1,10	1,37
Kasım	1,31	1,76	1,13	1,22
Aralık	1,53	2,16	1,19	1,28
Ocak	1,32	1,08	1,42	1,42
Şubat	1,77	2,41	1,24	2,02
Mart	2,13	2,32	1,31	1,52



Şekil 4.11. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NO_3^- 'in ortalama dağılımı
1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.11. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Br⁻'nin % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 1'den küçüktür)

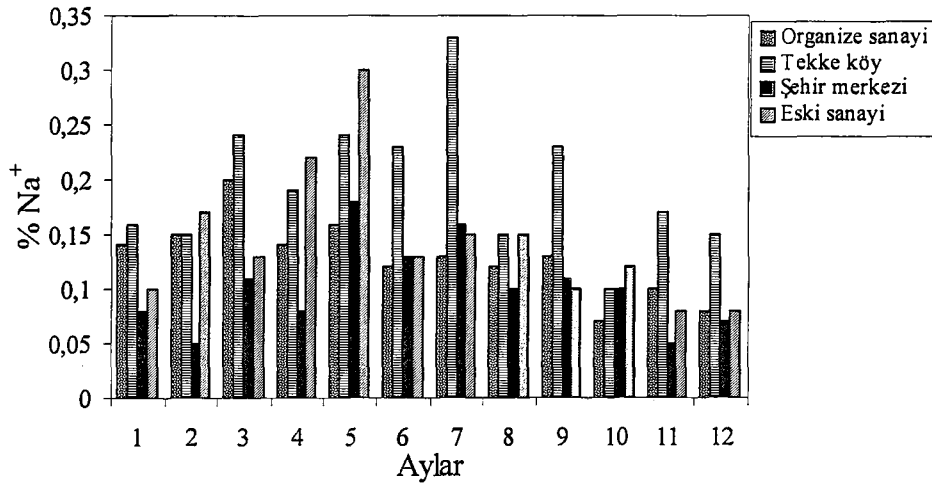
	Organize Sanayi % Br ⁻	Tekkeköy % Br ⁻	Şehir Merkezi % Br ⁻	Eski Sanayi % Br ⁻
Nisan	0,04	0,04	0,01	0,06
Mayıs	0,06	0,03	0,02	0,06
Haziran	0,06	0,06	0,04	0,07
Temmuz	0,03	0,01	0,01	0,07
Ağustos	0,05	0,02	0,05	0,07
Eylül	0,03	0,03	0,03	0,09
Ekim	0,03	0,04	0,05	0,15
Kasım	0,05	0,02	0,04	0,13
Aralık	0,06	0,04	0,02	0,09
Ocak	0,04	0,01	0,02	0,12
Şubat	0,05	0,04	0,01	0,08
Mart	0,05	0,05	0,03	0,10



Şekil 4.12. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Br⁻'un ortalama dağılımı
1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.12. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Na^+ 'nın % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 1'den küçüktür)

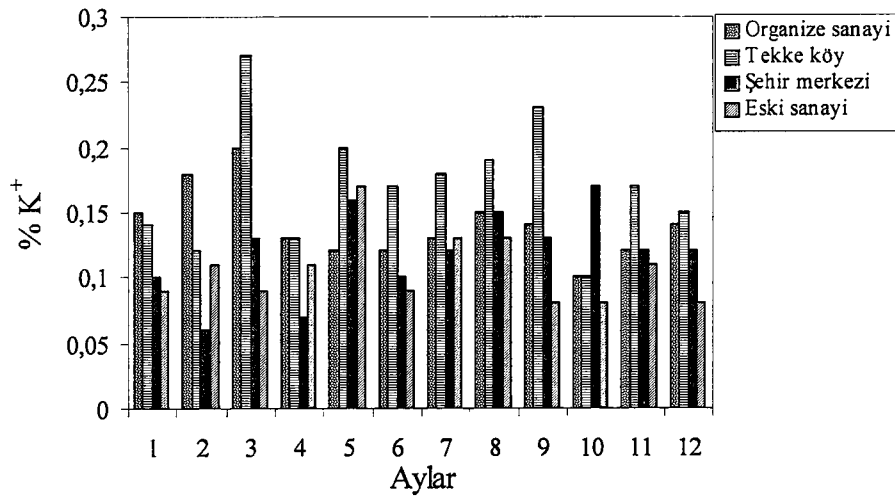
	Organize Sanayi % Na^+	Tekkeköy % Na^+	Şehir Merkezi % Na^+	Eski Sanayi % Na^+
Nisan	0,14	0,16	0,08	0,10
Mayıs	0,15	0,15	0,05	0,17
Haziran	0,20	0,24	0,11	0,13
Temmuz	0,14	0,19	0,08	0,22
Ağustos	0,16	0,24	0,18	0,30
Eylül	0,12	0,23	0,13	0,13
Ekim	0,13	0,33	0,16	0,15
Kasım	0,12	0,15	0,10	0,15
Aralık	0,13	0,23	0,11	0,10
Ocak	0,07	0,10	0,10	0,12
Şubat	0,10	0,17	0,05	0,08
Mart	0,08	0,15	0,07	0,08



Şekil 4.13 aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Na^+ 'ın ortalama dağılımı
1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.13. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki K^+ 'nin % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 1'den küçüktür)

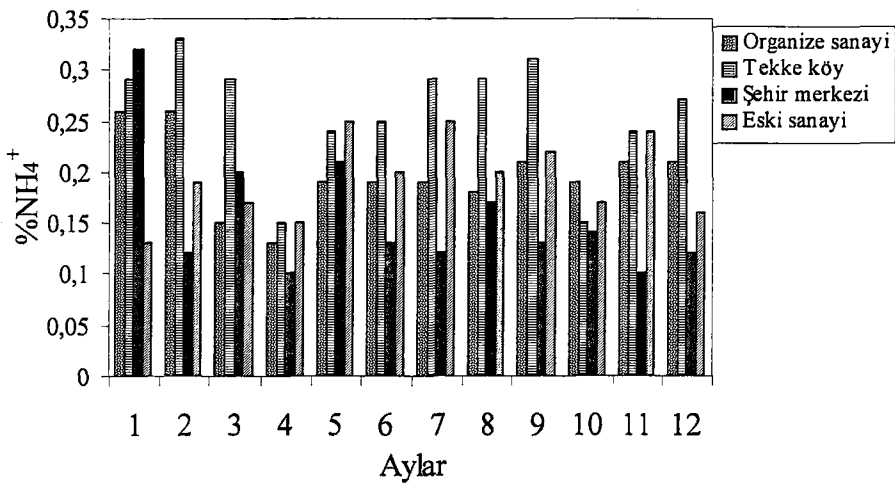
	Organize Sanayi % K^+	Tekkeköy % K^+	Şehir Merkezi % K^+	Eski Sanayi % K^+
Nisan	0,15	0,14	0,10	0,09
Mayıs	0,18	0,12	0,06	0,11
Haziran	0,20	0,27	0,13	0,09
Temmuz	0,13	0,13	0,07	0,11
Ağustos	0,12	0,20	0,16	0,17
Eylül	0,12	0,17	0,10	0,09
Ekim	0,13	0,18	0,12	0,13
Kasım	0,15	0,19	0,15	0,13
Aralık	0,14	0,23	0,13	0,08
Ocak	0,10	0,10	0,17	0,08
Şubat	0,12	0,17	0,12	0,11
Mart	0,14	0,15	0,12	0,08



Şekil 4.14. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % K^+ 'un ortalama dağılımı 1- Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.14. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki NH_4^+ 'nın % ortalama bileşimi
(Tüm değerlerin standart sapmaları % 1'den küçüktür)

	Organize Sanayi % NH_4^+	Tekkeköy % NH_4^+	Şehir Merkezi % NH_4^+	Eski Sanayi % NH_4^+
Nisan	0,26	0,29	0,32	0,13
Mayıs	0,26	0,33	0,12	0,19
Haziran	0,15	0,29	0,20	0,17
Temmuz	0,13	0,15	0,10	0,15
Ağustos	0,19	0,24	0,21	0,25
Eylül	0,19	0,25	0,13	0,20
Ekim	0,19	0,29	0,12	0,25
Kasım	0,18	0,29	0,17	0,20
Aralık	0,21	0,31	0,13	0,22
Ocak	0,19	0,15	0,14	0,17
Şubat	0,21	0,24	0,10	0,24
Mart	0,21	0,27	0,12	0,16



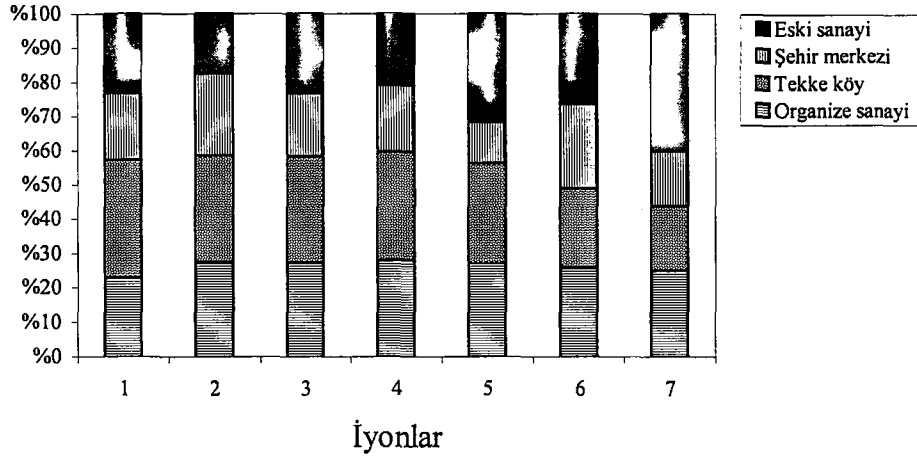
Şekil 4.15. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % NH_4^+ 'un ortalama dağılımı
1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

İyon kromatografik analiz sonuçlarına göre tayini yapılan anyon ve katyonların örnekleme yapılan bölgelerdeki yıllık ortalama konsantrasyonları $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden yüzde standart sapmalarıyla birlikte Tablo 4.15'te ve bu bölgelerdeki iyonların yüzde dağılımları Şekil 4.15'te görülmektedir. Cl^- iyonu organize sanayi bölgesinde diğer bölgelere göre en yüksek değere ulaşmaktadır. Tekkeköy bölgesinde ise Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve NO_3^- iyonlarının yıllık ortalama miktarları diğer bölgelere göre en yüksek değere ulaşmakta Cl^- ve Br^- miktarları ise düşük olmaktadır. Şehir merkezinde bütün iyonların yıllık ortalama miktarları diğer bölgelerin değerlerinden nispeten düşük olduğu gözlenmiştir. Eski sanayi bölgesinde ise Cl^- ve Br^- iyonlarının miktarlarının biraz yüksek diğer iyonların düşük olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.15 Örnekleme bölgelerinde anyon ve katyonların $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden yıllık ortalama konsantrasyonları (Güvenirlilik Derecesi %95)

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Na^+	$0,73 \pm 0,09$	$1,06 \pm 0,16$	$0,57 \pm 0,10$	$0,73 \pm 0,16$
K^+	$0,78 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,09$	$0,67 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,06$
NH_4^+	$1,16 \pm 0,06$	$1,39 \pm 0,14$	$0,79 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,07$
NO_3^-	$8,29 \pm 1,45$	$9,37 \pm 1,63$	$6,01 \pm 0,99$	$6,03 \pm 1,22$
NO_2^-	$0,89 \pm 0,11$	$0,96 \pm 0,13$	$0,45 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,11$
Cl^-	$4,84 \pm 1,62$	$4,16 \pm 1,29$	$4,51 \pm 1,13$	$4,81 \pm 1,16$
Br^-	$0,29 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,08$

0,45 ve 3 μm gözenek aralığına sahip filtreler kullanılarak Haziran, Temmuz Ağustos ve Eylül aylarında yapılan örnekleme sonucu miligram partiküldeki iyonların μg miktarlarının partikül büyüklüğüne bağlı olarak dağılımları Tablo 4.16 ve 4.17'de verilmiştir. Bu iyonların miktarlarının aylara göre değişimi de Şekil 4. 17-20'de görülmektedir.



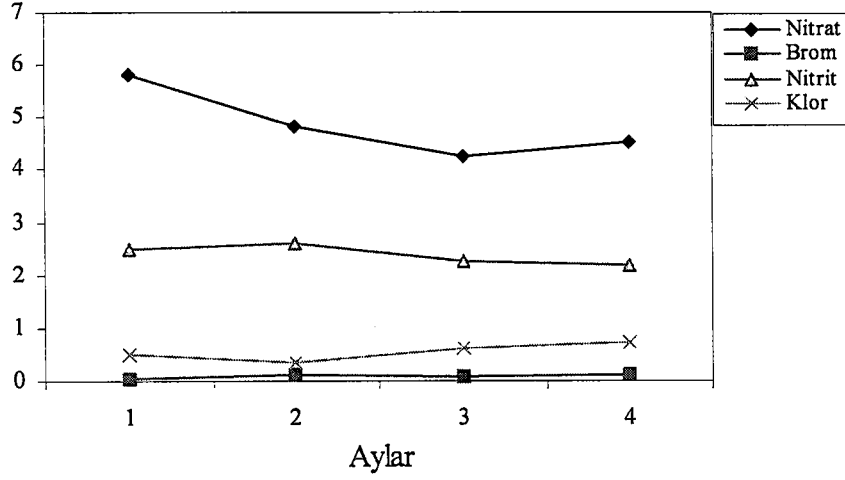
Şekil 4.16. Örnekleme bölgelerine göre iyonların yıllık % dağılımları. 1-Na⁺, 2-K⁺, 3-NH₄⁺, 4-NO₃⁻, 5-NO₂⁻, 6-Cl⁻, 7-Br⁻

Tablo 4.16. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak anyonların dağılımı (µg/mg partikül) (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95)

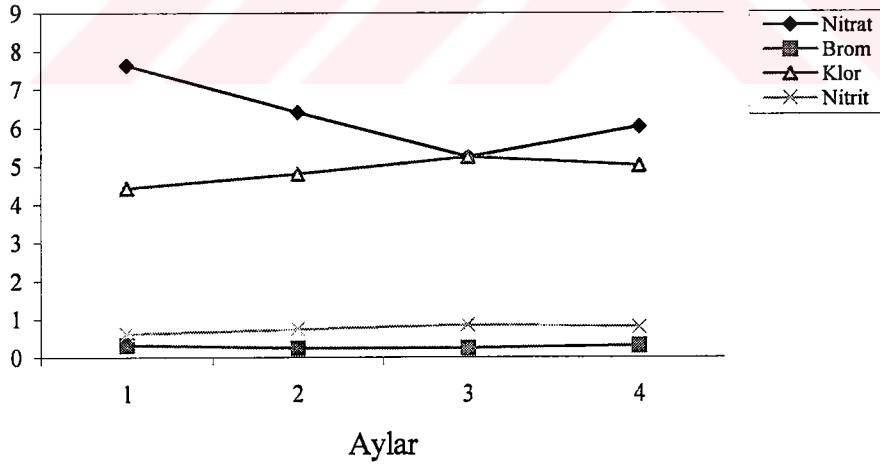
	NO ₃ ⁻		Br ⁻		Cl ⁻		NO ₂ ⁻	
	< 3 µm	> 3 µm	< 3 µm	> 3 µm	< 3 µm	> 3 µm	< 3 µm	> 3 µm
Haziran	5,80 ± 1,49	7,63 ± 1,20	00,5 ± 0,02	0,32 ± 0,12	2,50 ± 0,20	4,43 ± 0,74	0,50 ± 0,20	0,61 ± 0,74
Temmuz	4,82 ± 0,74	6,40 ± 1,00	0,10 ± 0,05	0,24 ± 0,07	2,61 ± 0,50	4,80 ± 1,49	0,35 ± 0,12	0,73 ± 0,74
Ağustos	4,23 ± 0,50	5,24 ± 0,74	0,06 ± 0,02	0,23 ± 0,07	2,25 ± 0,50	5,23 ± 1,00	0,63 ± 0,20	0,85 ± 1,00
Eylül	4,50 ± 0,50	6,03 ± 0,74	0,11 ± 0,05	0,30 ± 0,15	2,18 ± 1,00	5,02 ± 1,00	0,73 ± 0,20	0,80 ± 1,20

Tablo 4.17. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak katyonların dağılımı(µg/mg partikül) (n = 3, Güvenirlilik Derecesi % 95)

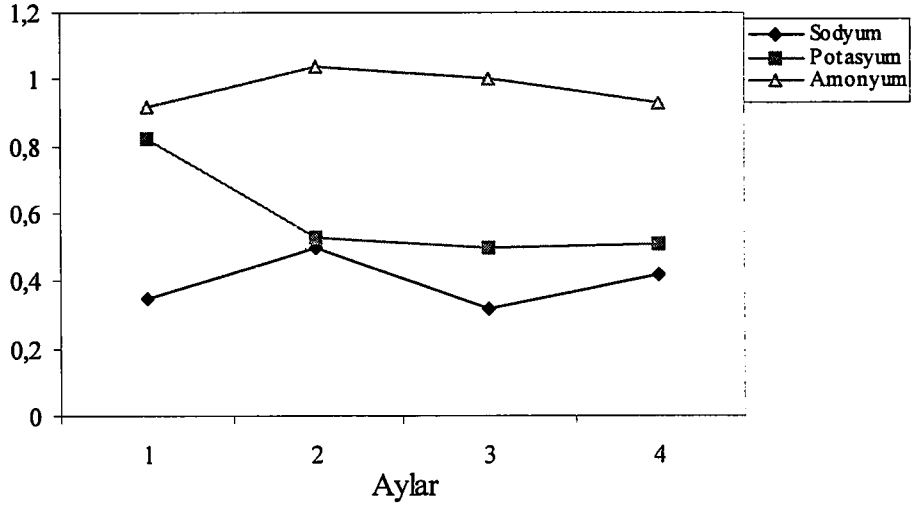
	Na ⁺		K ⁺		NH ₄ ⁺	
	< 3 µm	> 3 µm	< 3 µm	> 3 µm	< 3 µm	> 3 µm
Haziran	0,35 ± 0,12	0,93 ± 0,20	0,82 ± 0,02	1,30 ± 0,20	0,92 ± 0,20	1,25 ± 0,20
Temmuz	0,50 ± 0,12	1,20 ± 0,20	0,53 ± 0,12	1,03 ± 0,20	1,04 ± 0,20	1,02 ± 0,20
Ağustos	0,32 ± 0,12	0,93 ± 0,20	0,50 ± 0,12	0,96 ± 0,20	1,00 ± 0,20	0,93 ± 0,20
Eylül	0,42 ± 0,12	0,82 ± 0,20	0,51 ± 0,12	1,06 ± 0,20	0,93 ± 0,20	1,20 ± 0,20



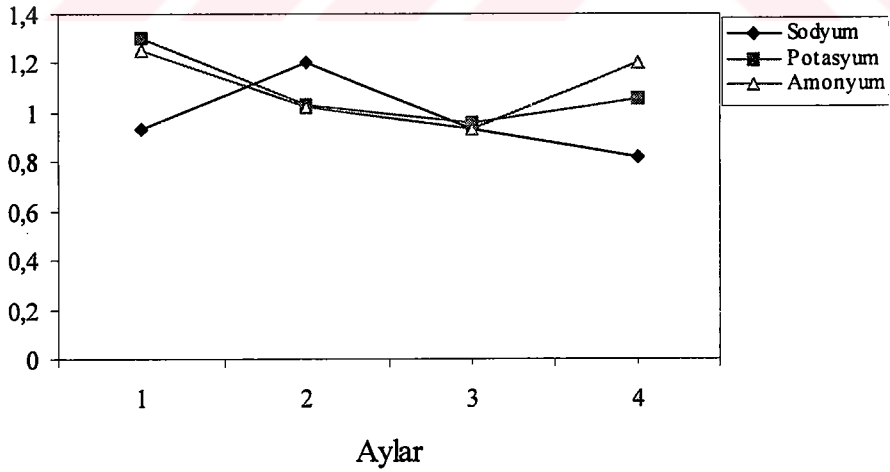
Şekil 4 17. 3 µm'den küçük partiküllerdeki anyonların miktarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)



Şekil 4 18. 3 µm'den büyük partiküllerdeki anyonların miktarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)



Şekil 4 19. 3 µm'den küçük partikülerdeki katyonların miktarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)



Şekil 4 20. 3 µm'den büyük partikülerdeki katyonların miktarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)

4.2. AAS ÖLÇÜM SONUÇLARI

AAS ile örnekleme yapılan filtre numunelerinde Pb, Fe, Zn ve Cu'nun tayinleri yapıldı. Bu metallerden kurşun grafit fırınlı AAS ile diğerlerinin miktarları yüksek olduğu için alev ortamında analizleri yapıldı. Kurşun analizi için uygulanan ısıtma programı ve çalışma şartları Tablo 4. 18'de demir çinko ve bakırın çalışma şartları da Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.18. Grafit fırınlı AAS'de kurşunun çalışma şartları

Parametreler	Değerler
Dalga boyu (nm)	283,3
Yarık yüksekliği (nm)	0,5
Işık kaynağı	Oyuk katot
Lamba akımı (mA)	5,0
Grafit fırın parametreleri (Sıcaklık(°C)-zaman(s))	
1. adım	70-2,0
2. adım	110-20,0
3. adım	400-3,0
4.adım	2000-1,5
5.adım	2100-0,5

Tablo 4. 19. AAS'de demir, çinko, bakır ve manganın çalışma şartları

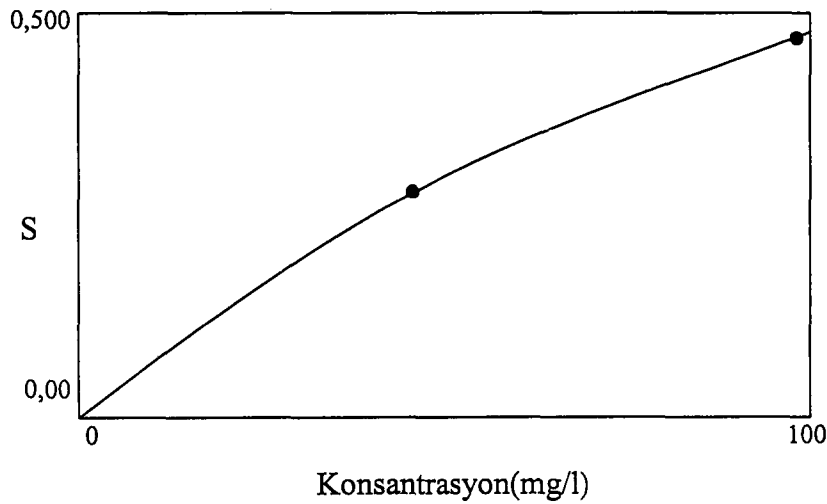
Parametreler	Demir	Çinko	Bakır
Dalga boyu(nm)	248,3	213,9	324,8
Yarık genişliği(nm)	0,2	1,0	0,5
Işık kaynağı	Oyuk katot	Oyuk katot	Oyuk katot
Lamba akımı(mA)	7,0	5,0	3,0
Alev tipi	Hava-asetilen	Hava-asetilen	Hava-asetilen

AAS'nin yukarıdaki şartları sağlandıktan sonra sisteme standartlar ve analizi yapılacak olan numunelerden direk grafit tüpe otomatik örnekleyiciden 10 µl enjekte edilmiştir. Standartların okunan absorbands değerleri ile konsantrasyonları arasında kalibrasyon grafikleri cihazın bilgisayar programından yararlanılarak en küçük kareler yöntemine göre çizilmiştir. Okunan değerler Tablo 4. 20, 22, 24, 26'da ve kalibrasyon grafikleri de Şekil 4.21, 23, 25, 27'de verilmiştir. Bu grafiğin dışındaki konsantrasyonlara sahip numuneler uygun seyreltme işlemi yapılarak absorbandsları okunmuştur.

Analiz edilen partikül numunelerindeki ağır metallerin aylara göre miktarları $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden Tablo 4. 21, 23, 25, 27'de verilmiştir. Bu metallerin m^3 'teki miktarlarının aylara göre değişimleri da Şekil 4.22, 24, 26, 28'de verilmiştir.

Tablo 4.20. Standart kurşun çözeltisi için okunan absorbands değerleri

Standart no	Konsantrasyon(mg/l)	Absorbans
1	0	-0,126
2	0	0,00
3	50	0,253
4	100	0,494

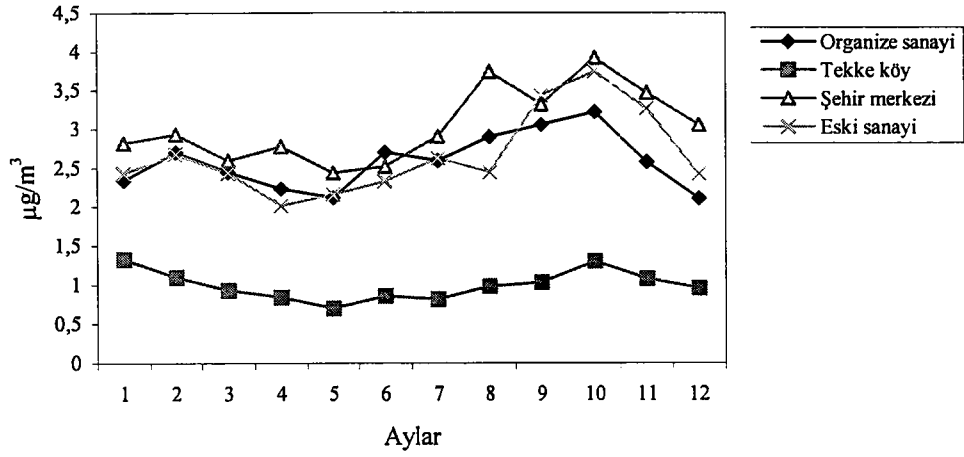


Şekil 4.21. Kurşunun kalibrasyon grafiği

Tablo 4.21.Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Pb'nun aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
Nisan	2,34	(48)	1,33	(48)	2,82	(48)	2,43	(48)
Mayıs	2,70	(48)	1,10	(48)	2,93	(48)	2,68	(48)
Haziran	2,45	(48)	0,93	(48)	2,60	(48)	2,44	(48)
Temmuz	2,23	(42)	0,84	(48)	2,78	(48)	2,02	(48)
Ağustos	2,12	(48)	0,70	(48)	2,44	(48)	2,16	(48)
Eylül	2,70	(48)	0,86	(45)	2,52	(48)	2,33	(42)
Ekim	2,60	(48)	0,82	(42)	2,91	(48)	2,63	(48)
Kasım	2,90	(48)	0,98	(48)	3,74	(48)	2,45	(48)
Aralık	3,06	(48)	1,03	(48)	3,32	(48)	3,44	(48)
Ocak	3,22	(48)	1,30	(30)	3,92	(42)	3,75	(42)
Şubat	2,58	(48)	1,08	(48)	3,47	(48)	3,26	(42)
Mart	2,11	(48)	0,96	(48)	3,06	(48)	2,42	(48)

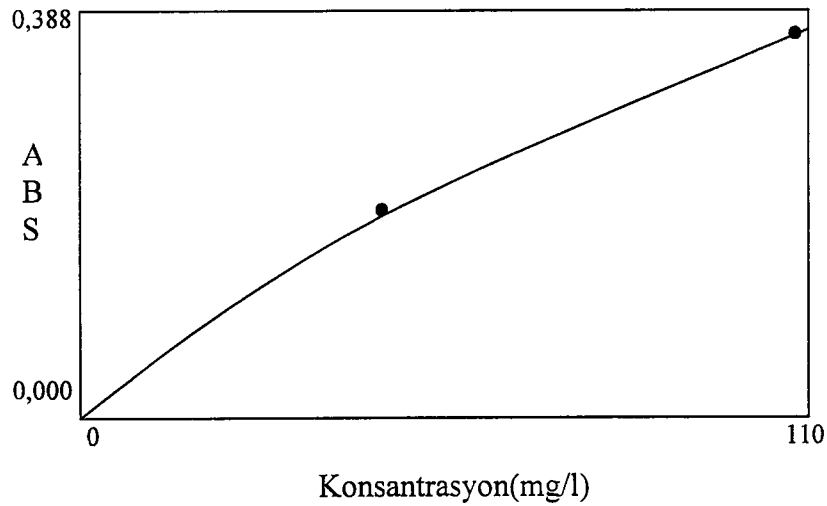
Tablo 4.21'den görüldüğü gibi organize sanayi bölgesinde kurşunun en yüksek değerleri Kasım, Aralık ve Ocak aylarında en düşük değerleri ise Temmuz, Ağustos ve Mart aylarında gözlenmiştir. Tekkeköy bölgesinde kurşun miktarları diğer bölgelere oranla düşük olduğu gözlenmiş ve en yüksek kurşun değeri Ocak ve Nisan aylarında en düşük değerde Ağustos ayında bulunmuştur. Şehir merkezinde kurşunun en yüksek değerine yine Aralık, Ocak ve Şubat aylarında rastlanırken en düşük değere de yine Ağustos ayında rastlanmaktadır. Eski sanayi bölgesinde yine Aralık, Ocak ve Şubat aylarında en yüksek kurşun miktarları bulunurken yine en düşük değer Ağustos ayında elde edilmiştir.



Şekil 4.22. Kurşun miktarının aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.22. Standart çinko çözeltisi için okunan absorbans değerleri

Standart no	Konsantrasyon(mg/l)	Absorbans
1	0	-0,072
2	0	0,001
3	50	0,194
4	100	0,353

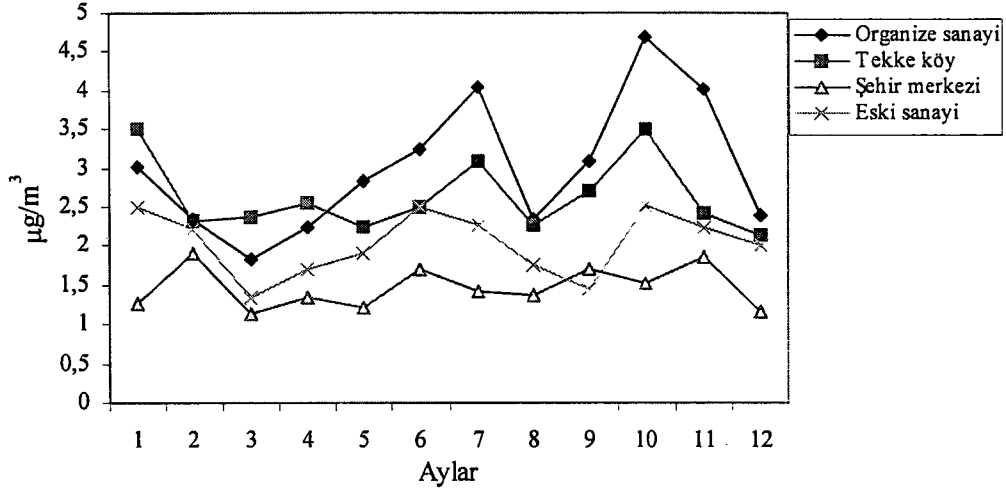


Şekil 4.23. Çinkonun kalibrasyon grafiği

Organize sanayi bölgesinde çinko $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en yüksek değerine Ocak ayında en düşük değerine de Haziran ayında $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle ulaşmıştır. Tekkeköy bölgesinde aylara göre çinko değişimi fazla olmamakla birlikte en yüksek çinko değeri Ocak ve Nisan aylarında en düşük çinko değeri ise $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle Mart ayında bulunmuştur. Şehir merkezinde çinko değerleri diğer bölgelere oranla biraz düşük bulunmuş ve en yüksek çinko değeri Şubat ayında en düşük çinko değeri ise Haziran ve Mart aylarında gözlenmiştir. Eski sanayi bölgesinde de en yüksek çinko değerine Nisan, Eylül ve Ocak aylarında rastlanırken en düşük değere de Haziran ayında ulaşılmıştır.

Tablo 4.23.Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Zn'nun aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

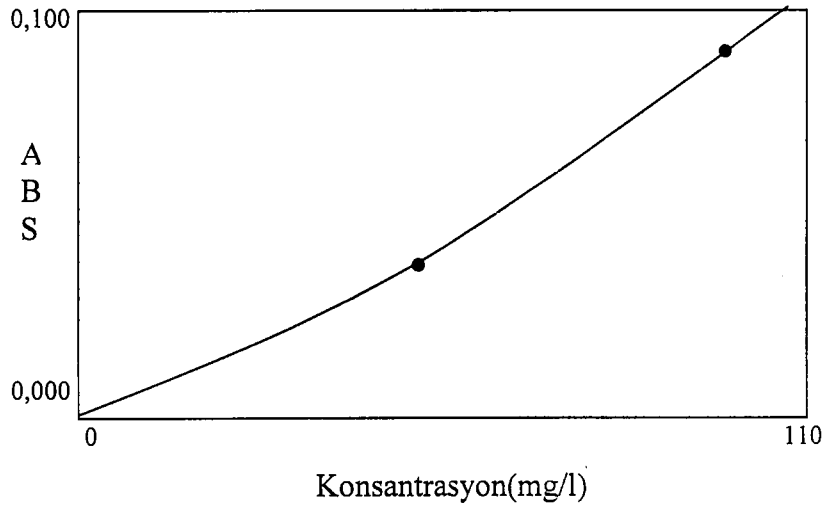
	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
Nisan	3,02	(48)	3,50	(48)	1,26	(48)	2,50	(48)
Mayıs	2,34	(48)	2,32	(48)	1,90	(48)	2,22	(48)
Haziran	1,83	(48)	2,36	(48)	1,13	(48)	1,33	(48)
Temmuz	2,23	(42)	2,55	(48)	1,35	(48)	1,70	(48)
Ağustos	2,84	(48)	2,24	(48)	1,22	(48)	1,90	(48)
Eylül	3,26	(48)	2,50	(45)	1,71	(48)	2,51	(42)
Ekim	4,05	(48)	3,08	(42)	1,41	(48)	2,28	(48)
Kasım	2,34	(48)	2,26	(48)	1,37	(48)	1,76	(48)
Aralık	3,08	(48)	2,70	(48)	1,70	(48)	1,44	(48)
Ocak	4,70	(48)	3,50	(30)	1,52	(42)	2,52	(42)
Şubat	4,02	(48)	2,42	(48)	1,86	(48)	2,23	(42)
Mart	2,40	(48)	2,15	(48)	1,16	(48)	2,00	(48)



Şekil 4.24. Çinko miktarının aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.24. Standart bakır çözeltisi için okunan absorbans değerleri

Standart no	Konsantrasyon(mg/l)	Absorbans
1	0	-0,298
2	0	0,000
3	50	0,038
4	100	0,091

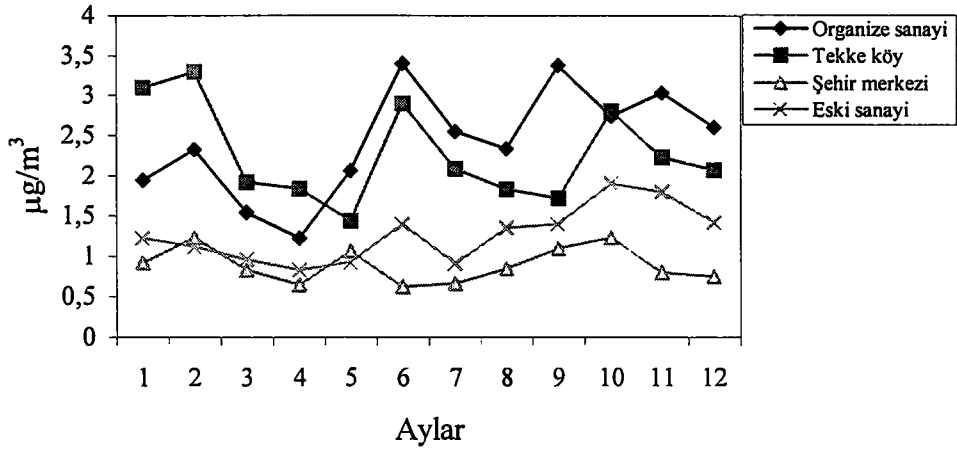


Şekil 4.25. Bakırın kalibrasyon grafiği

Tablo 4.25.Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Cu'nun aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımını (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
Nisan	1,94	(48)	3,10	(48)	0,92	(48)	1,22	(48)
Mayıs	2,32	(48)	3,30	(48)	1,23	(48)	1,12	(48)
Haziran	1,54	(48)	1,92	(48)	0,83	(48)	0,96	(48)
Temmuz	1,22	(42)	1,84	(48)	0,65	(48)	0,83	(48)
Ağustos	2,06	(48)	1,44	(48)	1,06	(48)	0,93	(48)
Eylül	3,40	(48)	2,90	(45)	0,62	(48)	1,40	(42)
Ekim	2,55	(48)	2,08	(42)	0,66	(48)	0,91	(48)
Kasım	2,33	(48)	1,83	(48)	0,85	(48)	1,35	(48)
Aralık	3,38	(48)	1,72	(48)	1,09	(48)	1,40	(48)
Ocak	2,74	(48)	2,80	(30)	1,23	(42)	1,90	(42)
Şubat	3,03	(48)	2,23	(48)	0,80	(48)	1,80	(42)
Mart	2,60	(48)	2,07	(48)	0,75	(48)	1,42	(48)

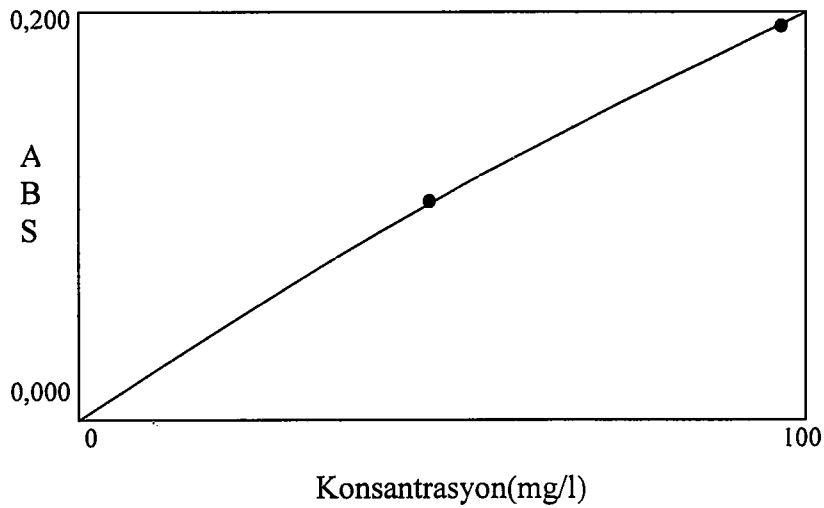
Bakırın organize sanayi bölgesinde en yüksek değeri Eylül, Aralık, Ocak ve Şubat aylarında, en düşük değeri de Haziran ve Temmuz aylarında gözlenmiştir. Tekkeköy bölgesinde bakır en yüksek değere Nisan ve Mayıs aylarında en düşük değere de Ağustos ayında ulaşmıştır. Şehir merkezinde bakırın miktarları diğer bölgelere oranla düşük gözlenmiş ve en yüksek bakır miktarı Mayıs ve Ocak aylarında, en düşük bakır miktarı da Ağustos ve Ekim aylarında bulunmuştur. Eski sanayi bölgesinde de bakırın en yüksek değeri Ocak ve Şubat aylarında gözlenirken en düşük bakır değeri de Temmuz ayında izlenmiştir.



Şekil 4.26. Bakır miktarının aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.26. Standart demir çözeltisi için okunan absorbans değerleri

Standart no	Konsantrasyon(mg/l)	Absorbans
1	0	-0,043
2	0	0,000
3	50	0,104
4	100	0,196

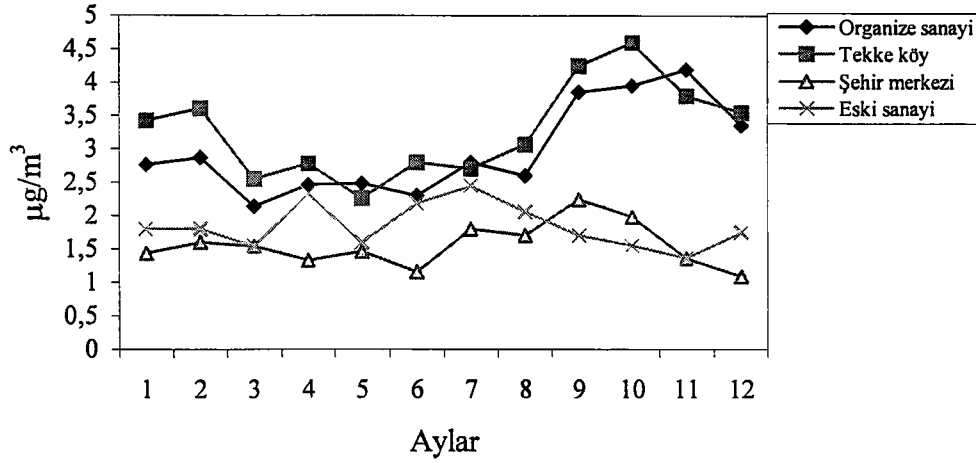


Şekil 4.27. Demirin kalibrasyon grafiği

Tablo 4.27. Samsun organize sanayi ve bazı komşu istasyonlarda yaklaşık 24 saatlik örnekleme süresinde Fe'in aylara göre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden ortalama dağılımı (parantez içindeki değerler saat cinsinden toplam örnekleme zamanını göstermektedir).

	Organize Sanayi		Tekkeköy		Şehir Merkezi		Eski Sanayi	
Nisan	2,76	(48)	3,42	(48)	1,43	(48)	1,80	(48)
Mayıs	2,87	(48)	3,61	(48)	1,60	(48)	1,80	(48)
Haziran	2,13	(48)	2,55	(48)	1,54	(48)	1,54	(48)
Temmuz	2,46	(42)	2,78	(48)	1,33	(48)	2,33	(48)
Ağustos	2,48	(48)	2,26	(48)	1,46	(48)	1,60	(48)
Eylül	2,3	(48)	2,80	(45)	1,15	(48)	2,18	(42)
Ekim	2,80	(48)	2,70	(42)	1,80	(48)	2,44	(48)
Kasım	2,60	(48)	3,07	(48)	1,70	(48)	2,06	(48)
Aralık	3,86	(48)	4,25	(48)	2,24	(48)	1,70	(48)
Ocak	3,95	(48)	4,60	(30)	1,98	(42)	1,55	(42)
Şubat	4,19	(48)	3,80	(48)	1,36	(48)	1,36	(42)
Mart	3,36	(48)	3,55	(48)	1,09	(48)	1,75	(48)

Organize sanayi bölgesinde demir en yüksek miktarına 4,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle Şubat ayında ulaşırken en düşük miktarına da 2,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle Haziran ayında ulaşmıştır. Tekkeköy bölgesinde en yüksek değer Şubat ayında en düşük değerde Ağustos ayında gözlenmiştir. Şehir merkezinde demiri en yüksek miktarı Aralık ayında elde edilirken en düşük değeri de Mart ayında elde edilmiştir. Eski sanayi bölgesinde ise demirin en yüksek değerine Temmuz ve Kasım aylarında ulaşırken en düşük değerleri de Ocak ve Şubat aylarında bulunmuştur.



Şekil 4.28. Demir miktarının aylara göre değişimi 1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim, 8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

AAS ile tayinleri yapılan bu ağır metallerin bölgelere göre toplam partiküllerdeki yüzde bileşimleri Tablo 4.28-31'de verilmiştir. Bu elementlerin yüzdelerinin aylara göre değişimleri de Şekil 4.29-32'de görülmektedir.

Tablo 4.28'den organize sanayi bölgesinde kurşunun yıllık ortalama yüzdesi 0,45, Tekkeköy bölgesinde 0,18, Şehir merkezinde 0,54, eski sanayi bölgesinde ise 0,53 olarak hesaplandı. Şehir merkezinde kurşun en yüksek yüzdeye Tekkeköy bölgesinde ise en düşük yüzdeye sahiptir.

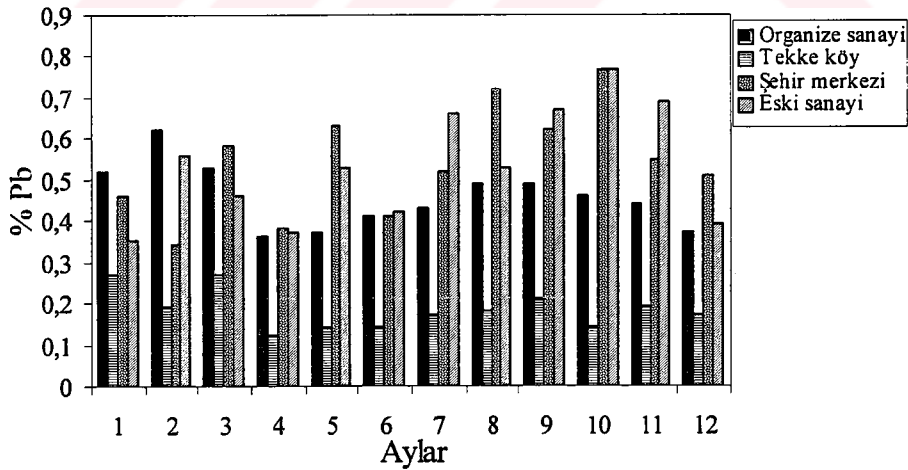
Tablo 4.29'dan çinkonun yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,53, Tekkeköy bölgesinde 0,49, Şehir merkezinde 0,26 ve eski sanayi bölgesinde de 0,41 olarak hesaplandı. 0,53 yüzde değeriyle organize sanayi bölgesinde çinko en yüksek yüzde değere ulaşmıştır.

Tablo 4.30'dan organize sanayi bölgesinde bakırın yıllık ortalama yüzdesi 0,42, Tekkeköy bölgesinde 0,43, Şehir merkezinde 0,16 ve eski sanayi bölgesinde ise 0,25 olarak hesaplandı. Tekkeköy bölgesinde bakır en yüksek yüzdeye sahip olduğu görülmektedir. Şehir merkezinde ise en düşük bakır yüzdesi elde edilmiştir.

Tablo 4.31'den demirin yıllık ortalama yüzdesi organize sanayi bölgesinde 0,52, Tekkeköy bölgesinde 0,60, Şehir merkezinde 0,28 ve eski sanayi bölgesinde de 0,37 olarak hesaplandı. Tekkeköy bölgesinde 0,60 yüzde değeriyle demir en yüksek yüzdeye ulaşmıştır.

Tablo 4.28. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Pb'nun % ortalama bileşimi

	Organize Sanayi % Pb	Tekkeköy % Pb	Şehir Merkezi % Pb	Eski Sanayi % Pb
Nisan	0,52	0,27	0,46	0,35
Mayıs	0,62	0,19	0,34	0,56
Haziran	0,53	0,27	0,58	0,46
Temmuz	0,36	0,12	0,38	0,37
Ağustos	0,37	0,14	0,63	0,53
Eylül	0,41	0,14	0,41	0,42
Ekim	0,43	0,17	0,52	0,66
Kasım	0,49	0,18	0,72	0,53
Aralık	0,49	0,21	0,62	0,67
Ocak	0,46	0,14	0,77	0,77
Şubat	0,44	0,19	0,55	0,69
Mart	0,37	0,17	0,51	0,39

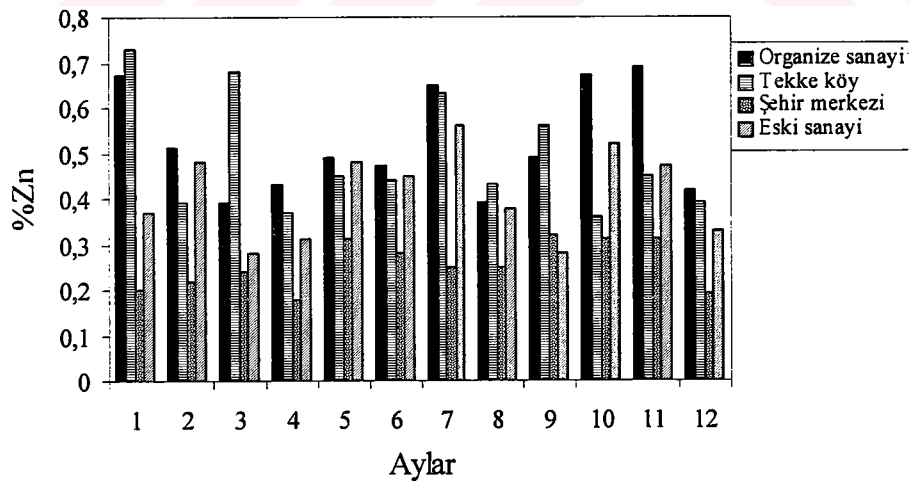


Şekil 4.29. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Pb'un ortalama değişimi

1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim,
8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.29. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Zn'nun % ortalama bileşimi

	Organize Sanayi % Zn	Tekkeköy % Zn	Şehir Merkezi % Zn	Eski Sanayi % Zn
Nisan	0,67	0,73	0,20	0,37
Mayıs	0,51	0,39	0,22	0,48
Haziran	0,39	0,68	0,24	0,28
Temmuz	0,43	0,37	0,18	0,31
Ağustos	0,49	0,45	0,31	0,48
Eylül	0,47	0,44	0,28	0,45
Ekim	0,65	0,63	0,25	0,56
Kasım	0,39	0,43	0,25	0,38
Aralık	0,49	0,56	0,32	0,28
Ocak	0,67	0,36	0,31	0,52
Şubat	0,69	0,45	0,31	0,47
Mart	0,42	0,39	0,19	0,33

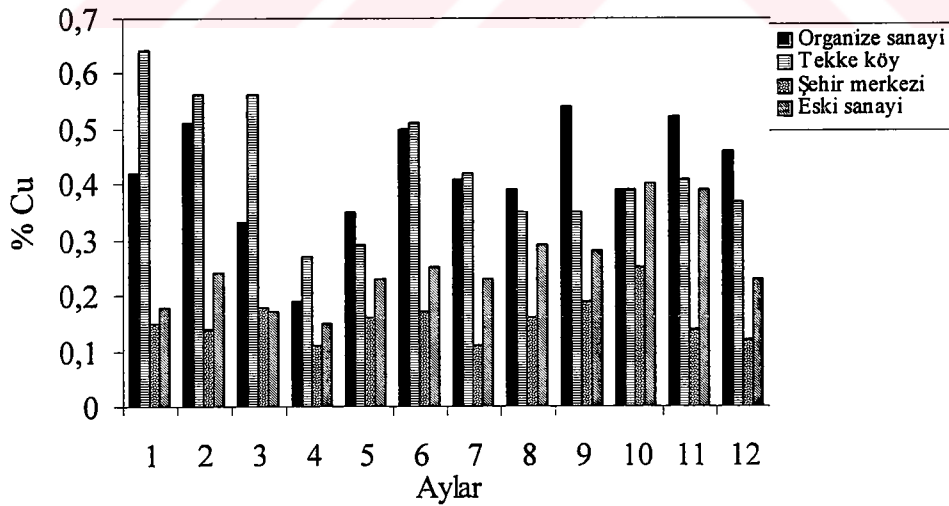


Şekil 4.30 aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Zn'nun ortalama değişimi

1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim,
8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.30. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Cu'ın % ortalama bileşimi

	Organize Sanayi % Cu	Tekkeköy % Cu	Şehir Merkezi % Cu	Eski Sanayi % Cu
Nisan	0,42	0,64	0,15	0,18
Mayıs	0,51	0,56	0,14	0,24
Haziran	0,33	0,56	0,18	0,17
Temmuz	0,19	0,27	0,11	0,15
Ağustos	0,35	0,29	0,16	0,23
Eylül	0,50	0,51	0,17	0,25
Ekim	0,41	0,42	0,11	0,23
Kasım	0,39	0,35	0,16	0,29
Aralık	0,54	0,35	0,19	0,28
Ocak	0,39	0,39	0,25	0,40
Şubat	0,52	0,41	0,14	0,39
Mart	0,46	0,37	0,12	0,23

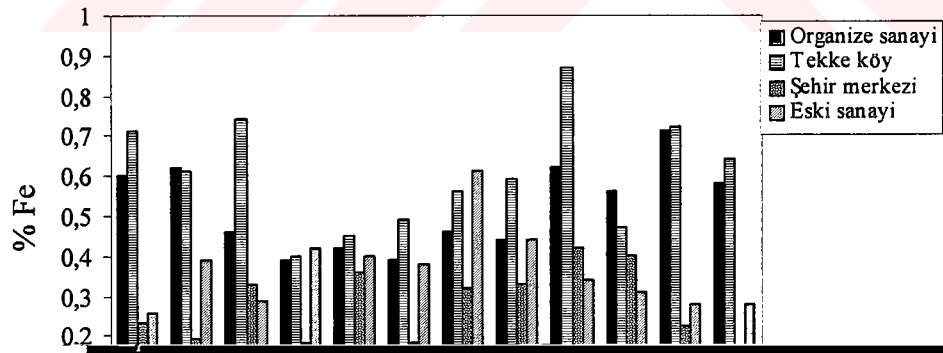


Şekil 4.31. aylara göre 4 farklı bölge partiküllerindeki % Cu'ın ortalama değişimi

1-Nisan, 2-Mayıs, 3-Haziran, 4-Temmuz, 5-Ağustos, 6-Eylül, 7-Ekim,
8-Kasım, 9-Aralık, 10-Ocak, 11-Şubat, 12-Mart

Tablo 4.31. Bölgelere ve aylara göre partiküllerdeki Fe'in % ortalama bileşimi

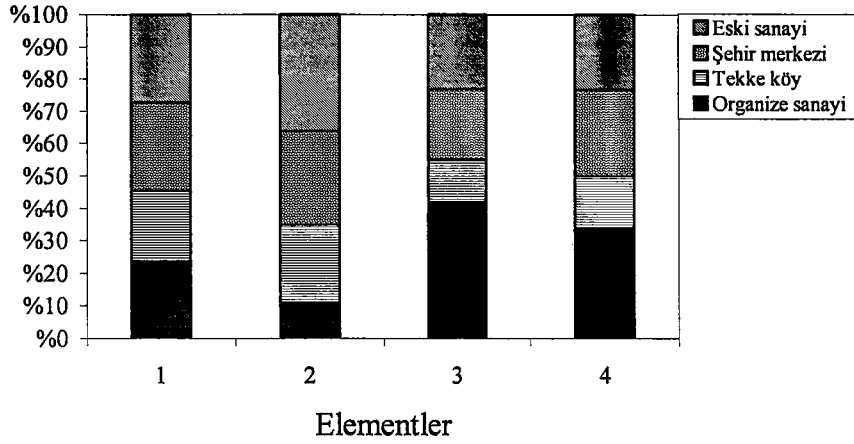
	Organize Sanayi % Fe	Tekkeköy % Fe	Şehir Merkezi % Fe	Eski Sanayi % Fe
Nisan	0,60	0,71	0,23	0,26
Mayıs	0,62	0,61	0,19	0,39
Haziran	0,46	0,74	0,33	0,29
Temmuz	0,39	0,40	0,18	0,42
Ağustos	0,42	0,45	0,36	0,40
Eylül	0,39	0,49	0,18	0,38
Ekim	0,46	0,56	0,32	0,61
Kasım	0,44	0,59	0,33	0,44
Aralık	0,62	0,87	0,42	0,34
Ocak	0,56	0,47	0,40	0,31
Şubat	0,71	0,72	0,22	0,28
Mart	0,58	0,64	0,17	0,28



AAS tayini yapılan ağır metallerin örnekleme bölgelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden Tablo 4.32’de ve bu bölgelerdeki elementlerin yüzde değişimleri Şekil 4.33’te verilmiştir. Organize sanayi bölgesinde elementlerin miktarları diğer bölgelere oranla genelde yüksek olduğu görülmektedir. Bu bölgede en yüksek değeri Zn göstermiştir. Tekkeköy bölgesinde Pb diğer bölgelere göre düşük olurken $3,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değeriyle Fe en yüksek değere ulaşmıştır. Şehir merkezi ve eski sanayi bölgelerinde Pb’nun yıllık ortalama miktarının Cu miktarı Şehir merkezinde en düşük Tekkeköy bölgesinde ise en yüksek değerde bulunmuştur.

Tablo 4.32.Örnekleme bölgelerinde ağır metallerin $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cinsinden yıllık ortalama konsantrasyonları

	Organize Sanayi	Tekkeköy	Şehir Merkezi	Eski Sanayi
Pb	2,56	0,96	2,76	2,62
Cu	2,39	2,19	0,86	1,25
Zn	2,98	2,60	1,43	2,08
Fe	2,96	3,25	1,52	1,80

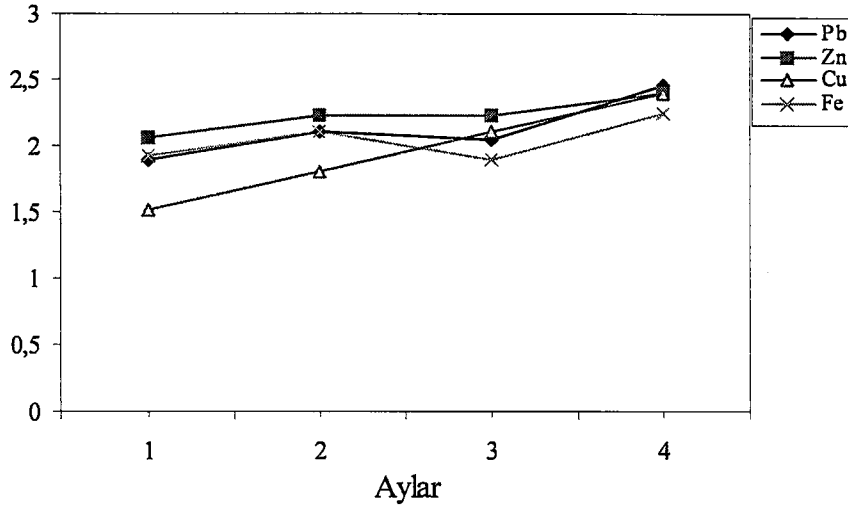


Şekil 4.33. Örneklem bölgelerine göre iyonların yıllık % dağılımları. 1-Pb, 2-Cu, 3-Zn, 4-Fe

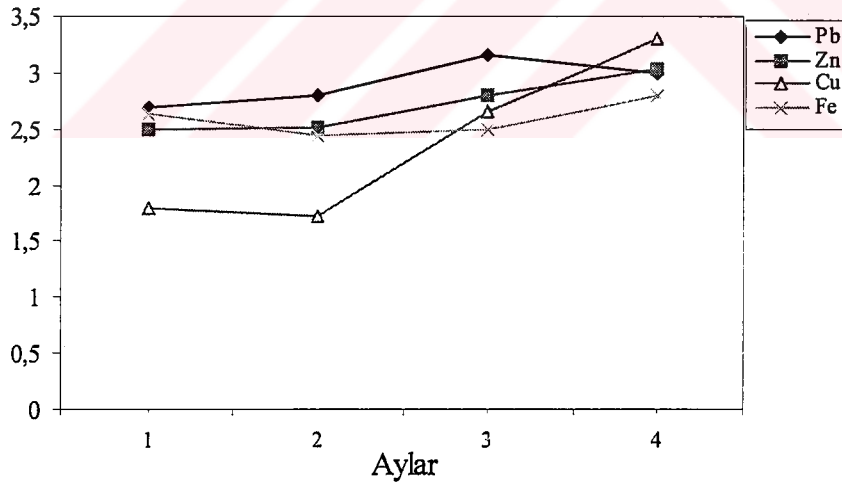
0,45 ve 3 μm gözenek aralığına sahip filtreler kullanılarak Haziran, Temmuz Ağustos ve Eylül aylarında yapılan örneklem sonucu miligram partiküldeki elementlerin μg miktarlarının partikül büyüklüğüne bağlı olarak dağılımları Tablo 4.33'te verilmiştir. Bu elementlerin miktarlarının aylara göre değişimi de Şekil 4. 34,35'te görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi özellikle kurşun miktarları μm 'den büyük çapa sahip partiküllerde daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.33. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak elementlerin dağılımı ($\mu\text{g}/\text{mg}$ partikül)

	Pb		Zn		Cu		Fe	
	< 3 μm	> 3 μm	< 3 μm	> 3 μm	< 3 μm	> 3 μm	< 3 μm	> 3 μm
Haziran	1,90	2,70	2,06	2,50	1,52	1,80	1,92	2,63
Temmuz	2,11	2,80	2,23	2,52	1,80	1,73	2,10	2,44
Ağustos	2,05	3,16	2,22	2,80	2,10	2,65	1,90	2,50
Eylül	2,46	3,00	2,40	3,03	2,40	3,30	2,24	2,80



Şekil 4 33. 3 µm'den küçük partiküllerdeki elementlerin miktarlarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)



Şekil 4 34. 3 µm'den büyük partiküllerdeki elementlerin miktarlarının aylara göre değişimi (µg/mg partikül) (1-Haziran, 2-Temmuz, 3-Ağustos, 4Eylül)

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Geliştirilen taşınabilir hava örnekleme sistemi vasıtasıyla değişik bölgelerden uzun süreli periyotlarla havadaki partiküller toplanarak kimyasal kirlilik konsantrasyonları iyon kromatografik ve atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analiz edildi.

Hava aerosol örnekleme ünitesinin laboratuarda dizayn edilebilecek şekilde basit ve maliyetinin ucuz olması önemlidir. Cihazın ağırlığının da akü ile birlikte yaklaşık 12 kg olması ve taşınabilmesi sistemin uzak bölgelerde de kullanımına izin vermektedir. Geliştirdiğimiz bu sistemin uzun süreli örneklemeye izin vermesi de bir avantajdır.

Hava partiküllerinde kimyasal kirliliğin iyon kromatografik olarak analizlerinde partiküllerin çözünürleştirilmesi işlemi sağlanmadan deiyonize su veya eluent çözeltisiyle partiküllerden çözünebilen iyonların ekstraksiyonu yapılarak tayinine gidilmiştir. Bu şekilde yapılan analiz sonuçlarının partiküllerdeki kimyasal kirliliğin bileşimini doğru olarak yansıtmamaktadır. Çalışmamızda kullandığımız eşzamanlı tayin yöntemi asidik ve bazik numunelerin enjeksiyonuna izin verdiğinden ilk defa olarak partikül maddeler asitle çözünürleştirilerek iyon kromatografik sisteme enjekte edilmiştir. Böylelikle bu çalışma vasıtasıyla partikül maddelerdeki kimyasal kirlilik seviyelerinin analizi yapılan iyonlar açısından, daha doğru bir tespitini yapmak mümkün olmuştur.

İyon kromatografik analizler sonuçlarına göre NO_2^- , NO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının havadaki konsantrasyonları genel olarak temmuz ağustos aylarında düşük kış aylarında ise daha yüksek değerlerde seyretmektedir. Bu durum dört bölge içinde geçerlidir. Özellikle bu iyonların tekkeköy ve yeni sanayi bölgesinde diğer bölgelere göre kısmen yüksek oluşu bu iyonların azot ve bakır fabrikaları veya bazı diğer sanayi kuruluşları gibi antropojenik kaynaklardan havaya yayıldığı söylenebilir.

Klorür, sodyum, potasyum ve bromür iyonların konsantrasyonlarının tüm bölgelerde yaz aylarında yüksek oluşu, bu iyonların deniz nehir veya barajlardan buharlaşma yoluyla havaya yayıldığını göstermektedir. Br^- iyonunun konsantrasyonunun özellikle eski sanayi ve şehir merkezinde yüksek oluşu bu iyonların kısmen yoğun trafiğin bulunduğu bu bölgelerdeki taşıtlardan da yayıldığını göstermektedir.

Toplam partikül, amonyum, nitrit, nitrat ve kurşunun hava partiküllerindeki yıllık ortalama miktarları Tablo 5.1'deki Dünya Sağlık Örgütü'nün salık verdiği değerlerin üzerinde seyretmektedir (WHO, 1999).

Tablo 5.1.Dünya Sağlık Örgütü'nün açıkladığı Hava Kalite değerleri

Kirletici	Yıllık ortalama (mg/m ³)	Günlük ortalama (mg/m ³)
Amonyum	2,00	1,36
Nitrit	0,15	0,10
Nitrat	0,25	0,15
Kurşun	0.002	0.006
Toplam partikül	0.15-0.25	0.15-0,20

Bakır ve demirin miktarlarının Tekkeköy, organize sanayi ve kısmen eski sanayide yüksek oluşu bu iyonların sanayi kuruluşlarından havaya geçtiğini göstermektedir.

Kurşun iyonunun yıllık ortalama miktarının özellikle şehir merkezinde ve eski sanayide yüksek oluşu bu iyonun kaynağının trafikte seyreden veya çalışan taşıtlar olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Çinko iyonunun şehir merkezinde düşük diğer bölgelerde yüksek oluşu yine bu iyonun havaya orta ve büyük ölçekli sanayi kuruluşlarından geçtiğini gösterebilir.

Sonuç olarak dört farklı bölgede bulunan toplam hava aerosol miktarının yıllık geometrik ortalama değerleri Dünya Sağlık Örgütü'nün salık verdiği değerin oldukça üzerindedir.

Hava aerosol numunelerinde tek yüklü yaygın anyon ve katyonların eşzamanlı olarak analizleri, iyon kromatografide iyon seçici elektrotların detektör olarak kullanılmasıyla daha doğru olarak ve kolayca başarıyla yapılabilir.

Ülkemizin değişik bölgelerindeki hava aerosol numunelerinde anyon ve katyonların analizlerine ihtiyaç vardır.

İyon kromatografik olarak anyon ve katyonların hava numunelerinde analizleri ülkemizde ilk defa gerçekleştirildiğinden bu çalışmada elde edilen sonuçlar sonraki çalışmalara referans niteliği taşımaktadır.

Yaygın tek yüklü anyonların ve katyonların ve metallerin birlikte analizi ile hava aerosol kirlilik düzeyleri ve kaynakları hakkında daha elverişli fikirler elde edilebilir.



REFERANSLAR

- ALEGRET, S., ALONSO, J. AND MARTINEZ-FABREGAS, E., 1989, All Solid-State Contact Flow-Through Membrane Electrodes, *Analyst*, 114, 1443
- ANDERSON, J.R., AGGET, F.J., BUSECK, P.R., GERMANI, M.S. AND SHATTUCK, T., 1988, Chemistry of Individual Aerosol Particles From Chandler, Arizona, An Arid Urban Environment, *Envir. Sci. Technol.*, 22, 811-818
- ANGELIKA, G.H., SCHUSTER, R., 1996, HPLC For Food Analysis, Germany
- ANLAUF, K.G., WIEBE, H.A., FELLIN, P., 1986, Characterization of Several Integrative Sampling Methods for Nitric Acid, Sulphur Dioxide and Atmospheric Particles., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 715-23
- APPEL, B.R., TOKIWA, Y., AIK, M., 1981, Sampling of Nitrates. *Atmos. Environ.*, 15, 283-9
- APPEL, B.R., TOKIWA, Y., KOTHNY, E.L., 1983, Sampling Of Carbonaceous Particles in the Atmosphere. *Atmos. Environ.*, 17, 1787-96
- APPEL, B.R., WALL, S.M., TOKIWA, Y., HAIK, M., 1972, Interference Effects in Sampling Particulate Nitrate in Ambient Air., *Atmos. Environ.*, 13, 319-25
- ARGESE, E., SCALET, B., LAVAGNINI, I., RIGO, A., 1986, Simultaneous Collection of Sulphur Dioxide and Sulphate by a Selective Sampler and Their Analysis at Background Levels., *Analyst (London)*, 111, 543-5
- ASTM, 1978, Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Adsorption Method). ASTM D 3686-78. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 26
- ASTM, 1978, Separation and Collection of Particulate and Gaseous Fluorides in Atmosphere (Sodium Bicarbonate-Coated Glass Tube and Particulate Filter Method). *Annual Book of ASTM Standards*, Part 26
- ASTM, 1978, Standard Practice for Analysis of Organic Compounds Vapors Collected by the Activated Charcoal Adsorption Method. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 26, ASTM D 3687-78

- BALMAT, J.L., MEADOWS, G.W., 1985,** Monitoring Of Formadehide In Air., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46, 578-84
- BAUDO, R., 1982,** The Chemical Analysis of Particulate Matter., *Trends Analyt. Chem.* 1, 393-7
- BAVEJA, A.K., CHAUDE, A., GUPTA, V.K., 1984,** Extractive Spectrophotometric Method For the Determination of Atmospheric Nitrogen Diokside, *Atoms. Environ.*, 18, 989-93
- BAYKUT, F., 1981,** Anorganik Kimya Uygulaması, 5. Baskı, *Fatih Yayınevi*, Istanbul
- BERGSHOEFF, G., LANTING, R.W., HAM, J.V., PROP, J.M., REIJNEDERS, H.F., 1984,** Spectrophotometric Determination of Ozone in Air With Indigo Disulfonate., *Analyst(London)*, 109, 1165-9
- BRAMAN, R.S., SHELLEY, T.J., McCLENNY, W.A., 1982,** Tungstic Acid For Preconcentration and Determination of Gaseous and Particulate Ammonia and Nitric Acid in Ambient Air., *Analyt. Chem.*, 54, 358-64
- BOURBON, M.P., ALARY, J., ESCALASSAN, J., LEPERT, J.C., 1977,** Dosage du NO Atmospherique par Captage Sur Support Sec. *Atoms. Environ.*, 11, 485-8
- BOWERMASTER, J., SHAW, R.W., 1981, Jr,** A Source of Gasaous HNO₃ and its Transmission Efficiency Through Various Materials., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 31, 787-8
- BUTCHER, S.S., RUFF, R.E., 1971,** The Effect of Inlet Residence Time on The Analysis of Atmoapheric Nitrogen Oksides and Ozone, *Analyt. Chem.*, 43, 1890-1892
- BUTTINI, P., Di PALO, V., POSSANZINI, M., 1987,** Coupling of Denuder and Ion Chromatographic Techniques For Nitrogen Diokside Trace Level Determination in Air., *Sci. Total Environ.*, 61, 59-72
- CORMIS, L., CANTUEL, J., 1977,** Etude Comparative de Deux Methodes Dynamiques de Prelevement atmospherique en Matiere de Pollotion Fluoree., *Pollut. Atmos.*, 19, 377-80
- CRITTENDED, P.P., READ, D.J., 1976,** PVC Sample Line Interference With Daily Sulphur Dioxide Measurement., *Atoms. Environ.*, 10, 897-8
- DAGGETT, D.L., STOCK, T.H., 1985,** An Investigation Into The Storage Stability Of Environmental Formaldehyde Samples., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46, 497-504

- DAMS, R., RAHN, K.A., WINCHESTER, 1972, *Environ. Sci. Technol.*, 6, 441**
- DAMS, R., 1992, Nuclear Activation Techniques For The Determination of Trace Elements in Atmospheric Aerosols, Particulates and Sludge Samples, *Pure Appl. Chem.*, 64, 991-1014**
- DAMS, R., RAHN, K. A., WINCHESTER, J.W., 1972, Evaluation of Filter Materials and Impaction Surfaces for Nondestructive Neutron Activation Analysis of Aerosols., *Environ. Sci. Technol.*, 6, 441-8**
- DAVIES, C.N., 1983, Filtrasyon of Aerosols., *J. Aerosol Sci.*, 14, 147-61**
- De SANTIS, F., Di PALO, V., PERRINO, C., 1986, Accurate Determination of Inorganic Ions in Water-Soluble Particulate Matter by Coupling High Efficiency Diffusion and Filtration Techniques., *J. Aerosol Sci.*, 17, 582**
- De SANTIS, F., LIBERTI, A., ROTATORI, M., 1985, Determination of Hydrochloric Acid in Air by Sampling With High-Efficiency Diffusion Tubes. *Acqua Aria*,6,529-34**
- DOLSKE, D.A., SCHNEIDER, J., SIEVERING, H., 1984, Trace Element Pass-Through for Cellulose Filters When Used for Aerosol Collection ., *Atoms. Environ.*,18,2557-8**
- DUNWOODY, C.L.,1986, Rapid Nitrate Loss From PM₁₀ Filters., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 817-18**
- DURHAM, J.L., WILSON, W.E., BAILY, E.B., 1978, Aplication of an SO₂-Denuder for Continuous Measurement of Sulphur in Submicrometer Aerosol., *Atmos. Environ.*, 12, 883-6**
- EATOUGH, D.J., WHITE, V.F., HANSEN, L.D., EATUOGH, N.L., CHENEY, J.L., 1987, Identification of Gas-Phase Dimethyl Sulfate and Monoethyl Sulfate in the Los Angeles Atmosphere., *Environ. Sci. Technol.*, 20, 867-72**
- FARWELL, S.O., CHATHAM, W.H., BARINAGA, C.J.,1987, Performance Charecterization and optimization of the AgNO₃-Filter/FMA Flourimetric Method for Atmospheric H₂S Measurements., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 37, 1052-9**
- FERM, M., 1979, Method for Determination of Atmospheric Ammonia., *Atmos. Environ.*, 13, 1385-93**
- FERM, M., SJODIN, A., 1985, A Sodium Carbonate Coated Denuder for the Determination of Nitrous Acid in the Atmosphere., *Atmos. Environ.*, 19, 979-83**

- FERRER, N., PEREZ, J.J., 1986, *Inter J. Environ. Anal. Chem.*, 27, 273**
- FISHER, R.P., MARKS, M.D., JETT, S.W., 1987, Measurements Methods For Chlorine Dioxide Emissions From Bleach Plants, *TAPPI J.*, 70, 97-102**
- FORREST, J., SPANDAU, P.J., TANNER, R.L., NEWMAN; L., 1982, Determination of Atmospheric Nitrate and Nitric Acid Employing a Diffusion Denuder With a Filter Pack., *Atmos. Environ.*, 16, 1473-85**
- FORREST, J., TANNER, R.L., SPANDAU, D., OTTOVIO, T.D., NEWMAN, L., 1980, Determination of Total Inorganic Nitrate Utilizing Collektion Of Nitric Acid on NaCl-Impregnated Filters., *Atoms. Environ.*, 14, 137-44**
- FRAUST, C.L., 1975, The Use of Activated Carbon For Sampling Industrial Environments., *Am. Indust. Hyg. Assoc. J.*, 36, 278**
- FUNG, K.K., WRIGHT, B.J., Monitoring of Benzene in Ambient Air With Organic Vapor Badges., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 819-21**
- GABAY, J., DAVIDSON, M., DONAGI, A.E., 1976, Spectrophotometric Determination of Free Chlorine in Air., *Analyst* (London), 101, 128**
- GALASYN, J.F., HORNING, J.F., SODERBERG, R.H., 1984, The Loss of PAH From Quartz Fiber High Volume Filters., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 34, 57-9**
- GROSJEAN, D., 1982, Quantitative Collection Of Total Inorganic Atmospheric Nitrate on Nylon Filters., *Analyt. Letters*, 15, 785-96**
- GROSJEAN, D., 1983, Distrubution of Atmospheric Nitrogenous Pollutants at a Los Angeles Smog Receptor Site, *Envir. Sci. Technol.*, 17, 13-19**
- GÜCİN, F., BALTEPE, Ş., 1989, Ağır Metal Akümülatörü Olarak Şapkalı Mantarlar, *Doğa*, 2, 584-594**
- GÜNDÜZ, T., 1994. Çevre Sorunları, *A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları*, Ankara**
- GÜNDÜZ, T., 1993. Instrumental Analiz, *A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları*, Ankara**
- HARA, H., KURITA, M., OKITA, T., 1982, Ammonia Denuder For Field Sampling of Sulphuric Acid Particles., *Atmos. Environ.*, 16, 1565-6**
- HARRISON, R.M., McCARTNEY, H.A., 1979, Some Measurements of Ambient Air Pollution Arising From the Manufacture of Nitric Acid and Ammonium Nitrate Fertilizer., *Atoms. Environ.*, 13, 1105-20**

- HECK, W.W., BRANDT, C.S., 1977**, Effects on Vegetation, in Air Pollution, 3rd ed, Vol. III (A.C. Stern ed.), pp. 157-229, *Academic Press*, New York
- HERNANDEZ, E., MARTIN, F., VALERO, F., 1992**, Statistical Forecast Models For Daily Air Particulate Iron and Lead Concentrations For Madrid, Spain, *Atmospheric Environment*, 26B, 107-116
- HEWITT, C.N., 1991**, Instrumental Analysis of Pollutants, *Elsevier Applied Science*, London
- HILEMAN, B., 1982**, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 495A-499A
- HILL, R.H.Jr, McCAMMON, C.S., SAALWAECHTER, A.T., TEASS, A.W., WOODFIN, W.J., 1979**, Gas-Chromatographic Determination of Vinyl Chloride in Air Samples Collected on Charcoal., *Analyt. Chem.*, 48, 1395-7
- HINDAWI, I.J., 1970**, Air Pollution Injury to Vegetation, AP-71, *United States Department of Health, Education, and Welfare*, Raleigh, N.C.
- HITCHCOCK, D.R., SPILLER, L.L., WILSON, W.E., 1980**, Sulfuric Acid Aerosols and HCl Release in Coastal Atmospheres: Evidence of Rapid Formation of Sulfuric Acid Particulates., *Atmos. Environ.*, 14, 165-82
- HUEBERT, B.J., LAZARUS, A.L., 1979**, Tropospheric Measurements of Nitric Acid Vapor and Particulate Nitrate. In Nitrogenous Air Pollutants, ed. D. Grosjean. *Ann Arbor Science Publishers Ann Arbor*,
- INFANTE, R., ACOSTA, I.L., 1991**, Size Distribution of Trace Metals in Ponce Puerto Rico Air Particulate Matter, *Atmospheric Environment*, 25B, 121-131
- INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION, 1981**, Report of ad Hoc Working Groups to Technical Committee 146-Air Quality, Recommendations on Size Definition For Particle Sampling, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 42, A64
- ISILDAK, I., ASAN, A., ANDAC, M., 1999**, Spectrophotometric Determination of Copper (II) at Low $\mu\text{g/L}$ Levels Using Cation-Exchange Microcolumn in Flow-Injection, *Talanta*, 48, 219-224
- HUYGEN, C., 1962**, The Sampling of Sulphur Dioxide in Air With Impregnated Filter Paper., *Analyt. Chim. Acta*, 28, 349-60
- JOACHIM, W., 1990**, *Handbook of Ion Chromatography*, 1-5
- KAMIURA, T., TANAKA, M., 1979**, *Anal. Chim. Acta*, 110, 117

- KAMIURA, T., MORI, Y., TANAKA, M., 1983, *Anal. Chim. Acta*, 154, 319
- KELLER, T., 1978, *Environ. Pollut.*, 16, 243-247
- KRSTULOVIC, A.M., BROWN, P.R., 1982, Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography, *Printed in the United States of America*, 49
- KUMAR, S. And CHOCK, D.P., 1984, An Update on Oxidant Trend in the South Coast Air Basin of California., *Atmospheric Environment*, 18, 2131-34
- LAMB, S.I., PETROWSKI, C., KAPLAN, I.R., SIMONEIT, B.R.T., 1980, Organic Compounds in Urban Atmospheres: A Review of Distribution, Collection and Analysis., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 30, 1098-115
- LAVITT, 1972, Response of Plants to Environmental Stresses, *Academic Press, New York*
- LAZRUS, A.L., GRANDRUD, B.W., WOODARD, R.N., SEDLACEK, W.A., 1976, Direct Measurement of Stratospheric Chlorine and Bromine., *J. Geophys. Res.*, 81, 1067-70
- LEAHY, D.F., PHILLIPS, M.F., GARBER, R.W., TANNER, R.L., 1980, Filter Material for Sampling of Ambient Aerosols., *Analyt. Chem.*, 52, 1779-80
- LEE, S.D., MUDD, J.B., 1979, Assessing Toxic Effects of Environmental Pollutants, *Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich*
- LEWIN, E., ZACHAU-CHRISTIANSEN, B., 1977, Technical Note: Efficiency of 0.5N KOH Impregnated Filters For SO₂-Collection., *Atoms. Environ.*, 11, 861-2
- LIBERTI, A., ALLEGRINI, I., FEBO, A., POSSANZINI, M., 1985, Atmospheric Acidity: Analytical Problems Related to its Determination., In *Environmental Inorganic Chemistry*, ed. K.J. Irgalich and Martell. *Deerfield Beach, Fla*, pp. 419-30
- LINGVIST, F., 1985, Determination of Nitric Acid in Ambient Air by Gas Chromatography//Photoionization Detection After Collection in a Denuder., *J. Air Pollut. Control Assos.*, 35, 19-23
- LIU, B.Y.A., LEE, K.W., 1976, Efficiency of Membrane and Nucleopore Filters for Submicrometer Aerosols., *Environ. Sci. Technol.*, 10, 345,50
- LIU, B.Y.H., PUI, D.Y.H., KAPADIA, A., 1979, Electrical Aerosol Analyzer, in *Aerosol Measurement*, *Univ. Presses of Florida, Gainesville, Fla.*, p. 341-384
- LODGE Jr, J.P., 1989, Methods of Air Sampling and Analysis, 3rd ed, ISC, *Lewis Publ.*
- MEANHOUT, W., ZOLLER, W.H., *J. Radional. Chem.*, 37, 637

- MARGESON, J.H., KNOLL, J.E., MIDGETT, M.R., FERGUSON; B.B., SCHWORER, P.J., 1985, A Manual Method For Measurement Of Reduct Sulphur Compounds. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 35, 1280-5
- McMURRY, P.H., STOLZENBURG, M.R., 1987, Mass Accommodation Coefficients From Penetration Measurements in Liminar Tube Flow., *Atmos. Environ.*, 21, 1231-4
- MARGESON, J.H., SUGGS, J.C., CONSTANT, P.C.Jr, SHARP, M.C., SCHEIL, G.W., 1978, Collaborative Testing of Manual Sodium Arsenite Method For Measurement of Nitrogen Diokxide in ambient air, *Environ. Sci. Tschmol.*, 2, 294-7
- MORITA, H., MITSUHASHI, T., SAKURAI, H., SHIMOMURA, S., 1983, Absorption of Mercury by Solutions Containing Oxidants, *Analyt. Chim. Acta*, 153, 351-5
- MULAWA, P.A., CADLE, S.H., 1985, A Comparison of Nitric Acid and Particulate Nitrate Measurements by the Penetration and Difference Methods., *Atmos. Environ.*, 19, 1317-24
- MULIK, J., FUERST, R., GUYER, M., MEEKER, J., SAWICKI, E., 1974, Development and Optimization of Twenty-Four Hour Manual Methods For the Collection and Colorimetric Analysis of Atmospheric NO₂, *Analyt. Chem.*, 3, 333-48
- MULIK, J.D., ESTES, E., SAWICKI, E., WITTGENSTEIN, E., 1978, Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Vol. 1, *Ann Arbor Sci. Publ., An Arbor, MI*, 41
- MURANO, K., MIZUOCHI, M., UNO, I., FUKUYAMA, T., WAKAMATSU, S., 1983, *Bunseki Kagaku*, 32, 620
- MURPHY, C.H., 1984, Handbook of Particle sampling and Analysis Methods, *Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL*
- MÜEZZİNOĞLU, A., 1987, Hava Kirliliğinin Kontrolünün Esasları, *Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları*, İzmir.
- NAIKWADI, K.P., CHARBONNEAU, G.M., KARASEK, F.W., 1987, Separation and Identification of Organic Compounds in Air Particulate Extracts by High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography Mass Spectrometry, *J. Of Chromatography*, 398, 227-237

- NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1979, Airborne Particles, *Univ. Parc. Press*, Baltimore
- OKITA, T., MORIMOTA, S., IZAWA, M., 1976, Measurement of Gaseous and Particulate Nitrates In the Atmosphere., *Atoms. Environ.*, 10, 1085-9
- OLUYEMI, E.A., ASOBIOJO, A.F., TOUSSAINT, C.J.N., 1994, Elemental Concentrations and Source Identification of Air Particulate Matter at a Nigerian Site: A Preliminary Study, *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 179(2), 187-194
- ORSINI, C.Q., TABACNIKS, M.H., ARTOXO, P., ANDRADE, M.F. AND KERR, A.S., 1986, Characteristics of Fire and Coarse Particles of Natural and Urban Aerosols Brazil, *Atmospheric Environment*. 20, 2259-70
- ÖZDEN, S., 1988, Atomik Spektroskopi, *K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Trabzon
- PAUL, K.R., GUPTA, V.K., 1983, Oxaldihydroxamic Acid as a New Reagent For the Fixation of Atmospheric Sulphur Diokside, *Atoms. Environ.*, 11, 1773-7
- PELLIZZARI, E.D., GUTKNECHT, W.F., COOPER, S., HARDISON, D., 1984, Evaluation of Sampling Methods for Gaseous Atmospheric Samples., EPA-600/3-84-062. *Environmental Protection Agency*, USA, 1984.
- PIMMINGER, M., PUXBAUM, H., KOSSINA, I., WEBER, M., FRES, Z., 1985, *Anal. Chem.*, 320, 445
- PIERSON, W.R., BRACHAZEK, W.W., TRUEX, T.J., BUTLER, J.W., 1980, Artifact Formation of Sulfate, Nitrate, and Hydrogen Ion on Back-up Filters., Allegheny Mountain Experiment., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 30, 30-34
- PURNELL, C.J., WALKER, R.F., 1985, Methods For The Determination of Atmospheric Organics Isocyanates: A Review., *Analyst* (London), 110, 893-905
- RAHMALAN, A., ZAHARI ABDULLAH, M., MARSIN SANAGI, M., RASHID, M., 1996, Determination of Heavy Metals in Air Particulate Matter by Ion Chromatography, *J. Of Chromatography*, 739, 233-239
- RONALD, C., HENRY and GEORGE, M., HIDY, 1982, Multivariate Analysis of Particulate Sulfate and Other Air Quality Variables by Principal Components II.

- Salt Lake City, Utah and St. Louis missauri, *Atmospheric Environment*, 16, 929-943
- SCHAETER, J., BURMICZ, J., PALLADINO, D., 1989, *Am. Lab.*, February, 70**
- SECHENKEL, A., BRODER, B., 1982, Interference of Same Trace Gases With Ozone Measurements By KI Method., *Atoms. Environ.*, 16, 2187-90**
- SEINFELD, J.H., 1986, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, *John Wiley*, New York**
- SELVAPATHY, P., RAMAKRISHNA, T.V., BALASUBRAMANIAN, N., PITCHAI, R., 1987, Extraction-Spectrophotometric Determination of Sulphur Dioxide. *Analyst*.(London), 112, 1139-41**
- SEVGICAN, F., 1977, Inorganik Elementler ve Metabolizması, *E. Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları*:270, Izmir**
- SHAW, R.W., STEVENS, R.K., BOWERMASTER, J., TESCH, J.W., TEW, E., 1982, Measurements of Atmospheric Nitrate and Nitric acid: The Denuder Difference Experiment., *Atoms. Environ.*, 16, 845-53**
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., 1982, *Fundamental of Analytical Chemistry*, 674**
- SMITH, J.L., 1976, Trace Elements in Human Health and Disease, *Academic Press*, New York**
- SMITH, J.P., GROSJEAN, D., PITTS, J.N.Jr, 1986, Observation of Significant Losses of Particulate Nitrate and Ammonium From High Volume Glass Fiber Filter Samples Stored at Room Temperature., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 28, 930-3**
- SMITH, J.R., 1979, Estimating Overall Sample Train Efficiency, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 29, 969-70**
- SMITH, W. H., 1981, Air Pollution and Forests, *Springer-Verlag*, Berlin and New York**
- SMITH, W.H., 1974, *Environ. Pollut.*, 6, 111-119**
- SPARROW, S.D., MASIAK, D.T., 1987, Errors in Analysis for Ammonium and Nitrate Caused by Contamination From Filter Papers., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 107-10**
- SPICER, C.W., HOWES, J.E., BISHOP, T.A., ARNOLD, L.H., 1982, Nitric Acid Measurement Methods: an Intercomparison., *Atoms. Environ.*, 16, 1487-500**
- SPICER, C.W., SCHUMACHER, P.M., 1979, Particulate Nitrate: Laboratory and Field Studies of Major Sampling Interferences., *Atmos. Environ.*, 13, 543-52**

- SPUNY, K.R., 1986**, Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles, *Ellis Horwood*, Chichester, U.K.
- STERN, A.C., BOUBEL, R.W., TURNER, D.B., FOX, D.L., 1993**, Fundamentals Of Air Pollution, Second Edition, *Academic Press, Inc.*
- STØEWSAND, G.S., MORSE, R.A., BALHE, C.A., 1987**, Deposition of Cadmium in Tissues of Coturnix Quail Fed Honey Boes, *Bul. Environ. Contam. Toxicol*, 38, 783-788
- TANAKA, S., YOSHIMORI, T., HASHIMOTO, Y., 1983**, *Bunseki Kagaku*, 32, 735
- TANNER, R.L., CEDERWALL, R., GARBER, R., 1977**, Separation and Analysis of Aerosol Sulfate Species at Ambient Concentrations., *Atmos. Environ.*, 11, 955-66
- TECHNISCHE ANLEITUNG der REINHAULTG der LUFT (TA-Luft), 1974**, *Federal Republic Germany*
- THOROGOOD, G., RAPSOMANIKIS, S., HARRISON, R.M., 1986**, Evaluation of a Method For Measurement of Particulate Chloride and Gaseous Hydrogene Chloride in the Atmosphere., *Contact. Report, University of Essex*, August
- TRESHOW, M., 1970**, Environment and Plant Response, *McGraw-Hill*, New York
- VAN DEN BERGE, L.P., DEVREESE, A., VANHOORNE, M., 1985**, A Simplified Method For Determination of Hydrogen Sulfide in the Work Environment. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46, 693-5
- VAN Den HOED, N., VAN ASSELEN, O.L.J., VAN DONGEN, J.P.C.M., 1987**, Replicate side-by-side Field Comparison of 3M Diffusive Samplers For Styrene. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 48, 252-6
- VINCENT, R., LIMASSET, J.C., CICOLELLA, A., HECHT, G., GERBER, J.M., 1985**, Simultaneous Determination of Hydrogene Sulfide and Carbon Disulfide in Working Atmospheres., *Analysis*, 13, 415-19
- WALSH, P.R., DUCE, R.A., FASCHING, J.L., 1977**, Impregnated Filter Sampling System For Collection of Vololite Arsenic in the Atmosphere., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 163-6
- WATHNE, B.M., 1983**, Measurements of Benzene, Toluene and Xylenes in Urban Air., *Atmos. Environ.*, 17, 1713-22

- WEST, P.W., GAEKE, G.C., 1956**, Fixation of Sulphur Dioxide as Disulphitomercurate(II) and Subsequent Colorimetric Estimation, *Analyt. Chem.* 28, 1816-19
- WHITBY, K.T., WILLEKE, K., 1979**, Single Particle Optical Particle Counters, in *Aerosol Measurement Univ. Presses of Florida, Gainesville, Fla.*, p. 241-284
- WHO, 1974**, Air Utility Guidelines For Europe, *Regional Office For Europe series*, No 24, Copenhagen
- WHO, 1987**, Air Utility Guidelines For Europe, *Regional Office For Europe series*, No 23, Copenhagen
- WHO, 1999**, Air Quality Standards, For Europe, *Regional Office For Europe series*, No 27, Copenhagen
- WILLIE, E., STEPHEN, A., 1984**, Liquid Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts, *Anal. Chem.*, 56, 225-232
- WITZ, S., 1985**, Effect of Environmental Factors on Filter Alkalinity and Artifact Formation., *Environ. Sci. Technol.*, 19, 831-5
- WITZ, S., WENDT, J.G., 1981**, Artifact Sulfate and Nitrate Formation at Two Sites in the South Coast Air Basin., *Environ. Sci. Technol.*, 15, 79-83
- YILDIZ, A., GENÇ, Ö., 1993**, Instrumental Analiz, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara
- YOU, F., BIDDLEMAN, T.F.**, Influence of Volatility on the Collection Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors With Polyurethane Foam., *Environ. Sci. Technol.*, 18, 330-3

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Erzurum'da yaptı. 1989 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager olarak mezun oldu. 1993 yılında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. 1994 yılında askerlik görevini yaptı. Halen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Yabancı dili İngilizce'dir.

Evli ve üç çocuk babasıdır.